# Доповідь по захисту дисертації

1. Вступ
   * + - (1) Представляю Вашій увазі дисертацію на здобуття наукового ступеня кандидата фіз.-мат наук на тему «Вплив олова на формування нанокристалів кремнію плівкових сплавах кремній-олово та гетеро структурах кремній олово». Робота виконувалась під керівництвом доктора фіз.-мат наук Неймаша Володимира Борисовича.
       - (2) Дисертація має класичну структуру і складається із вступу і 5-ти розділів, а саме: літературного огляду, опису методик експерименту і трьох розділів з результатами досліджень.

* (3) Актуальність теми дисертації зумовлено перспективністю плівкового нанокристалічного кремнію для наступного покоління сонячних елементів на квантових точках. Це зв’язано з тим, що нанокристалічний кремній поглинає світло по квазі-прямозонному механізму, тому достатньо плівки товщиною 1 мікрон що б повністю поглинути світло. Більше того, ширина забороненої зони для нанокристалічного кремнію залежить від розмірів нанокристалів в діапазоні розмірів від 1 до 10 нм. Це дає принципову можливість реалізувати багатошарові сонячні елементи, теретична межа ефективності яких 87%.
* Однак, сучасні технології виробництва не дозволяють достатньо точно керувати розмірами нанокристалів в цьому діапазоні розмірів.
* (4) Одним із способів вирішення цієї проблеми може бути виготовлення нанокристалічного кремнію з використанням індукованої металом кристалізації аморфного кремнію. Причому, саме олово викликає інтерес.
* Ізовалентна домішка олова не впливає на електричні властивості кремнію. Також існують данні про зниження на кілька сотень градусів температури кристалізації аморфного кремнію при легуванні його оловом.
* Тому метою роботи було експериментально встановити механізм впливу олова на термічну кристалізацію аморфного кремнію у плівкових сплавах кремній-олово і шаруватих структурах a-Si/Sn та оцінити можливості його використання для управління розмірами нанокристалів.
* Для досягнення мети роботи поставлено наступні **завдання**:
  + - * + Дослідити вплив легування оловом на термічну кристалізацію а-Si
        + Дослідити механізм формування нанокристалів в шаруватих структурах Si/Sn/Si
        + Дослідити вплив лазерного світла на формування нанокристалів кремнію в плівкових структурах Si/Sn та Si/Sn/Si
      * Кожній із задач присвячено розділ дисертації

1. Експеримент
   * + (5) Об’єктом дослідження були плівкові сплави та шаруваті структури кремній-олово. Зразки виготовлялись шляхом термічного випаровування і осадження з газової фази порошків кремнію і олова або їх суміші.
     + Зразки піддавались термообробкам при температурах до 400 градусів або впливу імпульсного чи неперервного лазара. Характеристика лазерів приведена на слайді
     + (6) Аналіз фазового стану і температури плівок оцінювались по спектрах комбінаційного розсіяння світла. Спектр КРС для досліджуваних структур дозволяє оцінити кристалічну і аморфну складову кремнію по відповідних смугах спектра. Тут широка смуга спектру в області 480 обернених сантиметрів виникає за рахунок аморфного кремнію, а вузька, в області від 500 до 520 – за рахунок нанокристалічного. По відношенню інтенсивностей цих смуг можна оцінити частку кристалічної фази, а по положенню кристалічного піка – середні розміри нанокристалів.
     + Аналіз вмісту та просторового розподілу домішок визначався методом Оже-спектроскопії при іонному травленні та Рентгенівського флуоресцентного аналізу. На слайді показано типовий розподіл домішок по товщині плівкового сплаву за результатами ОЖЕ аналізу. Олово розподілено відносно однорідно по товщині досліджуваних зразків. При тому, що методика Раманівського розсіювання з використанням зеленого лазера аналізує шар товщиною 30-50 нм, можна вважати розподіл олова в досліджуваній області однорідним.
     + Поверхня зразків досліджувалась електронною мікроскопією
     + (7) Виявлено, що максимальна розчинність олова в аморфному кремнії становить величину в інтервалі 1,5 – 2,0 ат.%. При більших концентраціях надлишок олова в сплаві виділяється у вигляді мікроскопічних кластерів.
     + (8) Розмір кластерів збільшується із збільшенням концентрації олова, що ілюструю даний слайд. Рентгено-флуоресцентний аналіз показав, що ці кластери є краплинами олова. Розмір таких краплин досягає 10 мікрон при концентрації олова 7 атомних відсотків.
     + (9) Встановлено, що кристалізація кремнію починається тільки при досягненні концентрації олова необхідної для утворення крапель, тобто 2,5%. Дисперсно розчинені атоми олова не впливають на кристалізацію. Результати фазового аналізу зразків приведені на слайді. Результати такої оцінки приведені в таблиці. Частка кристалічної фази досягає 60% при середніх розмірах нанокристалів три нанометри. Отже, легування оловом в концентраціях вище максимальної розчинності викликає формування нанокристалів кремнію розміром порядку одиниць нанометрів вже в процесі формування сплаву кремній – олово при осадженні із газової фази
     + (10) Ще цікавіші речі відбуваються після термообробки. Олово починає поширюватись вглиб зразка, при цьому кристалізуючи кремній.
     + (11) Рентгено-Флуоресцентний аналіз підтвердив, що ці кластери являються мікрокраплинами олова, і що в дендрито-подібних областях олова більша, ніж на периферії. Підтвердженням цьому є зменшення концентрації олова при віддаленні від мікрокраплини.
     + (12) Мікро-раманівське дослідження фазового складу плівки навколо краплини олова підтвердило, що разом з поширенням олова вглиб аморфної плівки пошиються і кристалізація. На слайді показано спектри комбінаційного розсіювання і результати їх аналізу. На межі краплі олова і аморфного кремнію частка кристалічної фази найбільша. І вона зменшується з віддаленням від краплини, і відповідно, зменшенням концентрації олова.
     + (13) Це все дозволяє зробити висновки, що кристалізація аморфного кремнію в досліджуваних структурах носить пороговий характер, пов’язаний перевищенням граничної розчинності олова. Вона починається коли концентрація олова перевищує максимальну розчинність олова в кремнію, при якій олово збирається в краплі. При цьому, вперше було показано поширення фронту кристалізації кремнію від інтерфейсу олово кремній вглиб аморфного кремнію.
2. Індукована оловом кристалізація кремнію в планарних структурах а-Si\Sn

* (14) Так як ми побачили, що кристалізація відбувається на інтерфейсі кремній олово, було виготовлено шарувату структуру, яка, по суті, є великою моделлю краплини олова.
* Виявлено, що такі зразки містять нанокристали вже після вигтовлення. При подальших термообробках частка кристалічної фази і розміри нанокристалів ростуть корельовано з температурою. Розміри нанокристалів досягають 4.5 нм. При цьому контрольні зразки без олова залишаються аморфними навіть після термообробок при температурі 400 градусів.
* (15) Дещо дивні на перший погляд результати показав елементний аналіз зразків по товщині. Кремній присутній по всій товщині зразка, хоча він мав би бути локалізованим в одному шарі. Це пояснюється фотографіями поверхні. Насправді, поверхня не гладка, а вкрита кульками. Тобто, олово збирається в краплі ще етапі формування плівок. Очевидно, елементний аналіз по товщині плівок відображає усереднений розподіл елементів по товщині шару кульок олова, вкритих оболонкою кремнію.
* Після термообробок олово і кремній розподілилось по всій товщині плівки. Наявність росту кристалічної фази під час термообробок свідчить про те, що в процесі кристалізації відбувається перемішування шарів кремнію і олова, що узноджується з результатами досліджень сплавів.
* (16) Для інтерпретації отриманих результатів було запропоновано механізм кристалізації через циклічне утворення і розпад розчину кремнію в олові. Також була розроблена математична модель цього механізму, що описує процеси утворення евтектики внаслідок розчинення аморфного кремнію в олові, з поглинанням теплоти при цьому; дифузію атомів Si, їх нуклеацію при пересиченні розчину; зниження температури при розчиненні а-Si до моменту досягнення пересичення та розігрів внаслідок виділення теплоти кристалізації і повернення до ненасиченого стану евтектики; циклічну повторюваність процесів розчинення a-Si та утворення частинок кристалічного Si при розпаді евтектики на інтерфейсі а-Si/Sn. Можливість такого механізму забезпечується низькою розчинністю кремнію в рідкому олові, і в той же час низькою розчинністю олова в кристалічному кремнію. Низька концентрація кремнію при крисатлізації обмежує ріст кристалів.
* (17) Отже, в розділі продемонстровано можливість отримання кремнієвих нанокристалічних плівок з домінантним розміром нанокристалів до 5-ти нанометрів. Також запропоновано механізм індукованої оловом кристалізації.
  1. (18) При дослідженні впливу неперервного лазара на кристалізацію було показано можливість використання лазера одночасно для створення умов індукованої оловом кристалізації. Ми можемо спостерігати утворення нанокристалів прямо під час сканування спектрів КРС. (про це точно варто говорити? Це ставить під сумнів всю методику)
* ~~Для кожної області спектри знімались в одній і тій же точці зразка, в порядку збільшення і зменшення потужності. При діаметрі лазерного пучка 1 мкм, максимальна потужність лазерного світла становила 3\*10~~~~5~~ ~~Вт/см~~~~2~~~~.~~
* Без олова зразки не кристалізуються навіть при максимальній потужності лазера. Тоді як при досягненні певної порогової потужності над оловом починається кристалізація кремнію. При чому, кристалізація відбувається за час порядку тридцяти секунд. При збільшенні потужності частка кристалічної фази і розміри нанокристалів теж збільшуються. При зменшенні потужності лазера кристалізація зразка зберігається, що свідчить про те, що це не тимчасовий ефект від дії лазера.
* (19) Важливо відмітити, що спектри КРС чутливі до температури. Положення кристалічного піка зміщується в область нижчих частот при збільшенні температури. Оцінки температури по цьому зсуву дають значення від 350С до 900С. Початок кристалізації при досягненні температури близько 300С свідчить про температурний вплив лазера на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію. Підтвердженням цього є наявінсть сліду від лазера після сканування спектрів у місці сканування. Діаметр плями від лазера на порядок більший за діаметр лазерного пучка.

5.2 Вплив світла імпульсного лазера на МІК в а-Si/Sn.

* (20) На слайді показано залежності параметрів кристалічності зразків від потужності імпульсу після їх сканування одиничними імпульсами лазера. Показано, що вплив інтенсивності лазерного випромінювання на МІК кремнію за участю олова має порогів характер. При опроміненні лазером з довжиною хвилі 1070 мкм - частково кристалізовані вихідні зразки кристалізувались ще більше за час порядку 10 наносекунд. Частка кристалічної фази кремнію і розміри нанокристалів ростуть корельовано з потужністю лазера.
* У той же час, при відсутності початкової кристалізації спектри крс реєструють кремнієву підкладку при досягненні певної потужності. Плівка з аморфного кремнію просто руйнується. Це свідчить про два етапи кристалізації у досліджуваних зразках – утворення зародків і ріст кристалів. При цьому, етап утворення зародків триває довше 10 нс
* (21) Для опромінення світлом з довжиною хвилі 535 нм – ситуація інша.
* Такий розкид значень параметрів кристалізації може свідчити про руйнування зразка навіть при наявності нанокристалів до опромінення. Причиною такого руйнування є те, що світло зеленого лазера поглинається переважно верхнім шаром кремнію з поганою теплопровідністю. Це може викликати значні механічні напруження за рахунок малої теплопровідності кремнію, порівняно з оловом. Теплові розрахунки це підтверджують.
* (22) Отже в розділі було показано можливість використання лазера одночасно стимулювання індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію та для вимірювання температури об'єкту обробки, розміру нанокристалів і частки займаного ними об’єму. Також було встановлено, що кристалізація відбувається в 2 етапи, причому етап утворення зародків триває довше 10 наносекунд.і

1. Висновки (з задач)

* Загальні висновки відповідають поставленим задачам. Коротко їх можна сформулювати так:
* Дисперсно розчинені в аморфному кремнії атоми олова не впливають помітним чином на його термічну кристалізацію.
* При концентрації олова 2,5 ат.% і вище в плівкових сплавах Si:Sn олово виділяється у краплі.
* Кристалізація аморфного кремнію в плівкових сплавах Si:Sn відбувається навколо крапель олова при температурах, вищих за 300оС.
* Вперше продемонстровано утворення і дендритам подібне поширення нанокристалічної фази кремнію від інтерфейсу a-Si/Sn вглиб об’єму аморфного кремнію
* Експериментально продемонстрована можливість формування нанокристалів кремнію з домінантними розмірами в діапазоні 2,7 – 4,5 нм у плівкових структурах a-Si/Sn/a-Si.
* Стимулюючий вплив олова на кристалізацію аморфного кремнію здійснюється через циклічне чергування процесів утворення і розпаду розчину кремнію в олові.
* Мала розчинність кремнію в олові при температурах 230-600оС служить фізичним обмеженням росту кристалів кремнію
* Оптичне лазерне випромінювання потужністю понад 104Вт/см2 суттєво прискорює оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію при температурах вище точки плавлення олова
* Процес МІК містить етап утворення кристалічних зародків тривалістю понад 10 нс та етап їх швидкого росту, в рази, (з 1,5 до 4,5 нм) за час ~10 нс.
* Головними факторами впливу на кристалізацію аморфного кремнію в досліджуваних структурах є температура термообробок та потужність лазерного опромінення. Частка кристалічної фази і розміри нанокристалів ростуть корельовано з температурою або потужністю опромінення