# Доповідь по захисту дисертації

1. Вступ
   * + - 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.

* 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. (потрібно менше матеріалу, порядку одного мікрона). Більше того, ширина забороненої зони для нанокристалічного кремнію залежить від розмірів нанокристалів в діапазоні розмірів від 1 до 10 нм, що дає принципову можливість реалізувати каскадну схему (про теоретичну межу ефективності 87%)
* Однак, сучасні технології виробництва не дозволяють достатньо точно керувати розмірами нанокристалів в цьому діапазоні розмірів. ~~Тому існує тенденція до пошуку нових способів виготовлення~~
* 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
* Дисертація складається із вступу і 5-ти розділів, а саме: літературного огляду, опису методик експерименту і трьох розділів з результатами досліджень.

1. Експеримент
   * + Об’єктом дослідження були плівкові сплави кремній-олово та шаруваті структури кремній-олово. Зразки виготовлялись шляхом термічного випаровування і осадження з газової фази порошків кремнію і олова або їх суміші
     + Аналіз фазового стану і температури плівок оцінювались по спектрах комбінаційного розсіяння світла
     + Аналіз вмісту та просторового розподілу домішок визначався методом Оже-спектроскопії при іонному травленні та Рентгенівського флуоресцентного аналізу.
     + Електронна мікроскопія (SEM)
     + (6) Для першої частини експерименту досліджувались плівкові сплави кремній олово з різною концентрацією олова. Суміш порошків осаджувалась на підкладки з монокристалічного кремнію при температурі 300С
     + (7) Що б пересвідчитись в однорідності плівки по товщині, було проведено ОЖЕ аналіз. На слайді показано типовий розподіл домішок по товщині зразка.
     + Зліва – поверхня зразка, справа – підкладка. Кожна хвилина травлення відповідає 15нм плівки. 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.
     + (8) 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.
     + (9) 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.
     + (10) 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. 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, о по положенню кристалічного піка – середні розміри нанокристалів. 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
     + (11) Ще цікавіші речі відбуваються після термообробки. Олово починає ніби розпливатись по зразку, при цьому кристалізуючи кремній.
     + (12) 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.
     + (13) 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.
     + (14) Це все дозволяє зробити висновки, що кристалізація аморфного кремнію в досліджуваних структурах носить пороговий характер, зв»язаний перевищенням граничної розчинності, і 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

* (15) В наступному розділі представлено результати дослідження індукованої оловом кристалізації в шаруватих структурах кремній-олово. Так як ми побачили, що кристалізація відбувається на інтерфейсі кремній олово, було виготовлено шарувату структуру, яка, по суті, є великою моделлю краплини олова. ~~Зразки виготовлялись шляхом почергового осадження кремнію і олова на підкладку з боро-силікатного скла при температурі 150С~~. Потім зразки піддавались термообробкам при температурах 300 і 400С
* Виявлено, що термообробка призводить до росту кристалічності.
* (16) Експериментально продемонстровано можливість одержання за допомогою МІК у плівкових гетероструктурах a-Si\Sn\a-Si нанокристалів кремнію з домінантними розмірами в діапазоні 2,7 – 4,5 нм.
* На слайді показано спектри комбінаційного розсіяння для однієї з таких тришарових плівок. Дослідження фазового складу показали, що контрольні зразки без олова залишаються аморфними навіть після термообробок. При подальших термообробках частка кристалічної фази і розміри нанокристалів ростуть корельовано з температурою.
* 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 (рис. 4.5).
* (24) Після термообробок олово і кремній розподілилось по всій товщині плівки. Наявність росту кристалічної фази під час термообробок свідчить про те, що в процесі кристалізації під час термообробок відбувається перемішування шарів кремнію і олова.
* Для інтерпретації отриманих результатів було запропоновано механізм кристалізації через циклічне утворення і розпад розчину кремнію в олові. Низька концентрація кремнію може бути обмеженням для росту нанокристалів. Особливістю пари кремній олово при температурах близьких до 300С є низька розчинність кремнію в рідкому олові, і в той же час низька розчинність олова в кристалічному кремнію. Крім того, значення розчинностей дуже чутливі до температури. Тому коливання температури можуть спричинити пересичення олова кремнієм, що викликає випадання кремнію в осад у вигляді нанокристалів. Низька концентрація кремнію при цьому обмежує ріст кристалів.
* ?????
* Отже, в розділі продемонстровано можливість отримання кремнієвих нанокристалічних плівок з домінантним розміром нанокристалів до 5-ти нанометрів. Також запропоновано механізм індукованої оловом кристалізації.

1. Вплив лазерного випромінювання на процеси оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію
   1. В третій частині експерименту було досліджено вплив лазерного опромінення на процеси кристалізації в шаруватих структурах. Вплив світла неперервного лазера на МІК в а-Si/Sn.

* ~~В наступному розділі представлено результати впливу лазерного випромінювання на індуковану оловом кристалізацію. Для дослідження впливу постійного лазера на кристалізацію аморфного кремнію використовувались ті ж шаруваті зразки, що і для досліджень в попередньому розділі. Спектри КРС досліджувались для двох областей зразка: області з оловом, і без нього. Відповідно на слайді схематично позначені місця зняття спектрів.~~
* ~~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~~~~.~~
* Сказати про те, що ми можемо спостерігати утворення нанокристалів прямо під час сканування спектрів КРС. Показано, що без олова зразки не кристалізуються навіть при максимальній потужності лазера. Тоді як при досягненні певної порогової потужності над оловом починається кристалізація кремнію. 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.
* 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 наступний слайд.
* Після сканування спектрів у місці сканування залишився слід від лазера. Діаметр плями від лазера на порядок більший за діаметр лазерного пучка.
* Висновок?

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

* Для дослідження виготовлялись тришарові зразки з різними товщинами зразків, переріз яких показано на слайді. Досліджувалося два типи зразків: вихідні зразки були частково кристалізовані і повністю аморфні. Зразок розбивався на квадрати розмірами 0.5х0.5 см. Кожна така область піддавалась скануванню одиночними лазерними імпульсами з різною довжиною хвилі та тривалістю імпульсу. Діаметр лазерного пучка і крок сканування забезпечували обробку всієї поверхні зразка імпульсами.
* 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 зразки кристалізувались ще більше. 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
* Важливо відмітити, що при даній довжині хвилі (1070 нм) – поглинання світла відбувається в олові. Припускаємо, що після плавлення олова – починається кристалізація
* Для довжини світла 535 нм – ситуація інша. Таке світло поглинається кремнієм.
* Такий розкид значень може свідчити про руйнування зразка навіть при наявності нанокристалів до опромінення. Так як для дослідження спектрів КРС використовувався лазер діаметром всього 2мкм, Такі результати свідчать про неоднорідну поверхню. 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. Тому, для стимулювання Індукованої оловом кристалізації варто використовувати довжини хвиль світла, яке не поглинається кремнієм, але поглинаються оловом.
* 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.

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