# Доповідь по захисту дисертації

1. Вступ доброго дня Шановні члени вченої ради і всі присутні
   * + - (1) Представляю Вашій увазі дисертацію на тему «Вплив олова на формування нанокристалів кремнію в плівкових сплавах кремній-олово та шаруватих структурах кремній олово». Робота виконувалась в ЛРТ 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 діапазоні одиниць нанометрів.
* (4) Одним із способів вирішення цієї проблеми може бути виготовлення нанокристалічного кремнію з використанням індукованої металом кристалізації аморфного кремнію. Причому, саме олово викликає практичний 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 і шаруватих структурах кремній-олово та оцінити можливості його використання для управління розмірами нанокристалів.
* Для досягнення мети вирішувались 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. Характеристики лазерів приведено на слайді
     + (6) Фазовий стан і температура плівок оцінювались по спектрах комбінаційного розсіяння світла. Спектри дозволяють оцінити кристалічну і аморфну складову кремнію по відповідних смугах. Тут широка смуга спектру виникає за рахунок аморфного кремнію, а вузька – за рахунок нанокристалічного. По відношенню інтенсивностей цих смуг можна оцінити частку кристалічної фази, а по положенню кристалічного піка – середні розміри нанокристалів.
     + Просторовий розподіл елементів визначався методом Оже-спектроскопії при іонному травленні. На слайді показано типовий розподіл домішок по товщині плівкового сплаву.
     + Стан поверхні та розподіл домішок по поверхні плівок досліджувався рентгено-флуоресцентним аналізом із 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, і 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. Частка кристалічної фази досягає 60% при середніх розмірах нанокристалів три нанометри. Отже, легування оловом в концентраціях вище максимальної розчинності викликає формування нанокристалів кремнію 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. Олово дійсно поширються вглиб аморфної плівки.
     + (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 Дисперсно розчинені в аморфному кремнії атоми олова не впливають помітним чином на його термічну кристалізацію.
     + Формування нанокристалів кремнію в процесі осадження сплаву кремній – олово із газової фази відбувається лише при легуванні оловом в концентраціях вище 2,5 ат.% , коли з’являються кластери металічного олова.
     + Вперше продемонстровано утворення і дендрито-подібне поширення нанокристалічної фази кремнію від інтерфейсу a-Si/Sn вглиб об’єму аморфного кремнію, що не вкладається в рамки відомих раніше механізмів індукованої металами кристалізації.
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 макроскопічною моделлю мікрокраплини 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 після термообробок при температурі 400 градусів.
* (15) Дещо дивні на перший погляд результати показав елементний аналіз зразків по товщині. Кремній, синя крива, присутній по всій товщині зразка, хоча він мав би бути локалізованим в двох шарах. Це пояснюється фотографіями поверхні. Насправді, поверхня не гладенька, а складається з кульок. Тобто, олово збирається в краплі ще на 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. Кремнію відповідає синя крива, олову - зелена. 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 при цьому теплоти;
  + дифузію атомів кремнію, їх нуклеацію при пересиченні розчину;
  + зниження температури при розчиненні аморфного кремнію до моменту досягнення пересичення (пауза) 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. При цьому низька концентрація кремнію при крисатлізації обмежує ріст кристалів.
* (17) Отже, в розділі Експериментально продемонстрована можливість отримання нанокристалів кремнію з домінантними розмірами в діапазоні 2,7 – 4,5 нм за допомогою індукованої оловом кристалізації у плівкових структурах a-Si/Sn/a-Si.
* Запропоновано новий механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію, як періодичну послідовність процесів утворення і розпаду розчину кремнію в олові.
* Розроблена теоретична модель кількісного опису процесів індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію по запропонованому механізму.
  1. (18) При дослідженні спектрів КРС для плівкових структур кремній-олово в якості збудника ми використовували лазер; але в режимі такої його потужності, що забезпечувало локальний розігрів зразка до температури вище плавлення олова. Це давало можливість спостерігати появу та ріст смуги кристалічної фази в спектрі безпосередньо під час кристалізації.
* Тоді як зразки без олова не кристалізуються навіть при максимальній потужності лазера, при досягненні порогової потужності лазера плівки з оловом починають кристалізуватись з утворенням нанокристалів. При чому, кристалізація відбувається за час порядку тридцяти секунд. При збільшенні потужності лазера частка кристалічної фази і розміри нанокристалів теж збільшуються. При зменшенні потужності кристалічність зразка зберігається, що свідчить про те, що це не тимчасовий ефект від дії лазера.
* (19) Завдяки тому, що положення кристалічного піка на спектрах КРС залежить від температури, нам вдалося оцінити температуру під час кристалізації із аналізу зсуву кристалічної смуги при охолодженні до кімнатної температури після кристалізації. Оцінки температури по цьому зсуву дають значення від 350С до 900С залежно від співвідношення товщин шарів олова і кремнію. Внаслідок утворення нанокристалів в області лазерного розігріву залишається характерний слід, діаметр якого на порядок більший за діаметр лазерного променя. Цей результат може бути додатковим свідченням на користь запропонованого механізму кристалізації, де фронт кристалізації рухається від розплаву олова в аморфну матрицю.

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

* (20) На слайді показано залежності розмірів нанокристалів та частки кристалічної фази зразків від потужності імпульсу після їх сканування одиничними імпульсами лазера. Вплив інтенсивності лазерного випромінювання на індуковану оловом кристалізацію кремнію 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 зародків підвищення потужності аж до руйнування плівки не призводить до кристалізації. Більш детальний аналіз цих результатів дозволив зробити висновок 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. На відміну від інфрачервоного світла, для якого кремнієвий шар є прозорим, і яке поглинається в шарі олова, світло зеленого лазера поглинається переважно верхнім шаром кремнію з поганою теплопровідністю. Це може викликати значні градієнти температури і, відповідно, термомеханічні напруження, спричиняючи руйнування плівки. І таке руйнування спостерігається при дослідженні фазового стану плівок після обробки одиночними імпульсами лазера.
* (22) Отже в розділі було показано, що лазерне випромінювання потужністю понад 104 Вт/см2 суттєво прискорює індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію порівняно з термообробками у темноті при тих же температурах.
* Достатньо 10 нс лазерного опромінення потужністю ̴104 Вт/см2 для збільшення розміру нанокристалів в 2-3 рази.
* Показано можливість використання лазера одночасно для створення температурних умов індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію та для вимірювання розміру нанокристалів і частки займаного ними об’єму.

1. (23) Висновки

* 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.
* Експериментально визначена межа розчинності Sn в а-Si (біля 2 ат.% ) в плівкових сплавах Si:Sn.
* Показано, що кристалізація аморфного кремнію в плівкових сплавах Si:Sn і шаруватих структурах a-Si/Sn відбувається на інтерфейсі кремні-олово.
* Вперше продемонстровано утворення і дендритам подібне поширення нанокристалічної фази кремнію від інтерфейсу a-Si/Sn вглиб об’єму аморфного кремнію.
* Експериментально доведено 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 230-450оС служить фізичним обмеженням росту кристалів кремнію.
* Лазерне випромінювання потужністю понад 104 Вт/см2 суттєво прискорює індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію порівняно з нагрівом у темноті.
* Результати роботи опубліковані у восьми статтях, і таклж представлені на восьми конференціях