

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Ольховика Іллі Володимировича

на тему «ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ІНДУКОВАНОЇ ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ»

представлену на здобуття ступеня доктора філософії
в галузі знань 10 Природничі науки
за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Актуальність теми дисертації.

Кристалічні напівпровідникові плівки є основою багатьох сучасних технологій таких, як наноелектроніка, оптоелектроніка, лазерні технології та системи візуалізації. Серед технологій, що найбільш активно розвиваються останнім часом, сонячна енергетика, а одним з найбільш перспективним матеріалом з точки зору застосування, несумнівно є нанокристалічний кремній. За рахунок квантових ефектів, перехід від аморфної стану до нанокристалічного суттєво змінює властивості кремнію. Кремній стає квазі-прямозонним напівпровідником і може значно краще поглинати світло (на 2 порядки більш ефективно ніж монокристалічний або полікристалічний кремній).

Якщо розміри кристалітів кремнію лежать в інтервалі 1 - 10 нм, то такі нанокристали мають характерні властивості квантових точок. Ширина забороненої зони в таких наноматеріалах може варіюватись від 1,7 еВ до 1,1 еВ, що дозволяє втілити ідею сонячних елементів третього покоління: гетеро-структур з декількома р - n переходами з різними ширинами забороненої зони. Кожен р-п перехід тоді буде перетворювати відповідну частину спектру сонячного випромінювання. У такий спосіб зменшуються втрати енергії, які пов'язані з охолодженням гарячих носіїв, а існування вікна оптичної прозорості перетворюється з каналу втрат у можливість створення каскаду. При збільшенні числа задіяних переходів в каскадному фотоелектричному перетворювачі його коефіцієнт корисної дії теоретично може досягати 87 %.

Основною складністю для створення фотоелектричних перетворювачів каскадного типу є проблема точного контролю розмірів нанокристалів кремнію в діапазоні від 1 до 10 нм. Тому задача виготовлення та контролю якості плівкового нанокремнію для фотоелектричних перетворювачів, дослідження умов утворення нанокристалітів кремнію з розмірами в діапазоні від 1 до 10 нанометрів при фазовому перетворенні кремнію з аморфного стану в кристалічний є безумовно *актуальною*.

Представлена дисертаційна робота присвячена вивченню процесів кристалізації аморфного кремнію, що індуковано оловом, та механізмів формування нанокристалів кремнію в шаруватих структурах a-Si/Sn, а також дослідженню можливості використання лазерного випромінювання для контрольованої кристалізації аморфного кремнію для утворення нанокристалів з розмірами в діапазоні від 1 до 10 нанометрів.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

1. Виявлено фрактальний характер структуризації аморфного кремнію в мікро- і нанометровому масштабі при його осадженні із газової фази на поверхню рідкого олова.

2. Експериментально показано, що стимулюючий вплив лазерного опромінення на кристалізацію аморфного кремнію, індуковану оловом, має складову, яка не пов'язана нагрівом. Запропоновано механізм, який пояснює цей факт збільшенням розчинності аморфного Si в олові на інтерфейсі шарів при кристалізації внаслідок послаблення і обриву ковалентних зв'язків a-Si за рахунок викликаних фото-іонізації лазерним світлом та екрануванням нерівноважними фото-електронами.

3. Експериментально показано, що саме нетеплова складова впливу лазерного світла викликає нелінійний «червоний» зсув інтенсивності раманівського спектру нанокристалічного кремнію по відношенню до спектру монокристалічного Si. Це можна розглядати в якості підтвердження гіпотези про нерівноважну заселеність фононів, що виникає за рахунок електрон-фононної взаємодії фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу їх генерації під дією лазерного випромінювання великої потужності.

Достовірність отриманих в роботі наукових результатів забезпечується використанням перевірених експериментальних методик (спектроскопії комбінаційного розсіювання, оптичної, растрової електронної і атомно-силова мікроскопії, рентгено-флуоресцентного мікроаналізу, тощо), порівняння з існуючими літературними експериментальними даними та теоретичними моделями. Матеріали викладені в дисертації опубліковані в реферованих журналах та пройшли перевірку в доповідях на численних українських та міжнародних конференціях, що також свідчить про *достовірність* та *обґрунтованість* отриманих результатів.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Ольховика Іллі Володимировича повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 105 Прикладна фізика та наноматеріали та напрямкам досліджень відповідно до освітньої програми Прикладна фізика.

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям фізика напівпровідників.

Дисертаційна робота Ольховика Іллі Володимировича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота Ольховика І.В. обґрунтованим, логічно побудованим та завершеним науковим дослідженням, що має традиційну структуру. Вона складається з анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел і додатку. Робота викладена на 134 сторінках, що містять 2 таблиці і 69 рисунків. Список використаних джерел налічує 82 найменувань. Дисертаційна робота написана українською мовою.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета і завдання дослідження. Наведено стислий огляд методів дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів. Сформульовані наукові основні результати, отримані в дисертації, та обговорюється їх практичне значення.

У **першому** розділі проведено короткий аналіз основних літературних даних з проблем сонячної енергетики та огляд перспективних шляхів їх вирішення. Основну увагу приділялося створенню перетворювачів на основі кремнію. Розглянуто принципові фізичні та технічні обмеження ефективності сонячних елементів. Продемонстровано, що суттєвого підвищення ефективності сонячних елементів можна досягти завдяки використанню каскадного принципу їх побудови. Описані основні недоліки існуючих сонячних елементів каскадного типу та можливі шляхи їх подолання за рахунок використання квантових точок з нанокристалітів кремнію. Показано, що однією з перешкод на цьому шляху є проблеми цілеспрямованого керування розмірами нанокристалітів за допомогою існуючих технологій, а також створення шаруватих структур з різним розміром нанокристалітів. Розглянуто принципи кристалізації, індукованої металом, та проаналізовані переваги використання саме олова в якості металу для індукованої кристалізації кремнію. Досить детально проведено огляд сучасних уявлень про механізми впливу олова на перехід кремнію з аморфного у кристалічний стан. Наведені експериментальні данні, що свідчать про можливість впливати на такий перехід лазерним

опроміненням. Обґрунтована мета дослідження і сформульовані експериментальні шляхи її реалізації.

У **другому** розділі коротко описані методи виготовлення і дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів, що використовувались в даній роботі: метод отримання шаруватих структур Si/Sn/Si (осадження із газової фази); комбінаційне розсіювання світла; електронна мікроскопія; атомно-силова мікроскопія; рентгенівський флуоресцентний аналіз. Представлені методи аналізу експериментальних даних, зокрема, метод аналізу фазового стану кремнію по спектрам раманівського розсіювання на основі теорії просторово обмежених фононів.

У **третьому** розділі представлені результати дослідження особливостей мікроструктури поверхні та об'єму шаруватих плівок Si/Sn/Si, які досліджувались в цій роботі і були виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію та олова. Показано, що причиною структуризації поверхні плівок Si/Sn/Si, є плавлення і розпад на мікро-краплі шару олова під час осадження кремнію. Вперше досліджено і описано мікро- та нано-структурування плівок аморфного кремнію, які формуються на поверхні розплавленого металу. Засобами атомно-силової та електронної мікроскопії отримані дані про шорсткість поверхні Si, а також латеральні розміри і форму структурних елементів поверхні в залежності від товщини шару олова. Показано, що поверхня шаруватих плівок Si/Sn/Si, виготовлених методом термічно-вакуумного осадження, є структурованою квазі-сферичними утвореннями з латеральним розміром від 20 нм до 2-3 мкм. В залежності від товщини шару олова їх форма і розмір цих утворень змінюється від випуклих еліпсоїдів та багатогранників до гроно-подібних дендритів. Такі дендрити можуть створювати пористий (з розміром пор 1-100 нм) шар аморфного кремнію, фізичні властивості якого досі не вивчалися.

Продемонстрована можливість отримання завдяки індукованій оловом кристалізації аморфного кремнію аморфно-кристалічного нанокompозиту, який містить кристаліти кремнію з середніми розмірами 3 нм та їх часткою в об'ємі понад 90 %, при термообробці шаруватих плівок Si/Sn/Si при температурах біля 800°C.

У **четвертому** розділі представлені результати дослідження процесів утворення нанокристалів кремнію у плівкових структурах Si/Sn та Si/Sn/Si в діапазоні температур 20 – 550°C під дією лазерного випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 488,0$ нм і потужністю $10^4 - 10^6$ Вт/см² при різних умовах тепловідводу в підкладку.

Порівняльний аналіз Раманівських спектрів свідчить, що лазерне опромінення потужністю 10 мВт/мкм² на протязі 1-6 хв здатне перетворити приблизно половину аморфного кремнію в шаруватій структурі a-Si/Sn в

кристалічний, що на порядок менше часу, який потрібен для досягнення того ж самого результату в умовах термообробки в темряві. Показано, що процеси кристалізації аморфного кремнію, індукованої оловом, прискорюються під дією лазерного опромінення не лише за рахунок підвищення температури. Слід зазначити, що цей нетепловий механізм виникає лише при температурах плівок вище 230 °С (температура плавлення олова).

Експериментально виявлена і досліджена чутливість фононного піку новостворених нанокристалів кремнію до інтенсивності лазерного опромінення. Встановлено, що ця чутливість не пов'язана зі зміною температури, а визначається оптичною компонентою лазерного випромінювання. Даний ефект інтерпретовано в термінах впливу нерівноважної заселеності фононів, що виникає в результаті електрон-фононної взаємодії фотоіндукованих носіїв заряду за рахунок високого темпу генерації цих носіїв при великій потужності збудження.

У п'ятому розділі представлені результати дослідження впливу кількох видів імпульсного лазерного опромінення на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію. За допомогою спектрів раманівської спектроскопії шаруватих структур Si/Sn та Si/Sn/Si проаналізовано особливості формування нанокристалів Si під дією лазерного опромінення з довжиною хвилі 535 нм і 1070 нм з тривалістю імпульсів 10 нс і 150 мкс при потужностях від $1,4 \cdot 10^4$ Вт/см² до $2,18 \cdot 10^8$ Вт/см². Опромінення здійснювалося як окремими імпульсами, так і серіями по 2 - 5 імпульсів.

Виявилося, що як і у випадку безперервного лазерного опромінення, утворення, ріст і накопичення нанокристалів при імпульсному режимі також мають пороговий характер в залежності від інтенсивності світла. Експериментально показано, що змінюючи потужність лазерного імпульсу і кількість одноімпульсних серій можливо керувати розміром і концентрацією нанокристалів в аморфно-кристалічному нанокompозиті від 1,5 до 5,0 нм і від 40 до 90% відповідно. Цей результат може служити основою для розробки технологій виготовлення шаруватих структур нанокремнію з різною шириною забороненої зони для сонячних елементів каскадного типу на кремнієвих наноточках.

Крім потужності глибина прогріву поверхневого шару аморфного кремнію лазерним імпульсом визначається довжиною хвилі λ , від якої залежить коефіцієнт поглинання та тривалістю імпульсу τ . Глибина і ступінь прогріву шаруватих структур, яких відбувається процес індукованої оловом кристалізації Si, можуть служити технологічними факторами формування шарів nc-Si заданих розмірів і заданого просторового розподілу. Додаткові можливості управління процесами металом індукованої кристалізації відкриває застосування коротких лазерних імпульсів великої потужності.

Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 10 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 2 статті у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 2 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Scopus, з яких 2 статей у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank. Результати дисертації були апробовані на 8 наукових фахових конференціях.

Наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи.

Серед *питань і зауважень* до змісту роботи, які варті обговорення, вважаю потрібним відзначити наступне:

- З моєї точки зору було б доцільно навести спектри пропускання (поглинання) світла плівок аморфного, кристалічного та нанокристалічного кремнію. Це б суттєво спростило розуміння механізмів впливу лазерного випромінювання, які обговорюються в дисертаційній роботі, а також методів визначення концентрації фаз.
- З тексту дисертації не дуже зрозуміло на базі чого робиться висновок про час інкубаційного періоду процесів кристалізації аморфного кремнію під дією лазерних імпульсів і які механізми такого залежного від часу впливу.
- Розклад спектрів комбінаційного розсіювання для плівок, які були опромінені лазерним випромінюванням низької потужності (Рис.4.10, 4.11) є не досить однозначними, що призводить до досить великої похибки. Тому було б доцільним оцінити похибку визначення концентрації фаз на їх основі. Це також допомогло б зрозуміти, як проводились прямі на рисунках 5.11 і 5.12, які описують концентраційні залежності від потужності лазерного опромінення.
- Текст дисертації не позбавлений помилок друку. Наприклад, Табл. 5.1 – довжина хвилі 10700 нм, довжина дифузії фотозбуджених носіїв заряду 0,02 нм (стор. 102), тощо.

Вважаю, що висловлені зауваження не є визначальними і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.

Висновок про дисертаційну роботу

Вважаю, що дисертаційна робота здобувача ступеня доктора філософії Ольховика Іллі Володимировича на тему «ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ ІНДУКОВАНОЇ ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ» виконана на високому науковому рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є закінченим науковим дослідженням, сукупність теоретичних та практичних результатів якого розв'язує наукове завдання, що має істотне значення для галузі знань 10 Природничі науки. Дисертаційна робота за актуальністю, практичною цінністю та науковою новизною повністю відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Вважаю, що здобувач Ольховик Ілля Володимирович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу теорії магнітних явищ
та магнітної динаміки конденсованих середовищ
Інституту магнетизму НАН України

Володимир ГОЛУБ

01.02.2024 р

Підпис Голуба В.О. засвідчую
Вчений секретар Інституту магнетизму
НАН України та МОН України
к.ф.-м.н.



Ірина ШАРАЙ