

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ  
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ  
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ОЛЬХОВИК ІЛЛЯ ВОЛОДИМИРОВИЧ**

УДК 539

ДИСЕРТАЦІЯ

**ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ПРОЦЕСИ  
ІНДУКОВАНОЇ ОЛОВОМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ**

105 Прикладна фізика та наноматеріали  
10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

---

Ілля ОЛЬХОВИК

**Наукові керівники:** Воронов Сергій Олександрович, доктор технічних наук,  
професор.  
Неймаш Володимир Борисович, доктор фіз.-мат. наук, старший науковий  
співробітник.

Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

**Ольховик І.В.** Вплив лазерного випромінювання на процеси індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 Прикладна фізика та наноматеріали.

Найменування вищого навчального закладу, у якому здійснювалась підготовка: НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО».

Дисертаційна робота присвячена вивченню процесів кристалізації аморфного кремнію індукованої оловом та механізмів формування нанокристалів кремнію у шаруватих структурах a-Si/Sn. Досліджено можливість використання різних видів лазерного випромінювання для створення умов кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом та одночасно контролю якості нанокристалів кремнію.

Зміст дисертаційного дослідження подано в **п'яти** розділах, де представлено та обґрунтовано основні результати роботи.

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета і завдання дослідження. Ставляться задачі для її досягнення. Перераховуються методи дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів. Стисло перераховуються отримані наукові результати та практичне значення результатів представлених у дисертації.

У **першому** розділі проведено короткий аналіз основних літературних даних по проблемам сонячної енергетики та перспективних шляхів їх вирішення засобами кремнієвих технологій. Зокрема розглянуті принципові фізичні та технічні обмеження ефективності сонячних елементів. Показано, що суттєвого підвищення ефективності сонячних елементів можна досягти завдяки використанню каскадного принципу їх побудови. Описані основні

недоліки існуючих СЕ каскадного типу та можливі шляхи їх подолання за рахунок використання квантових точок у вигляді нанокристалів кремнію. Продemonстровано, що одною з перешкод цьому є недостатній розвиток технологій керування розмірами нанокристалів та розділення шарів з різними розмірами нанокристалів. Розглянуто основні уявлення про процеси МІК та описані переваги використання саме олова для МІК кремнію. Детально описано сучасні уявлення про механізм сприяння оловом переходу кремнію із аморфного у кристалічний стан. Приведено результати експериментів, що свідчать про здатність лазерного опромінення впливати на такий перехід. Обґрунтована мета дослідження і сформульовані експериментальні задачі для її досягнення.

У **другому** розділі коротко описані методи виготовлення і дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів, які використані у роботі. Це - виготовлення шаруватих структур Si/Sn/Si осадженням із газової фази; комбінаційне розсіювання світла; електронна мікроскопія; атомно-силова мікроскопія; рентгенівський флуоресцентний аналіз). Представлені методи аналізу експериментальних даних. У тому числі – методи 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 виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію та олова і використані у роботі в якості об'єктів дослідження. Показано, що первопричиною структуризації поверхні плівок Si/Sn/Si, є розплавлення і розпад на мікро-краплі шару олова під час осадження кремнію. Вперше досліджено і описано мікро- та нано-структурування плівок аморфного кремнію при його формуванні на поверхні розплавленого металу. Засобами атомно-силової та електронної мікроскопії отримані кількісні дані про шорсткість та латеральні розміри і форми структуризації рельєфу поверхні Si в залежності від товщини шару олова. Виявилося, що шаруваті плівки Si/Sn/Si, виготовлені методом термічно-

вакуумного осадження, мають поверхню, рельєф якої структуруваний у вигляді квазі-сферичні утворення з латеральним розміром від 20 нм до 2-3 мкм. В залежності від товщини шару олова їх форма і розмір змінюється від випуклих еліпсоїдів та багатокутників до гроно-подібних дендритів фрактального типу. Такі дендрити можуть створювати порушуватий (розміри пор лежать в діапазоні від 1 до 100 нм) шар аморфного кремнію, фізичні властивості якого досі не вивчалися.

В результаті досліджень впливу термообробок таких шаруватих плівок Si/Sn/Si в області 800 °C експериментально 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 %.

У **четвертому** розділі представлені результати дослідження процесів утворення нанокристалів кремнію у плівкових структурах Si/Sn та Si/Sn/Si при температурах 20 – 550 °C під опроміненням лазерним опроміненням з довжиною хвилі  $\lambda = 488,0$  нм і потужністю  $10^4 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> при різних умовах тепловідводу в підкладку.

Порівняльний аналіз Раманівських спектрів свідчить, що лазерне опромінення потужністю 10 мВт/мкм<sup>2</sup> за час 1-6 хв здатне перевести приблизно половину кремнію в шаруватій структурі a-Si/Sn із аморфного у кристалічний стан, що в умовах термообробки в темряві потребує принаймні на порядок більшого часу. Виявилося, що процеси кристалізації аморфного кремнію індукованого оловом прискорюються під дією лазерного опромінення і без впливу на температуру. Тобто має місце нетепловий механізм лазерного сприяння ОІК. Характерно, що він діє лише при температурах вище 230 °C (температура плавлення олова).

Експериментально виявлена і досліджена чутливість фононного піку новостворених нанокристалів кремнію до інтенсивності опромінення лазерного збудження КРС. Встановлено, що ця чутливість не пов'язана зі зміною температури, а зумовлена оптичною компонентою впливу лазерного

світла. Даний ефект інтерпретовано впливом нерівноважної заселеності фононів, що виникає через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження.

У п'ятому розділі представлені результати дослідження впливу на оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію кількох видів імпульсного лазерного опромінення. Засобами раманівської спектроскопії шаруватих структур Si/Sn та Si/Sn/Si проаналізовано особливості генерації і накопичення нанокристалів Si під лазерним опроміненням з довжиною хвилі 535 нм і 1070 нм з тривалістю імпульсів 10 нс і 150 мкс в діапазоні потужності лазерного променя від  $1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$  до  $2,18 \cdot 10^8 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ . Опромінення здійснювалося як одинарними імпульсами, так і серіями по 2 - 5 імпульсів.

Виявилося, що як і випадках опромінення безперервним лазером, утворення, ріст і накопичення нанокристалів тут теж мають порогів характер залежності від інтенсивності світла. Експериментально показано, що змінюючи потужність лазерного променя в імпульсі і кількість серій одноімпульсних сканувань можливо регулювати розмір і концентрацію нанокристалів в аморфно-кристалічному нанокompозиті, що утворюється, з 1,5 до 5,0 нм і з 40 до 90% відповідно. Цей результат може служити принциповою основою для розробки технологій виготовлення шаруватих структур нанокремнію з різною шириною забороненої зони для СЕ каскадного типу на кремнієвих наноточках.

Глибина прогріву поверхневого шару аморфного кремнію лазерним імпульсом крім потужності визначається довжиною хвилі  $\lambda$  (коефіцієнтом поглинання) та тривалістю імпульсу  $\tau$ . Наприклад, для інфрачервоного ( $\lambda = 1040$  нм) лазеру при  $\tau = 150$  мкс тепла глибина  $l_{\text{th}} = 6 \cdot 10^{-5}$  см. Для зеленого ( $\lambda = 535$  нм)  $l_{\text{th}} = 8 \cdot 10^{-6}$  см. Очевидно, що глибина і ступінь прогріву шаруватих структур, яких відбувається процес ОІК Si, можуть служити технологічними факторами формування шарів nc-Si заданих

розмірів і заданого просторового розподілу. Додаткові можливості управління процесами МІК надає застосування коротких лазерних імпульсів великої потужності.

### **В дисертаційній роботі отримано наступні наукові результати:**

#### **Вперше:**

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 оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію має не теплову (тобто не впливаючу на температуру зразку) складову. Висунута гіпотеза механізму її дії через збільшення розчинності аморфного Si в олові на інтерфейсі їх шарів під час ОІК в наслідок ослаблення і обриву ковалентних зв'язків a-Si, викликаних фото-іонізацією лазерним світлом та екрануванням нерівноважними фото-елекtrонами.
3. Експериментально показано, що саме нетеплова складова впливу лазерного світла викликає нелінійний за інтенсивністю «червоний» зсув раманівського спектру нанокристалічного кремнію, на відміну від спектру монокристалічного Si. Це може свідчити на користь гіпотези про нерівноважну заселеність фононів через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження лазерним світлом.

#### **Удосконалено:**

1. Удосконалено технологію виготовлення шаруватих плівок Si/Sn/Si за методом термічно-вакуумного осадження із газової фази в плані покращення контролю їх якості завдяки з'ясуванню впливу співвідношення товщин шарів на мікроструктуру об'єму та рельєфу поверхні плівок.

2. Удосконалено точність оцінки розмірів нанокристалів Si із аналізу їх Раманівських спектрів завдяки експериментальному виявленню нелінійної чутливості таких спектрів до інтенсивності світлового збудження комбінаційного розсіювання.

### **Набуло подальшого розвитку:**

1. Розуміння впливу головних параметрів лазерного випромінювання: довжини хвилі випромінювання, тривалості лазерного імпульсу та інтенсивності лазерного опромінення та температури на формування нанокристалів кремнію в шаруватих структурах Si/Sn, Si/Sn/Si при різних умовах тепловідводу.
2. Експериментальне підтвердження чутливості раманівського спектру нанокристалів кремнію до інтенсивності лазерного опромінення навіть при стабільній температурі на відміну від спектру монокристалічного кремнію. Цей факт інтерпретовано встановленням в області вимірювання нетеплового розподілу фононів, залежного від рівня оптичного збудження, що в результаті впливає на раманівський спектр нанокристалів у вигляді низькочастотного зсуву фононної смуги нанокристалів.
3. Оцінювання стимулюючого впливу інтенсивності лазерного випромінювання на процеси кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом та встановлено його пороговий характер. Даний результат інтерпретовано фазовим переходом олова із твердого у рідкий стан при відповідній інтенсивності лазерного випромінювання. Це може свідчити на користь механізму кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом через утворення евтектики Sn-Si.

### **Практичне значення результатів представлених у дисертації полягає в:**

1. Підтверджені можливості використання безперервного лазерного випромінювання для створення температурних умов кристалізації аморфного

кремнію індукованої оловом. Та одночасно для контролю температури обробки, розміру новостворених кристалів та частки нанокристалічної кремнієвої фази в шаруватих структурах Si/Sn за допомогою аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла .

2. Отримані в роботі результати можуть бути використані для вдосконалення технології виготовлення аморфно-кристалічних нанокompозитів на основі кремнію і контролю якості шаруватих структур Si/Sn/Si для виробництва електронних приладів фотоелектричного перетворення.

**Ключові слова:** кремній, аморфний, нанокристалічний, кристалізація, олово, тонкі плівки, індукована металом кристалізація, лазер, Раманівське розсіювання.



## SUMMARY

*Olkhovyk I.V.* The influence of laser radiation on the processes of tin-induced crystallization of amorphous silicon. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 105 Applied physics and nanomaterials.

Name of the higher educational institution where the training was carried out: NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF UKRAINE "IHOR SIKORSKY KYIV POLYTECHNIC INSTITUTE".

The name of the higher educational institution, in whose specialized academic council the defense will take place: NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY OF UKRAINE "IHOR SIKORSKY KYIV POLYTECHNIC INSTITUTE", Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the study of the processes of tin-induced crystallization of amorphous silicon and the mechanisms of the formation of silicon nanocrystals in a-Si/Sn layered structures. To investigate the possibility of using laser radiation simultaneously to create the conditions for tin-induced crystallization of amorphous silicon and the quality control technology of film nanocrystalline silicon with a given bandgap in the process of its manufacture, for solar cells of the cascade type.

The content of the dissertation research is presented in five chapters, where the main results of the work are presented and substantiated.

The introduction substantiates the relevance of the topic, general provisions, formulates the goal and task of the research. The tasks for its achievement are set, the used research methods of film semiconductor materials are briefly listed, the scientific novelty and practical significance of the obtained research results are noted.

The **first** chapter describes the main problems of the efficiency of solar cells. Physical and technical limitations of efficiency are considered. It is shown that a fundamental increase in the efficiency of solar cells can be achieved thanks to the

use of cascade-type solar cells. The main shortcomings of existing cascade-type CEs and ways to overcome them by implementing cascade-type CEs based on nanocrystalline silicon are described. It is shown that insufficient development of technologies for size control and spatial separation of layers with different sizes of nanocrystals is an obstacle to implementation. The main processes of MIC with various metals are considered and the advantages of using tin specifically for MIC of silicon are described. The most modern mechanism of promoting the transition of silicon from an amorphous to a crystalline state by tin is described. The analysis of the scientific literature carried out in this section shows that laser irradiation is a convenient technological factor for controlling the processes of crystallization of amorphous Si in general and MIC in particular. The use of laser light simultaneously to heat amorphous silicon and start MIC and to excite Raman scattering allows on-line Raman spectroscopy during Si crystallization to measure the temperature of the Si-Sn system, as well as the number and size of the nanocrystals formed. Considering the extremely small study of the effect of laser radiation on MIC, the purpose of the study and specific experimental tasks are formulated.

The **second** chapter briefly describes the research methods used in the work (production of Si/Sn/Si layered structures; electron microscopy; atomic force microscopy; Raman light scattering; X-ray fluorescence analysis). Methods of experimental data processing are outlined.

The **third** chapter presents the results of the study of the features of the surface relief of the Si/Sn/Si layered films, which were used in the work, and were produced by sequential deposition of silicon and tin vapors. It is shown that the root cause of surface structuring of Si/Sn/Si films is the melting and disintegration of the tin layer into micro-droplets during the deposition of tin and silicon.

The **fourth** chapter presents the results of the study of the influence of laser power and temperature on the formation of silicon nanocrystals in layered structures of Si/Sn, Si/Sn/Si under different heat dissipation conditions. It has been demonstrated that the processes of tin-induced crystallization (OIC) of amorphous silicon are accelerated under the influence of laser irradiation and without influence

on temperature. Also, it was demonstrated that the Raman spectrum of newly formed silicon nanocrystals is sensitive to the intensity of laser light even at a stable temperature, unlike the spectrum of single crystal silicon.

The **fifth** chapter presents the results of the study of the influence of the wavelength and intensity of pulsed laser radiation with different pulse durations on the size of nanocrystals and the fraction of the volume of the nc-Si / a-Si composite film occupied by them. The two-stage nature of metal-induced crystallization was revealed - the presence of a stage of a long incubation period of the formation of nuclei and a rapid stage of their growth, which is characteristic of the processes of dissolution of solutions.

**The following scientific results were obtained in the dissertation work:**

1. The fractal nature of the structuring of amorphous silicon on the micro- and nanometer scale during its deposition from the gas phase onto the surface of liquid tin was revealed.
2. It was experimentally shown that the stimulating effect of laser irradiation on tin-induced crystallization of amorphous silicon has a non-thermal (that is, does not affect the temperature of the sample) component. The hypothesis of the mechanism of its action is put forward due to the increase in the solubility of amorphous Si in tin at the interface of their layers during tin-induced crystallization as a result of the weakening and breaking of a-Si covalent bonds caused by photoionization by laser light and shielding by non-equilibrium photoelectrons.
3. It was experimentally shown that the non-thermal component of the laser light effect causes a nonlinear "red" shift in the intensity of the Raman spectrum of nanocrystalline silicon, in contrast to the spectrum of monocrystalline Si. This may testify in favor of the hypothesis of non-equilibrium population of phonons due to the electron-phonon interaction of photoinduced charge carriers due to the high rate of generation of the latter at a high power of excitation by laser light.

### **Improved:**

1. The technology for preparing spherical Si/Sn/Si smelts using the method of thermal-vacuum gas phase deposition has been improved in terms of improving the control of their hardness due to the influx of the thickness of the balls on the microstructure of the This gives the relief of the surface of the spittle.

2. The accuracy of estimating the sizes of Si nanocrystals from the analysis of their Raman spectra has been improved due to the experimentally revealed nonlinear sensitivity of such spectra to the intensity of light activation binational dissolution.

### **Further development took place:**

1. Understanding the influence of the main parameters of laser radiation: radiation wavelength, laser pulse duration, laser radiation intensity, and temperature on the formation of silicon nanocrystals in Si/Sn, Si/Sn/Si layered structures under different heat dissipation conditions.

2. Experimental confirmation of the sensitivity of the Raman spectrum of silicon nanocrystals to the intensity of laser irradiation even at a stable temperature, in contrast to the spectrum of monocrystalline silicon. This fact is interpreted by establishing in the measurement area a non-thermal distribution of phonons, depending on the level of optical excitation, which as a result affects the Raman spectrum of nanocrystals in the form of a low-frequency shift of the phonon band of nanocrystals.

3. Evaluation of the stimulating effect of the intensity of laser radiation on the crystallization processes of amorphous silicon induced by tin and its threshold character was determined. This result is interpreted as a phase transition of tin from a solid to a liquid state at the appropriate intensity of laser radiation. This may indicate in favor of the tin-induced crystallization mechanism of amorphous silicon due to the formation of the Sn-Si eutectic.

**The practical significance of the results presented in the dissertation is:**

1. The confirmed possibility of using continuous laser radiation simultaneously to create the temperature conditions of tin-induced crystallization of amorphous silicon, to measure the temperature of the object of processing, the size of the nanocrystals formed, and the fraction of the volume occupied by them can be the fundamental basis for a new technology of quality control film nanocrystalline silicon with a specified band gap in the process of its manufacture, in particular, for solar cells of the cascade type.
2. The results obtained in the work can be used to improve the manufacturing technology and quality control of Si/Sn/Si layered structures for the manufacture of electronic photoelectric conversion devices.

**Keywords:** silicon, amorphous, nanocrystalline, crystallization, tin, thin films, metal-induced crystallization, laser, Raman scattering.

### Список публікацій за темою дисертації

Матеріали дисертаційної роботи, що представлені публікаціями у наукових журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії та входять до періодичних наукових видань, проіндексованих у базі Scopus:

1. Neimash, V., Shepelyavyi, P., Nikolenko, A., Strelchuk, V., Chegel, V., Olkhovyk, I. and Voronov, S. 2023. The Role of tin in the Formation of Micro- and Nano-Structured Surfaces of Layered Si–Sn–Si Films (SCOPUS/WoS Q3). *Ukrainian Journal of Physics*. 68, 4 (Jun. 2023), 284. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.284>.
2. V. B. Neimash, A. S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, P. Ye. Shepeliavyi, P. M. Litvinchuk, V. V. Melnyk, I. V. Olhovich. 2019. Formation of nanocrystals and their properties during tin induced and laser light stimulated crystallization of amorphous silicon (SCOPUS/WoS Q3). *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 22 (2), P. 206-214 (2019). DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo22.02.206>.

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних/вітчизняних наукових конференціях:

3. Neimash, V., Shepelyavyi, P., Nikolenko, A., Strelchuk, V., Chegel, V., Olkhovyk, I., Voronov, S. Study of surface roughness depending on the thickness of the Sn layer in Si-Sn-Si layered structures. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. 16-19 of August 2023 Bukovel, UKRAINE. Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 640.

4. І. В. Ольховик, В. Б. Неймаш, П. Є. Шепелявий, А. С. Ніколенко, В. В. Стрельчук, В. І. Чегель, С. О. Воронов. Роль олова у формуванні структури поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si. IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН–9». Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023 року. Матеріали конференції. – Ужгород: ТОВ "Рік-У", 2023. – 396 с.
5. І. В. Ольховик, В. Б. Неймаш, П. Є. Шепелявий, А. С. Ніколенко, В. В. Стрельчук, В. І. Чегель, С. О. Воронов. Дослідження структури шаруватих плівок SI\SN\SI виготовлених методом термічно-вакуумного осадження. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА–2023". Тези доповідей. Львів – 2023.
6. Illia Olkhovyk, Vladimir Neimash. Formation of nanocrystals during tin induced and laser light stimulated crystallization of amorphous silicon and their properties. International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA-2020». Abstracts of reports. Lviv, 2020.
7. Неймаш В. Б., Ніколенко А. С., Шепелявий П. Є., Стрельчук В. В., Литвинчук П. М., Мельник В. В., Ольховик І. В. Лазерна стимуляція індукованої оловом нанокристалізації аморфного кремнію. VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН–8». Матеріали конференції. – Ужгород: Видавець ТОВ "Рік-У", 2018. – 554 с.
8. Ілля Ольховик, Віктор Мельник, Володимир Неймаш. Індукована оловом кристалізація аморфного кремнію під лазерним опроміненням. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2017": Тези доповідей. Львів – 2017.
9. Olkhovvk I., Neimash V. Sn induced crystallization of the amorphous Si under laser radiation. The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations”. Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International Summer School, 19-26 August, 2017. Edited by Dr. Olena Fesenko. - Lviv: Eurosvit, 2017. -P. 108.

10. Nikolenko, A., Strelchuk, V., Shepelyavyi, P., Neimash, V., Olkhovyk, I. Tin-induced crystallization of amorphous silicon by pulsed laser irradiation. INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NONOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26 August 2017, Chernivtsi. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: SME Burlaka, 2017. – P. 854.



## ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ .....	2
SUMMARY .....	9
ВСТУП .....	20
РОЗДІЛ 1. МІСЦЕ І РОЛЬ ЛАЗЕРНИХ ОБРОБОК КРЕМНІЮ В ПЕРСПЕКТИВАХ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ. ....	32
1.1. Проблема ефективності сонячних елементів.....	32
1.2. Металами індукована кристалізація аморфних напівпровідників .....	40
1.3. Вплив домішки олова на властивості кремнію .....	46
1.4. Механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію .....	52
1.5. Використання лазерного випромінювання для створення умов кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом.....	55
Висновки до Розділу 1 .....	59
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ. ....	61
2.1. Об'єкти досліджень та підготовка експериментальних зразків .....	61
2.2. Методи досліджень тонко-плівкових планарних структур .....	62
2.2.1. Растрова електронна мікроскопія.....	62
2.2.2. Рентгенівський флуоресцентний аналіз.....	63
2.2.3. Атомно-силова мікроскопія .....	63
2.2.4. Раманівська спектроскопія.....	64
2.3. Дослідження фазового складу тонко-плівкового кремнію методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла.....	66
Висновки до Розділу 2 .....	70
РОЗДІЛ 3. МІКРО – ТА НАНОСТРУКТУРА ШАРУВАТИХ ПЛІВОК SI/SN/SI, УТВОРЕНИХ МЕТОДОМ ПАРОВОГО ОСАДЖЕННЯ.....	71
3.1. Опис та постановка експерименту.....	71
3.2. Особливості та механізми формування рельєфу поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si .....	73
Висновки до Розділу 3 .....	84

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ В ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ a-SI/SN.....	86
4.1. Опис постановки експерименту.....	86
4.2. Вплив потужності лазерного випромінювання на формування нанокристалів на підкладці боросилікатного скла.....	88
4.3. Вплив потужності лазерного випромінювання на формування нанокристалів на підкладці з монокристалічного кремнію.....	93
Висновки до Розділу 4.....	104
РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ ІНДУКОВАНА ОЛОВОМ ПІД ДІЄЮ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ .....	105
5.1. Опис постановки експерименту.....	105
5.2. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення за різною потужністю.....	108
5.2.1. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення $\lambda =$ 1070 нм, $\tau = 150$ мкс на параметри кристалічності.....	110
5.2.2. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення $\lambda =$ 1070 нм, $\tau = 10$ нс на параметри кристалічності.....	112
5.2.3. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення $\lambda =$ 535 нм, $\tau = 10$ нс на параметри кристалічності.....	116
Висновки до Розділу 5.....	118
ГОЛОВНІ ВИСНОВКИ.....	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	122
ДОДАТОК А.....	132

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

CE	—	сонячний елемент
a-Si	—	аморфний кремній
nc-Si	—	нанокристалічний кремній
c-Si	—	монокристалічний кремній
МІК	—	металом індукована кристалізація
KPC	-	комбінаційне розсіювання світла
CEM	-	скануюча електронна мікроскопія
АСМ	-	атомно-силовий мікроскоп
BSG	-	борсилікатне скло

## ВСТУП

### Актуальність теми

Кристалічні напівпровідникові плівки є важливими матеріалами для багатьох сучасних технологій в таких областях, як мікроелектроніка, оптоелектроніка, технології створення дисплеїв і фотоелектричних перетворювачів. Однак, тонкі напівпровідникові плівки, отримані осадженням з газової фази, як правило, аморфні. Перетворення аморфних плівок у кристалічні є дуже важливим завданням для розвитку вищезгаданих технологій.

Одним з шляхів принципового підвищення ефективності фотоелектричних приладів може бути створення каскадних сонячних елементів на основі квантових точок у вигляді нанокристалів напівпровідників. Кристалізація аморфних матеріалів індукована металами є одним із методів виготовлення нанокристалів напівпровідників. Метали в контакті з аморфними напівпровідниками можуть викликати їх кристалізацію при відносно низьких температурах (до 120 °C).

Найпоширенішим матеріалом для сонячних елементів є кремній. Фотоелектричні перетворювачі енергії основою яких є кремній є домінуючими на ринку (понад 80 %). Розвиток технологій перетворення сонячної енергії відбувається по двом основним напрямам.

Перший напрям – збільшення ефективності перетворення енергії Сонця в електричну.

Другий напрям – здешевлення вартості виробництва сонячних елементів.

Сонячні елементи, що складаються з одного р – n переходу мають обмежену межу коефіцієнту корисної дії. Що пов'язано з наступними факторами. Якщо енергія кванта світла  $h\nu$  менша за ширину забороненої зони  $E_c$ , то такі кванти світла не поглинаються напівпровідником. Якщо енергія кванта світла з енергією більшою за ширину забороненої зони  $h\nu > E_c$  надлишок енергії  $E_c - h\nu$  переходить у теплову енергію. Межа ефективності

для фотоелектричних перетворювачів, які використовують внутрішній фотоэффект досягає всього 26 %. Сучасні технології промислового виробництва дозволяють досягти ефективності сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію з ефективністю 20 – 22 %. Проте подальший розвиток технологій не може збільшити ефективність більше ніж на 4 % у зв'язку з принциповими фізичними обмеженнями.

Завдяки розробці сонячних елементів на основі тонких плівок гідрогенізованого аморфного кремнію, було досягнуто значний прогрес у зниженні собівартості сонячних панелей. Навіть при обмеженій теоретичній максимальній ефективності, яка становить всього 12%, собівартість фотоелектричних конвертерів на тонких плівках гідрогенізованого аморфного кремнію виявляється значно нижчою, ніж у випадку сонячних елементів на полікристалічному кремнії. Однак ці сонячні елементи залишаються конкурентоспроможними лише на ринку короткострокового використання, оскільки гідрогенізований аморфний кремній виявляється нестійким під впливом сонячного випромінювання, і протягом року експлуатації їх ефективність зменшується майже на 40%.

Нанокристалічний кремній відкриває нові можливості для сонячної енергетики. Перехід від аморфної стану до кристалічного стану матеріалу суттєво змінює властивості кремнію через квантові ефекти, і це важливий крок у розвитку сонячних технологій. Кремній стає прямозонним напівпровідником і має значно кращу здатність поглинати світло, як аморфний кремній та на 2 порядки ефективніше ніж монокристалічний та полікристалічний кремній порівняно з монокристалічним і полікристалічним кремнієм - вдвічі більше.

При тому, що нанокристалічний кремній менше чутливий до впливу світла, порівняно з аморфним кремнієм.

Якщо розміри кристалів кремнію в інтервалі 1 - 10 нм, то такі нанокристали мають властивості квантових точок. Ширина забороненої зони змінюється від 1,7 еВ до 1,1 еВ. Такі властивості нанокристалів кремнію дозволяють реалізувати ідею сонячних елементів третього покоління: гетеро-

структуру з декількох р - n переходів. В такій конструкції кожен р-n перехід трансформує частину сонячного випромінювання. У такий спосіб зменшуються втрати енергії через охолодження гарячих носіїв, а існування вікна оптичної прозорості перетворюється з каналу втрат у можливість створення каскаду. Зі збільшенням числа переходів каскадного фотоелектричного перетворювача енергії теоретична межа його коефіцієнта корисної дії досягає до 87 %.

Складність реалізації фотоелектричних перетворювачів каскадного типу полягає у тому, що сучасні технології не дозволяють досягти достатньо точного контролю над розмірами нанокристалів кремнію в діапазоні від 1 до 10 нм. Основним методом виготовлення плівкового кремнію є осадження із газоплазмової фази. При використанні такого методу виготовлення нанокристалів на спочатку формуються кристали у діапазоні розмірів 1 – 10 нм, проте їх частка в аморфній матриці мала. При подальшому осадженні створюються кристали з розмірами 1 – 10 нм, а розміри вже утворених кристалів збільшуються. Таким чином формується матриця з розмірами кристалів від одиниць нанометрів до мікрометрів включно. Даний метод виготовлення кремнію не дозволяє розділити шари кристалів з різним домінантним розміром. Що є необхідною умовою для створення сонячних елементів каскадного типу.

Потреба у розробці технологій виготовлення та контролю якості плівкового нанокремнію для фотоелектричних перетворювачів вимагає проведення багатьох досліджень, що стосуються умов утворення нанокристалів кремнію з розмірами в діапазоні від 1 до 10 нанометрів під час фазової перетворення кремнію від аморфного до кристалічного стану.

Один із факторів, які впливають на властивості кремнію є легування оловом. Олово має однакову валентність з кремнієм, тому у забороненій зоні кремнію не з'являється додаткові енергетичні рівні, і, як наслідок, олово по відношенню до кремнію є рекомбінаційно нейтральним та електрично нейтральним.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:**

Дисертаційна робота виконувалась Національному технічному університеті України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" та в лабораторії радіаційних технологій Інституту фізики Національної академії наук України за підтримкою Цільової комплексної програми Національної академії наук України «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій» в рамках конкурсного проєкту № 12\20-Н «Індукована оловом нанокристалізація об'єму і наноструктуризація поверхні тонких плівок аморфного кремнію».

### **Мета роботи і завдання досліджень**

**Метою роботи** є дослідження впливу олова та лазерного опромінення на кристалізацію аморфного кремнію у шаруватих структурах a-Si/Sn та оцінка можливості його використання для управління розмірами нанокристалів. Дослідження поверхні шаруватих плівок Si/Sn/Si, виготовлених методом термічно-вакуумного осадження на форму і масштаб структуризації поверхні.

#### **Для досягнення мети роботи поставлено наступні завдання:**

1. Встановити проблеми отримання та використання зразків кремнію, навести шляхи їх вирішення.
2. Описати методику дослідження зразків кремнію та обробки її результатів.
3. Дослідити фазовий склад тонкоплівкового кремнію методом спектроскопії комбінаційного розсіювання.
4. Розкрити мікро – та наноструктуру шаруватих плівок Si/Sn/Si, що утворені методом парового осадження. Визначити вплив товщин шарів Si та Sn при виготовленні плівок методом термічного вакуумного напылення на форму і масштаб періодичної структуризації рельєфу поверхні.

5. Розглянути вплив лазерного опромінення та температури на формування і властивості нанокристалів кремнію в шаруватих структурах a-Si/Sn (на підкладці боросилікатного скла та на підкладці з монокристалічного кремнію). Експериментально виявити чутливість раманівського спектру нанокристалів кремнію до інтенсивності лазерного опромінення. Оцінити стимулюючий вплив параметрів лазерного випромінювання на кристалізацію аморфного кремнію індуковану оловом та встановити його пороговий характер.

6. Розглянути вплив імпульсного лазерного опромінення на МІК в тонких плівках a-Si/Sn в режимах:  $\lambda = 1.07$  мкм ,  $p = 150$  мкс;  $\lambda = 1.07$   $\mu\text{m}$  ,  $p = 10$  ns;  $\lambda = 535$  нм ,  $p = 10$  нс.

**Об'єкт дослідження** – плівкові шаруваті структури a-Si/Sn та механізм впливу олова та лазерного опромінення на процеси кристалізації аморфного кремнію.

**Предмет дослідження** – кристалізація аморфного кремнію індукована оловом під дією лазерного опромінення з утворенням нанокристалів кремнію.

**Методи дослідження:** спектроскопія комбінаційного розсіювання; оптична мікроскопія; растрова електронна мікроскопія; атомно-силова мікроскопія; рентгено-флуоресцентний мікроаналіз.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у тому, що

**Вперше:**

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 оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію має не теплову (тобто не впливаючу на температуру зразку) складову. Висунута гіпотеза механізму її дії через збільшення розчинності аморфного Si в олові



на інтерфейсі їх шарів під час ОІК в наслідок ослаблення і обриву ковалентних зв'язків a-Si, викликаних фото-іонізацією лазерним світлом та екрануванням нерівноважними фото-електронами.

3. Експериментально показано, що саме нетеплова складова впливу лазерного світла викликає нелінійний за інтенсивністю «червоний» зсув раманівського спектру нанокристалічного кремнію, на відміну від спектру монокристалічного Si. Це може свідчити на користь гіпотези про нерівноважну заселеність фононів через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження лазерним світлом.

#### **Удосконалено:**

1. Удосконалено технологію виготовлення шаруватих плівок Si/Sn/Si за методом термічно-вакуумного осадження із газової фази в плані покращення контролю їх якості завдяки з'ясуванню впливу співвідношення товщин шарів на мікроструктуру об'єму та рельєфу поверхні плівок.
2. Удосконалено точність оцінки розмірів нанокристалів Si із аналізу їх Раманівських спектрів завдяки експериментальному виявленню нелінійної чутливості таких спектрів до інтенсивності світлового збудження комбінаційного розсіювання.

#### **Набуло подальшого розвитку:**

1. Розуміння впливу головних параметрів лазерного випромінювання: довжини хвилі випромінювання, тривалості лазерного імпульсу та інтенсивності лазерного опромінення та температури на формування нанокристалів кремнію в шаруватих структурах Si/Sn, Si/Sn/Si при різних умовах тепловідводу.

2. Експериментальне підтвердження чутливості раманівського спектру нанокристалів кремнію до інтенсивності лазерного опромінення навіть при

стабільній температурі на відміну від спектру монокристалічного кремнію. Цей факт інтерпретовано встановленням в області вимірювання нетеплового розподілу фононів, залежного від рівня оптичного збудження, що в результаті впливає на раманівський спектр нанокристалів у вигляді низькочастотного зсуву фононної смуги нанокристалів.

3. Оцінювання стимулюючого впливу інтенсивності лазерного випромінювання на процеси кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом та встановлено його пороговий характер. Даний результат інтерпретовано фазовим переходом олова із твердого у рідкий стан при відповідній інтенсивності лазерного випромінювання. Це може свідчити на користь механізму кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом через утворення евтектики Sn-Si.

### **Практичне значення отриманих результатів**

1. Підтверджені можливості використання безперервного лазерного випромінювання для створення температурних умов кристалізації аморфного кремнію індукованої оловом. Та одночасно для контролю температури обробки, розміру новостворених кристалів та частки нанокристалічної кремнієвої фази в шаруватих структурах Si/Sn за допомогою аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла
2. Отримані в роботі результати можуть бути використані для вдосконалення технології виготовлення аморфно-кристалічних нанокомпозитів на основі кремнію і контролю якості шаруватих структур Si/Sn/Si для виробництва електронних приладів фотоелектричного перетворення.

### **Особистий внесок здобувача**

У цій дисертаційній роботі представлені результати експериментальних досліджень у яких здобувач виконав наступні задачі:

1. Приймав участь у виготовленні тонко-плівкових шаруватих структур на установці вакуумного напилення УВН - 2М – 1.

2. Приймав участь у вимірюванні спектрів комбінаційного розсіювання світла на спектрометрі Horiba Jobin Yvon T64000, проводив аналіз раманівських спектрів за допомогою спеціального програмного забезпечення, з метою оцінки розмірів кристалів кремнію та частки нанокристалічної фази в аморфній матриці.
3. Проводив аналіз результатів експериментів растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії і рентгено-флуоресцентного мікроаналізу.
4. Здобувач приймав активну участь у обговоренні причин структуризації поверхні шаруватих плівок Si/Sn/Si які виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію та олова вже на етапі виготовлення зразків, причин прискорення кристалізації аморфного кремнію індукованого оловом при опроміненні лазерним опроміненням в порівнянні з відпалом у темноті, обговоренні особливості впливу параметрів імпульсного лазерного опромінення на процеси переходу аморфного кремнію у кристалічний стан, зокрема впливу довжини хвилі лазерного випромінювання на кристалізацію аморфного кремнію.

Підготовка матеріалів для висвітлення результатів роботи у фахових міжнародних наукових журналах та тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях відбувалась спільно з співавторами. Здобувач представляв результати наукової роботи на конференціях у формі усних доповідей.

### **Апробація результатів дисертації**

За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових робіт, у тому числі 2 статі у фахових міжнародних наукових журналах та 8 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Матеріали дисертаційної роботи, що представлені публікаціями у наукових журналах, які входять до переліку наукових фахових видань

України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії та входять до періодичних наукових видань, проіндексованих у базі Scopus:

1. Neimash, V., Shepelyavyi, P., Nikolenko, A., Strelchuk, V., Chegel, V., Olkhovyk, I. and Voronov, S. 2023. The Role of tin in the Formation of Micro- and Nano-Structured Surfaces of Layered Si–Sn–Si Films (SCOPUS/WoS Q3). *Ukrainian Journal of Physics*. 68, 4 (Jun. 2023), 284. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.284>.
2. V. B. Neimash, A. S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, P. Ye. Shepeliavyi, P. M. Litvinchuk, V. V. Melnyk, I. V. Olhovich. 2019. Formation of nanocrystals and their properties during tin induced and laser light stimulated crystallization of amorphous silicon (SCOPUS/WoS Q3). *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 22 (2), P. 206-214 (2019). DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo22.02.206>.

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних/вітчизняних наукових конференціях:

3. Study of surface roughness depending on the thickness of the Sn layer in Si-Sn-Si layered structures. INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS”. 16-19 of August 2023 Bukovel, UKRAINE. Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 640.
4. Роль олова у формуванні структури поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si. IX УКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ З ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ УНКФН–9. Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023 року. Матеріали конференції. – Ужгород: ТОВ "Рік-У", 2023. – 396 с.

5. Дослідження структури шаруватих плівок  $\text{Si}/\text{Sn}/\text{Si}$  виготовлених методом термічно-вакуумного осадження. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА–2023". Львів, 16 - 18 травня 2023 року.
6. Вплив товщини шару Sn на структуру поверхні у шаруватих структурах Si-Sn-Si. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання - 2023». Київ, 4 – 5 квітня 2023.
7. FORMATION OF NANOCRYSTALS DURING TIN INDUCED AND LASER LIGHT STIMULATED CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS SILICON AND THEIR PROPERTIES. International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics HEUREKA-2020. Lviv. October 6-7, 2020.
8. Sn induced crystallization of the amorphous Si under laser radiation. The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations”. Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International Summer School, 19-26 August, 2017. Edited by Dr. Olena Fesenko. - Lviv: Eurosvit, 2017. -P. 108.
9. Tin-induced crystallization of amorphous silicon by pulsed laser irradiation. INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26 August 2017, Chernivtsi. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: SME Burlaka, 2017. – P. 854.
10. Лазерна стимуляція індукованої оловом нанокристалізації аморфного кремнію. VIII УКРАЇНСЬКА НАУКОВА КОНФЕРЕНЦІЯ З ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ УНКФН–8. Матеріали конференції. – Ужгород: Видавець ТОВ "Рік-У", 2018. – 554 с.

## Структура та обсяг роботи

Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків та списку цитованої літератури. Вона викладена на 134 сторінках та містить 68 рисунків, 2 таблиці і список літературних джерел ( 82 найменувань).

У **вступі** обґрунтовується актуальність теми, загальні положення, формулюється мета і завдання дослідження. Ставляться задачі для її досягнення. Перераховуються методи дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів. Стисло перераховуються отримані наукові результати та практичне значення результатів представлених у дисертації.

У **першому** розділі описані основні проблеми ефективності сонячних елементів. Розглянуті фізичні та технічні обмеження ефективності. Виявлено, що підвищення ефективності сонячних елементів можна досягти завдяки використанню сонячних елементів каскадного типу. Описані основні недоліки існуючих СЕ каскадного типу та шляхи подолання за рахунок реалізації СЕ каскадного типу на основі нанокристалічного кремнію. Показано, що одною з перешкод реалізації – недостатній розвиток технологій керування розмірами та розділення шарів з різними розмірами нанокристалів. Детально описано сучасні уявлення про механізм сприяння оловом переходу кремнію із аморфного у кристалічний стан. Приведено результати експериментів, що свідчать про здатність лазерного опромінення впливати на такий перехід. Обґрунтована мета дослідження і сформульовані експериментальні задачі для її досягнення.

У **другому** розділі перераховуються методи дослідження плівкових напівпровідникових матеріалів (виготовлення шаруватих структур Si/Sn/Si; електронна мікроскопія; атомно-силова мікроскопія; комбінаційне розсіювання світла; рентгенівський флуоресцентний аналіз). Викладені методики обробки експериментальних даних.

У **третьому** розділі представлені результати дослідження особливостей мікроструктури поверхні та об'єму шаруватих плівок Si/Sn/Si, які виготовлені

шляхом послідовного осадження парів кремнію та олова і використані у роботі в якості об'єктів дослідження. Показано, що первопричиною структуризації поверхні плівок Si/Sn/Si, є розплавлення і розпад на мікро-краплі шару олова під час осадження кремнію.

У **четвертому** розділі представлені результати дослідження впливу потужності лазера та температури при різних умовах тепловідводу на процес утворення нанокристалів кремнію у плівкових напівпровідникових матеріалах Si/Sn, Si/Sn/Si. Продемонстровано, що процеси кристалізації аморфного кремнію індукованого оловом прискорюються під дією лазерного опромінення і без впливу на температуру. Також, продемонстровано чутливість раманівського спектру новостворених нанокристалів до інтенсивності лазерного випромінювання.

У **п'ятому** розділі представлені результати дослідження впливу на оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію кількох видів імпульсного лазерного опромінення. Засобами раманівської спектроскопії шаруватих структур Si/Sn та Si/Sn/Si проаналізовано особливості генерації і накопичення нанокристалів Si під лазерним опроміненням з довжиною хвилі 535 нм і 1070 нм з тривалістю імпульсів 10 нс і 150 мкс в діапазоні потужності лазерного променя від  $1,4 \cdot 10^4 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$  до  $2,18 \cdot 10^8 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ .

Як і випадку опромінення безперервним лазером, утворення, ріст і накопичення нанокристалів тут теж мають порогів характер залежності від інтенсивності світла. Експериментально показано, що змінюючи потужність лазерного променя в імпульсі і кількість серій одноімпульсних сканувань можливо регулювати розмір і концентрацію нанокристалів в аморфно-кристалічному нанокompозиті, що утворюється, з 1,5 до 5,0 нм і з 40 до 90% відповідно. Цей результат може служити принциповою основою для розробки технологій виготовлення шаруватих структур нанокремнію з різною шириною забороненої зони для СЕ каскадного типу на кремнієвих наноточках.

## РОЗДІЛ 1. МІСЦЕ І РОЛЬ ЛАЗЕРНИХ ОБРОБОК КРЕМНІЮ В ПЕРСПЕКТИВАХ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ.

### 1.1. Проблема ефективності сонячних елементів

Сонячний елемент або фотоелемент — це електронний пристрій, який перетворює енергію світла безпосередньо в електрику за допомогою фотоелектричного ефекту [1]. Принцип дії сонячного елементу ( на рис. 1.1) можна пояснити розглянувши перетворювач з  $p - n$  - переходом. Такі з'єднання створюються легуванням однієї сторони пристрою  $p$  - типу, а іншої —  $n$  - типу, наприклад, у випадку кремнію шляхом легування бором або фосфором відповідно . Під час опромінення фотоелектричного перетворювача сонячним світлом фотони потрапляють на сонячний елемент і поглинаються напівпровідником. Коли фотони поглинаються, електрони переходять з валентної зони в зону провідності утворюючи електронно-діркові пари . Якщо електронно-діркові пари створюються поблизу з'єднання матеріалів  $p$  - типу та  $n$  - типу, місцеве електричне поле розносить їх до протилежних електродів, утворюючи надлишок електронів з одного боку та надлишок дірок з іншого. В наслідок чого отримується електричний струм.

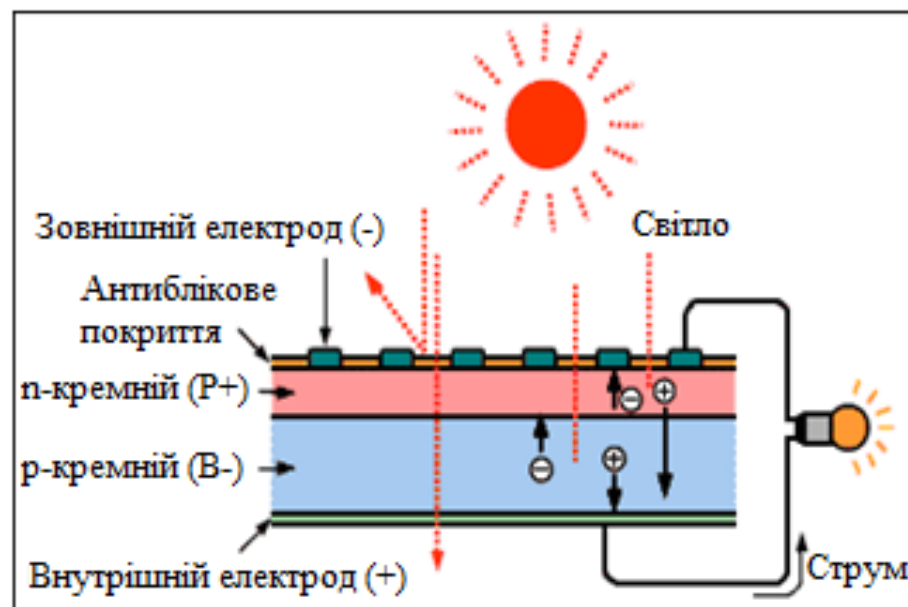


Рис. 1.1. Виникнення фотоелектричного струму в сонячному елементі [1].



Проте фотоелектричні системи, які мають лише один р–п-перехід, підпадають під нижню межу ефективності. Якщо енергія кванта світла  $h\nu$  менша за ширину забороненої зони  $E_c$ , то такі кванти світла не поглинаються напівпровідником. Якщо енергія кванта світла з енергією більшою за ширину забороненої зони  $h\nu > E_c$  надлишок енергії  $E_c - h\nu$  переходить у теплову енергію. Враховуючі це, сонячні елементи на основі одного р – п переходу з оптимальною шириною забороненої зони ( 1,34 еВ – пік інтенсивності сонячного спектру) мають максимальну теоретичну ефективність 33,16%, (обмеження Шоклі–Квейссера [2]).

Розшифровка причин межі Шоклі – Квейссера наведена на рис. 1.2. Чорним позначена енергія, яка може бути використана як корисна електрична потужність (межа ефективності Шоклі – Квейссера); рожевим – втрати, коли енергія кванта світла  $h\nu$  менша за ширину забороненої зони; зеленим – це втрата енергії, коли кванти з енергією більшою за ширину забороненої зони  $h\nu > E_c$  надлишок енергії віддають у тепло внаслідок електрон-фононної взаємодії; синім - це енергія, що втрачена в результаті інших причин.

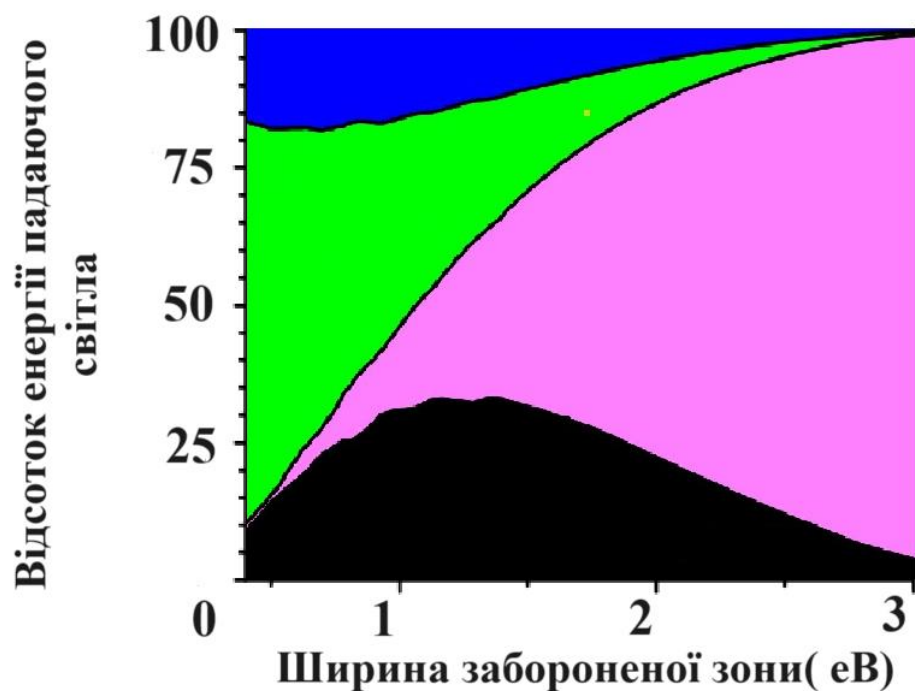


Рис. 1.2. Розшифровка причин межі Шоклі–Квейссера.

Отримання сонячних елементів з коефіцієнтом корисної дії більшим за межу ефективності Шоклі – Квейссера можливе завдяки використанню сонячних елементів третього покоління – це сонячні батареї з кількома р–п-переходами. Використання кількох напівпровідникових матеріалів дозволяє поглинати ширший діапазон довжин хвиль, підвищуючи ефективність перетворення сонячного світла клітини в електричну енергію. Використання кількох напівпровідникових матеріалів з різними ширинами заборонених зон дозволяє поглинати ширший діапазон довжин хвиль, а отже поглинатимуть на різні довжини світлових хвиль, перетворюючи частину енергії, яка інакше була б втрачена на релаксацію. Підвищуючи ефективність перетворення сонячного світла в електричну.

Наприклад, якщо мати комірку з двома забороненими зонами, одну налаштовану на червоне світло, а іншу на зелене, тоді додаткова енергія зеленого, блакитного та синього світла буде втрачена лише на заборонену зону матеріалу, чутливого до зеленого, тоді як енергія червоного, жовтого та помаранчевого кольорів буде втрачена лише в забороненій зоні чутливого до червоного матеріалу. Ідеальні ширини забороненої зони для двозонного пристрою становлять 0,77 eV і 1,70 eV [3].

Треба зауважити, що світло певної довжини хвилі не сильно взаємодіє з матеріалами, які мають більшу заборонену зону ніж енергія фотону світла. Це означає, що можна створити сонячний елемент з багатьма р – п переходами, накладаючи різні матеріали з різними ширинами забороненої зони один на одного наступним чином: перший р – п перехід на широкозонному напівпровіднику поглинає лише найбільш високо енергетичну частину спектра, пропускаючи крізь себе інші. Другий перехід працює на середнє енергетичній частини спектра. І третій – на вузькозонному напівпровіднику поглинає довгохвильову частину спектра, що залишилася. У такий спосіб зменшуються втрати енергії через охолодження гарячих носіїв, а існування

вікна оптичної прозорості перетворюється з каналу втрат у можливість створення додаткового каскаду генерації.

Схематичне зображення принципу дії сонячного елемента каскадного типу продемонстровано на рис. 1.3 [4].

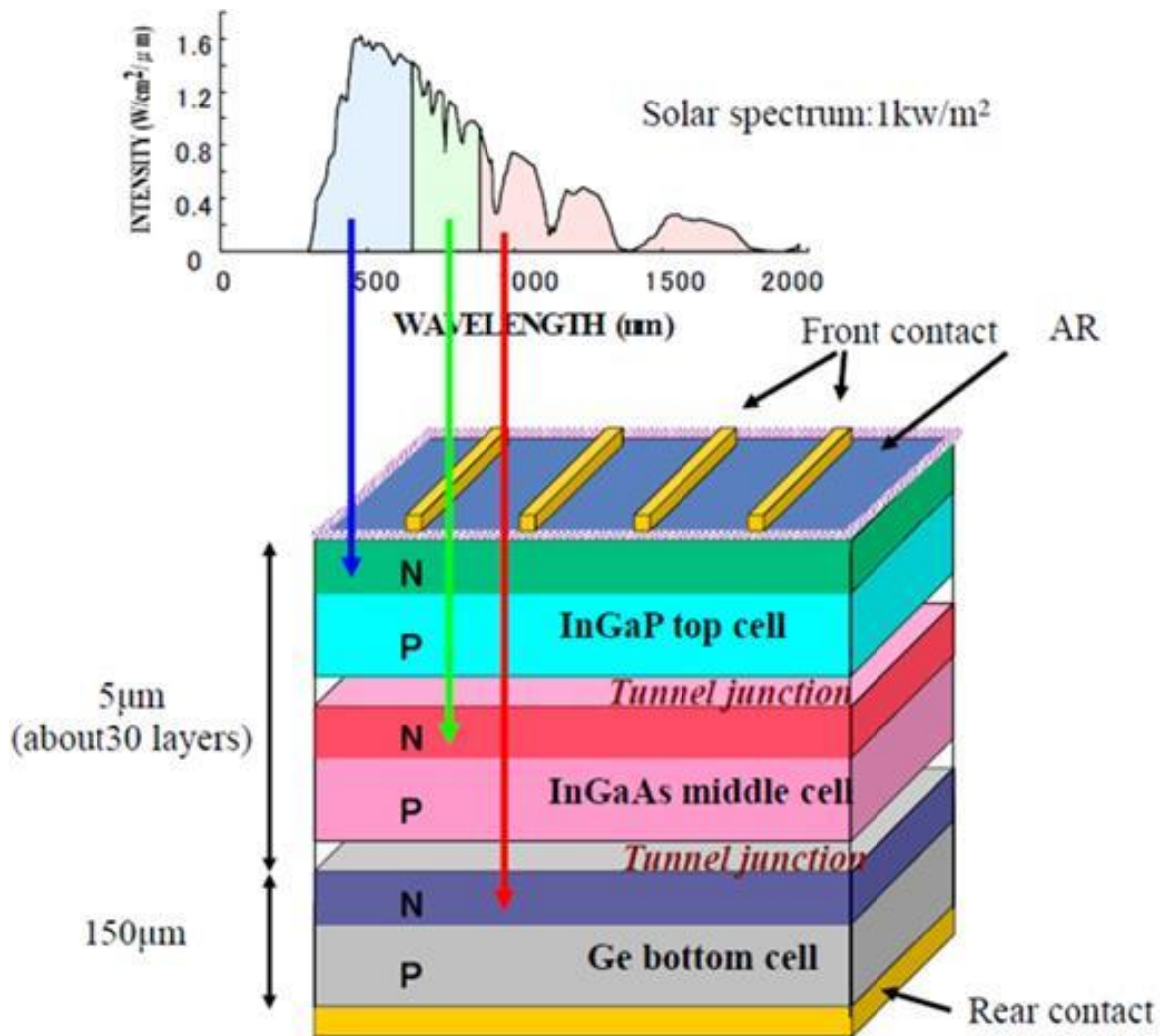
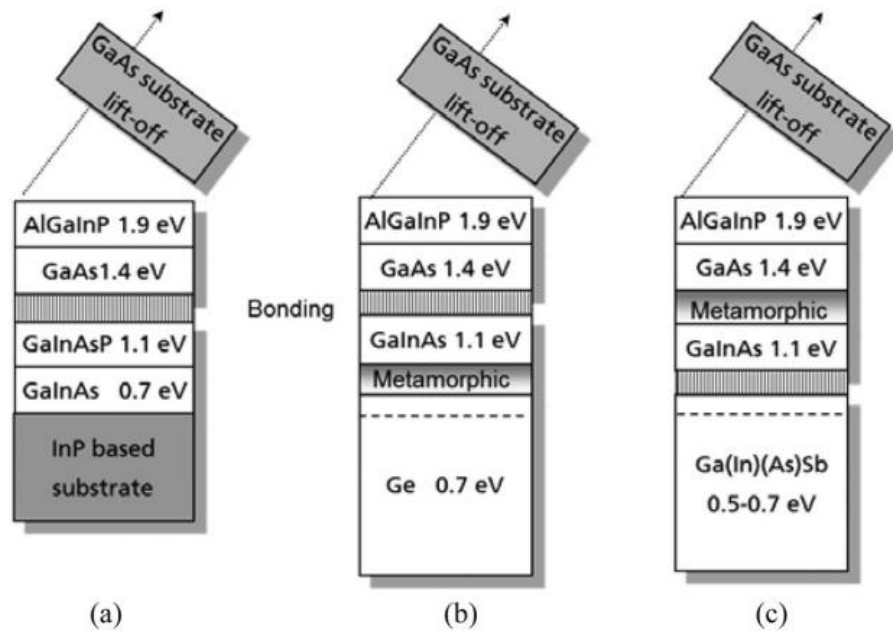


Рис. 1.3. Принцип дії каскадного фотоелектричного перетворювача для випадку сонячного елемента з потрійним переходом GaInP / InGaAs / Ge [4].

Найефективніші лабораторні зразки сонячних елементів, що складаються з р – n переходів ( на рис. 1.4) з різними ширинами заборонених зон елементів продемонстрували ефективність понад 46 % під концентрованим сонячним світлом [5].



**Рис. 1.4.** Схема сонячних елементів для 4 – х перехідних сонячних елементів. (а) на основі InP, (б) на основі Ge, (в) на основі GaSb [5].

При цьому ефективність досягається за рахунок збільшення складності та вартості виробництва. І на сьогоднішній день їх висока ціна та відсутність відпрацьованих технологій виготовлення обмежують їх використання у високе співвідношення ціни та продуктивності обмежили їх використання до спеціальних ролей, зокрема в аерокосмічній галузі.

Одним з шляхів підвищення ефективності сонячних елементів каскадного типу є сонячні елементи на квантових точках. Квантові точки — це напівпровідникові частинки, які були зменшені до розміру радіуса екситона Бора, і через міркування квантової механіки енергії електронів, які можуть існувати в них, стають кінцевими, дуже схожими на енергії в атомі. Квантові точки називають «штучними атомами». Ці енергетичні рівні можна регулювати шляхом зміни їх розміру, який, у свою чергу, визначає заборонену зону. Точки можна вирощувати в діапазоні розмірів, дозволяючи їм виражати різноманітні заборонені зони без зміни основного матеріалу [5].

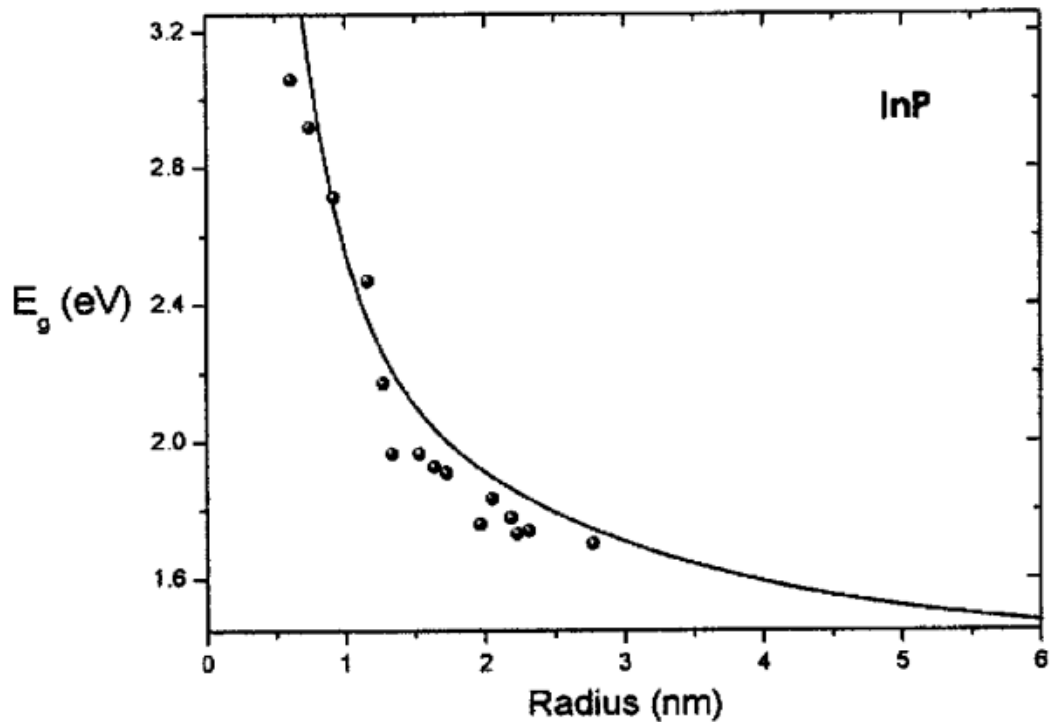


Рис. 1.5. Порівняння експериментальних і розрахованих ефективних енергій забороненої зони для напівпровідника InP як функцій радіуса точки. Експериментальні дані зображені символами, а теоретичні прогнози суцільними кривими [5].

Проте більшість напівпровідників на яких реалізуються сонячні елементи каскадного типу [4 - 11] з квантовими точками базуються на важких металах (PbSe, CdSe, InP) є токсичними і створюють додаткові проблеми з переробкою та утилізацією. На рис. 1.5 зображена залежність ширини забороненої зони від розміру нанокристалів.

Нетоксичні матеріали для виготовлення сонячних елементів на квантових точках, такі як кремній є перспективним завдяки їх безпечності та широкій поширеності. Нанокристалічний кремній (nc-Si) представляє собою структуру, в якій кристалічні домени мають розміри порядку кількох нанометрів від 1 до 10 нм. Це має важливі наслідки для властивостей сонячних елементів. Розглянемо основні аспекти сонячних елементів на основі нанокристалічного кремнію.

Контроль над мікроструктурою, зокрема над розміром нанокристалів дозволяє створити сонячні елементи каскадного типу, які завдяки використанню різних фотоелектричних шарів з різними ширинами забороненої зони, можуть поглинати більший діапазон довжин хвиль світла, включаючи від ультрафіолетового до інфрачервоного. На рис. 1.6. продемонстрована залежність ефективних енергій забороненої зони для нанокристалів кремнію як функцій радіуса точки [12].

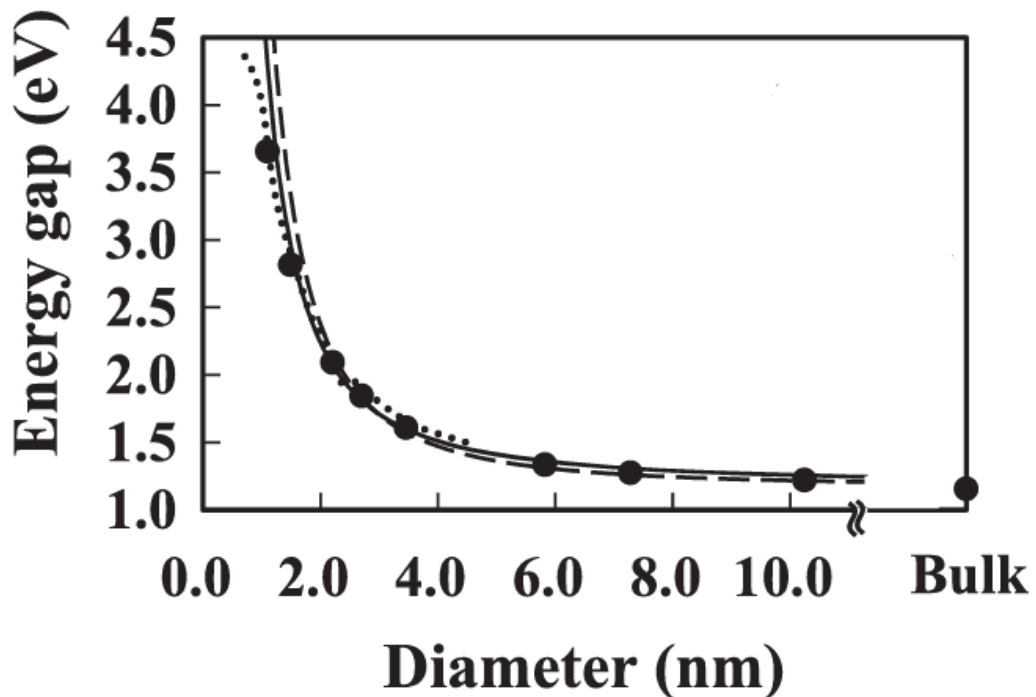


Рис. 1.6. Залежність ефективних енергій забороненої зони для нанокристалів кремнію як функцій радіуса точки [12].

В таких фотоелектричних перетворювачах шари з нанокристалічного кремнію можуть замінити аморфний кремній в багатошарових структурах і в структурах типу НІТ (Hetero junction with Intrinsic Thin-layer) [13]. Можна виокремити дві головні переваги нанокристалічного стану матеріалу над аналогом з аморфним станом матеріалу. А саме: значно вища стабільність до інтенсивної засвітки та можливість керувати властивостями матеріалу. В залежності від розміру та кількості нанокристалів властивості плівки будуть змінюватись [14 – 16]. Можливість змінювати властивості плівки дозволяє

використовувати цей матеріал для різних шарів сонячного елементу - широкозонне вікно,  $i$  - шар, базова область, буферний чи тунельний шар.

Типовою структурою тонкоплівкових сонячних елементів є  $p-i-n$  або  $n-i-p$  структура, в якій  $p$  - шар відіграє роль вікна, а  $i$  - шар - поглинає сонячне випромінювання (активний шар фотоелектричного перетворювача). Вимоги до матеріалів з яких складається сонячний елемент різні. До матеріалу, з якого виготовлений  $p$  - шар основною вимогою є широка заборонена зона.  $P$  - шар повинен бути широкозонним, щоб бути прозорим до сонячного випромінювання та пропускати більшу частину сонячного випромінювання в активну область перетворювача ( $i$  - шар), де воно  $i$  поглинається [17].

Особливість нанокристалічного кремнію полягає в тому, що шириною забороненої зони цього матеріалу можна керувати в доволі широких межах (1,1 – 1,7 еВ) за допомогою зміни розмірів кристалів в діапазоні 1 – 10 нм, це дозволяє використання цього матеріалу як для  $p$  - шару так і для  $i$  - шару [17].

Каскадні СЕ на напівпровідниках різних сортів з різною шириною забороненої зони (наприклад типу  $A_{III}B_V$ ) і з різною кристалічною структурою неминуче утворюють між своїми шарами дефекти невідповідності, на яких відбуваються суттєві втрати нерівноважних носіїв заряду і відповідно енергії фотоперетворення. Цього недоліку позбавлений каскад з різнозонних шарів нанокристалів Si, бо вони є структурно ізоморфними. Адже мають однакову структуру: нанокристали в аморфному кремнії.

Найбільш поширеним нині способом формування тонких плівок з нанокристалів є осадження Si з високочастотної водневої плазми [18 - 22].

Для нього характерно формування малих нанокристалів на початкових етапах утворення, але в малих концентраціях. З часом концентрація нанокристалів зростає, але їх домінантний розмір зростає теж. Це практично

унеможлиблює селективне формування шарів нанокристалів Si різного розміру, тобто з різною шириною забороненої зони.

На наш погляд, певні перспективи подолання цього протиріччя може дати формування нанокристалів за допомогою ефекту металом індукованої кристалізації аморфного кремнію.

## **1.2. Металами індукована кристалізація аморфних напівпровідників**

Вперше явище металом індукованої кристалізації було помічено у 1969 році, коли Oki, Ogawa, Fujiki [23] встановили, що кристалізація аморфного Ge (a-Ge) відбувається при низьких температурах ( $120^{\circ}\text{C}$ ), у випадку, коли він контактує з наступними металами Al, Ag, Au, Cu. Наступні дослідження провели Bosnell і Voisay, вони продемонстрували зменшення температури кристалізації для аморфного Si (до  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ) при контакті з металом [24]. В цих дослідженнях аморфні напівпровідники та метали були виготовлені методом послідовного осадження з газової фази термічно випаровуваних у вакуумі, а для детектування кристалізації досліджували дифракцію електронів.

Більш докладно цей ефект досліджували Herd, Chaudhari та Brodsky і співавтори [25] та інші [26 - 28], які використовували електронну мікроскопію. Ефект отримав назву «metal – contact – induced crystallization» [24]. Зараз цей ефект зазвичай називають «metal-induced crystallization» (MIC) («металом індукована кристалізація» – дослівний переклад). На рис. 1.7 продемонстрована кристалізація Si в сендвіч-плівці Si/Ag при  $570^{\circ}\text{C}$  (збільшення у 3300 разів) [25].



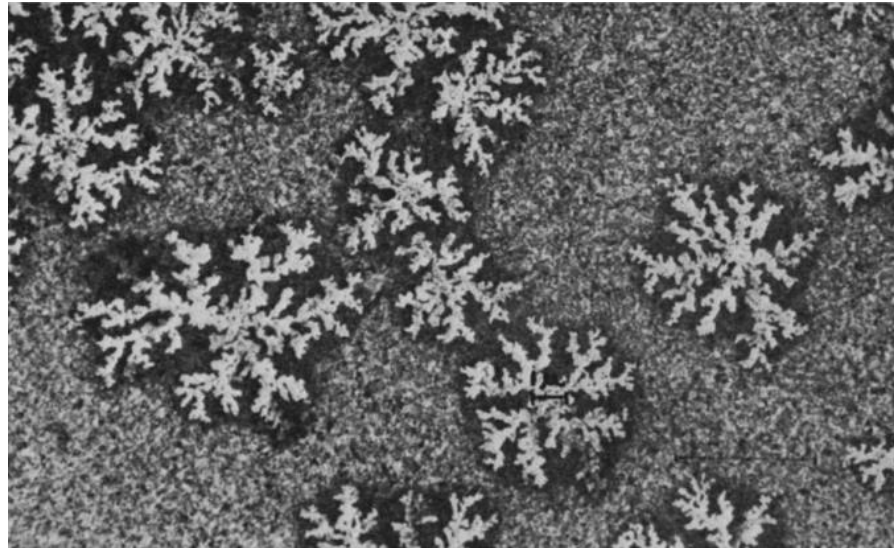


Рис. 1.7. Кристалізація Si в сендвіч-плівці Si/Ag при 570°C (збільшення у 3300 разів) [25].

Встановлено, що процес кристалізації аморфного напівпровідника індукованого металом включає в себе перемішування напівпровідника та металу. Оскільки, в металі знаходились нанокристали Si або Ge [25 - 27]. Вказувалося, що значну роль у кристалізації грає коефіцієнт дифузії на межі контакту між металом і напівпровідником.

У той же час, Brodsky і Turnbull [29] розглядали ідею, що кристалізація аморфного напівпровідника індукована металом відбувається через утворення евтектики, однорідної суміші, температура плавлення якої нижча, ніж у компонентів. У нашому випадку один компонент метал, а інший аморфний напівпровідник.

Використання просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) дало додатковий поштовх дослідженням металом індукованої кристалізації аморфних напівпровідників. Були досліджені наступні шаруваті структури: c-Al/ a-Si [30], c-Ag/ a-Ge [31], і c-Ag/ a-Si [32].

В дослідженнях було продемонстровано, що процес металом індукованої кристалізації не спричиняє формування рідкої фази: це повністю твердотільний процес [30 - 34]. У додаток до цього, при кристалізації аморфного напівпровідника індукованого металом у шаруватих структурах

Al/ a-Si [30], c-Ag/ a-Ge [31], і c-Ag/ a-Si [32] не було знайдено метастабільних сплавів метал-напівпровідник [30 - 34].

Процеси металом індукованої кристалізації можна розділити на дві категорії. Категорія А - це металом індукована кристалізація в евтектиці простих подвійних системах метал (Al, Au, Ag) та напівпровідник ( a-Si або a-Ge). Зазвичай, температура, при якій відбувається кристалізація аморфного напівпровідника індукована металом, є досить низькою. Категорія Б – це кристалізація аморфного напівпровідника індукована металом у системах аморфний напівпровідник ( a-Si або a-Ge) та перехідний метал (Ni, Pd, Pt та інші). У цьому випадку перехідний метал та напівпровідник утворюють силіциди. Зазвичай, температура, при якій відбувається кристалізація аморфного напівпровідника індукована металом, є досить високою.

На рис. 1.8 проілюстрований процес низькотемпературної кристалізації аморфного кремнію в контактi з шаром алюмінію [35]. Процес кристалізації відбувається наступним чином. В першу чергу відбувається змочування розплавленого аморфного кремнію з поверхнею алюмінієвого шару. Після того, як товщина змочуючого шару досягає критичної товщини починається процес трансформації кремнію з аморфного стану у кристалічний. Для продовження процесу кристалізації аморфного кремнію, атоми кремнію повинні продовжувати дифундувати у міжфазні межі Al/Si

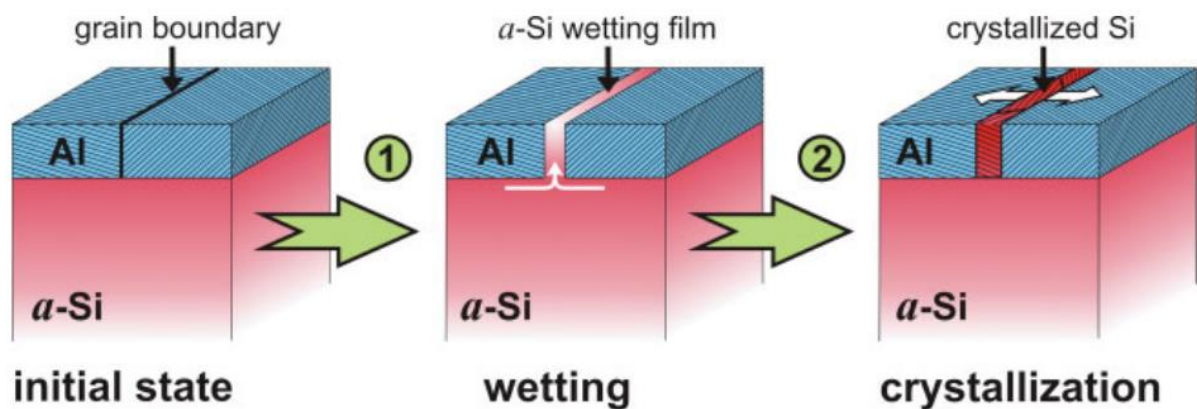


Рис. 1.8. Ілюстрація процесу низькотемпературної кристалізації a-Si в контактi з шаром алюмінію [35].

На рис. 1.9 показано еволюцію МІС на границі зерна алюмінію для структури c-Al(100 нм) / a-Si(150 нм) при відпалі при температурах, що підвищуються з кроком 10 °C (відпал 15 хвилин при кожній температурі) [36].

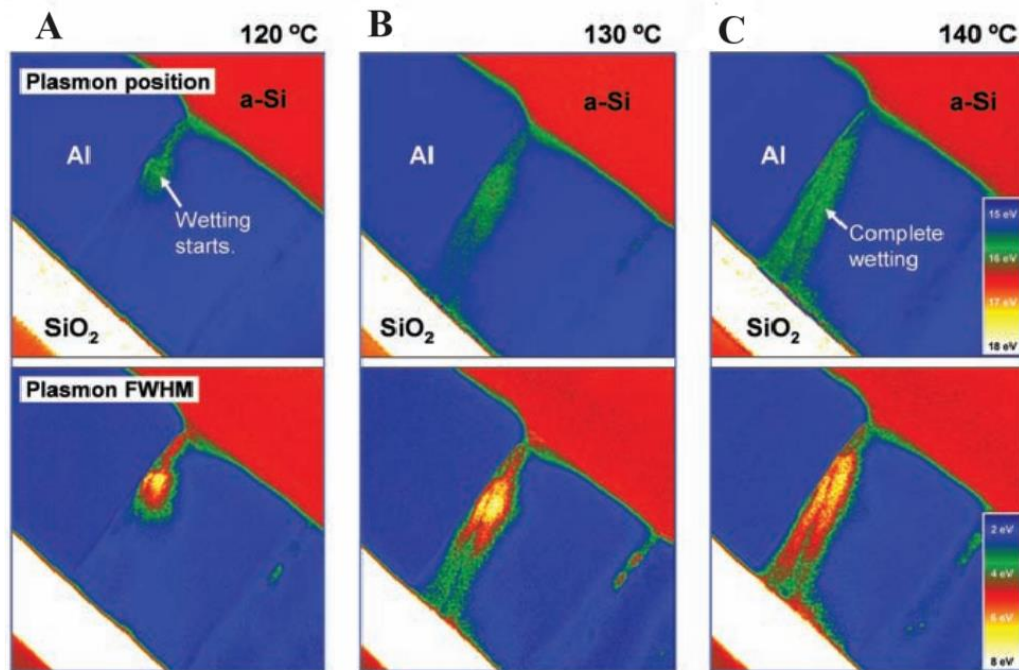


Рис. 1.9. Еволюція алюмінієм індукованої кристалізації для структури c-Al/a-Si = 100 нм/150 нм при відпалі при температурах 120 °C - 140 °C [36].

У роботі [37] продемонстровано процес обміну шарами Al і Si в режимі реального часу за допомогою трансмісійного електронного мікроскопа (на рис. 1.10). Така конвекція в твердому тілі обумовлена градієнтом напружки, що розвивається в двошаровій системі внаслідок фазового перетворення кремнію з аморфної стану у кристалічний.

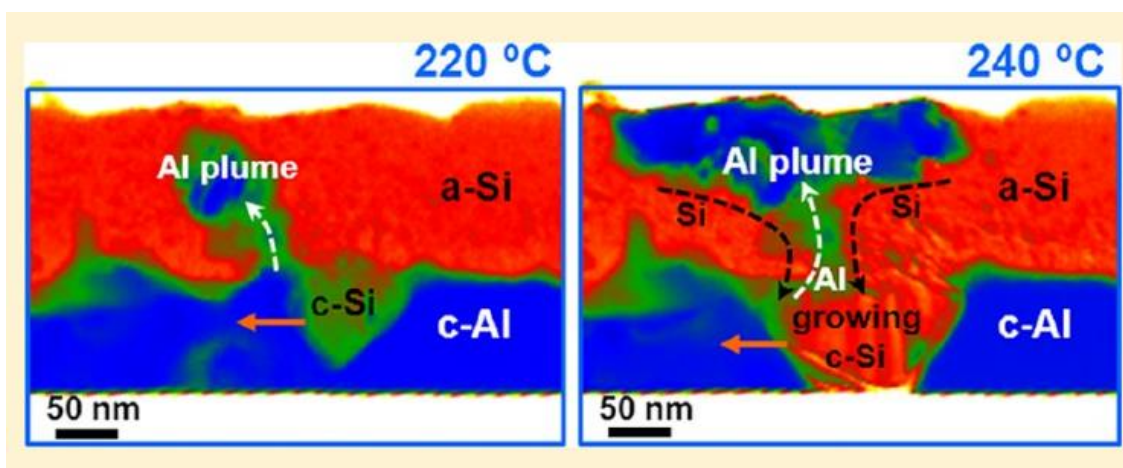


Рис. 1.10. Процес обміну шарами Al і Si [32].

Розглянемо інший механізм металом індукованої кристалізації, а саме кристалізація аморфного напівпровідника індукована металом у системах аморфний напівпровідник та перехідний метал. У цьому випадку перехідний метал та напівпровідник утворюють силіциди з перехідними металами, що утворюють силіциди з a-Si або a-Ge. Після чого утворюються нанокристали. На рис. 1.11 представлена схематична ілюстрація механізму Ni-індукованої кристалізації a-Si у c-Ni/a-Si [38]. Після нагрівання спочатку Ni реагує з a-Si з утворенням  $NiSi_2$  на межі c-Ni/a-Si. Потім c-Si зароджується на межі розділу між  $NiSi_2$  та a-Si. Постійна кристалізація c-Si здійснюється шляхом міграції  $NiSi_2$  всередині плівки a-Si, залишаючи за собою c-Si.

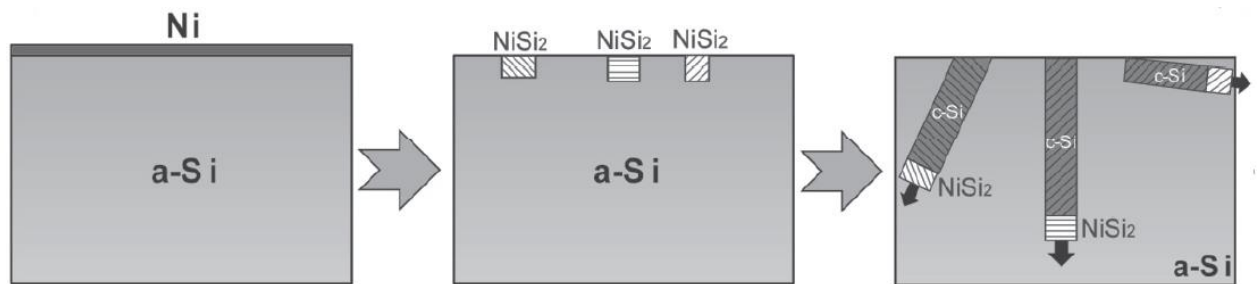


Рис. 1.11. Ілюстрація механізму Ni-індукованої кристалізації a-Si [38].

На рис. 1.12 продемонстровано зображення з просвічуючого електронного мікроскопу на якому зображена міграція  $NiSi_2$  в аморфному кремнії. Такий силідиц мігруючи у аморфному кремнії залишає за собою вже кристалічний кремній [39].

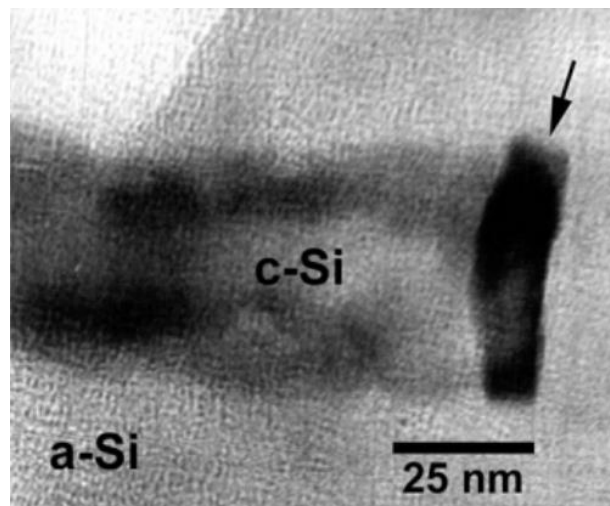
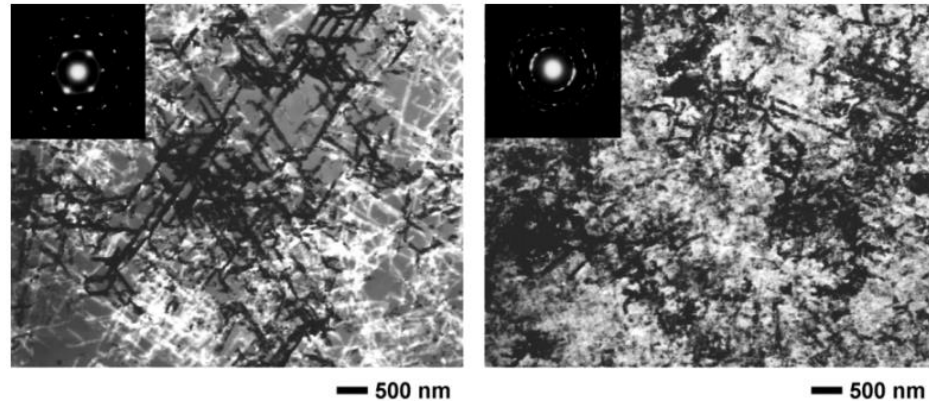


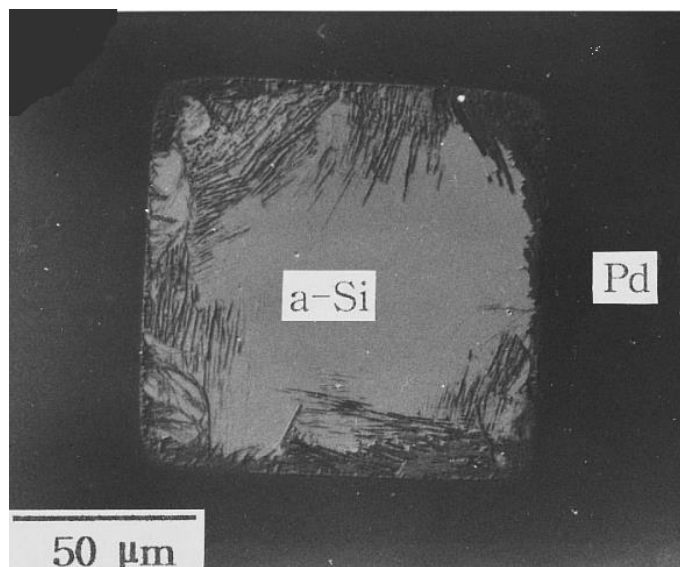
Рис. 1.12. ПЕМ зображення мігруючого  $NiSi_2$ [38].

На рис. 1.13 - продемонстровано зображення з просвічуючого електронного мікроскопу на якому зображена кристалізація кремнію індукована нікелем. Процес кристалізації відбувався при температурі 400 °C протягом 10 хв (зліва) та 30 хв (справа). В результаті термообробки були отримані кристали кремнію, що знаходяться в матриці аморфного кремнію [39].



**Рис. 1.13.** Зображення з просвічуючого електронного мікроскопу на якому зображена кристалізація кремнію індукована нікелем. Процес кристалізації відбувався при температурі 400 °C [39].

Рис. 1.14 демонструє латеральну кристалізацію плівки аморфного кремнію товщина якої складала 150 нм індуковану паладієм з товщиною шару 4 нм. Зображення зроблено за допомогою оптичного мікроскопа. Термічна обробка зразку відбувалась при температурі 500 °C протягом 5 годин [40].



**Рис. 1.14.** Зображення із оптичного мікроскопа латеральної кристалізації плівки a-Si індуковану Pd [40].

Потенційне застосування металом індукованої кристалізації, наприклад, тонкоплівкові фотоелектричні перетворювачі. Були розроблені сонячні елементи на основі c-Si з ефективністю вище 8% [41], отриманого методом алюмінієм індукованої кристалізації.

Проте, принциповим недоліком використання кристалізації аморфного кремнію за допомогою алюмінію є наступне. Алюміній є акцептором в кремнії, до того ж з великою розчинністю. Що в свою чергу створює додаткові проблеми при створенні інверсного шару для сонячних елементів. Використання більшості інших металів для побудови фотоелектричних перетворювачів за допомогою кристалізації аморфного кремнію індукованого металами теж має свої складнощі, які пов'язані з високою рекомбінаційною активністю цих металів до нерівноважних носіїв заряду. Цих недоліків позбавлене олово. Олово має однакову валентність з кремнієм, тому у забороненій зоні кремнію не з'являється додаткові енергетичні рівні, і, як наслідок, олово по відношенню до кремнію є рекомбінаційно нейтральним та електрично нейтральним.

### **1.3. Вплив домішки олова на властивості кремнію**

Тому при легуванні кремнію оловом в межах розчинності, олово не змінює електричні, оптичні та структурні властивості кремнію. З іншого боку наявність атомів олова в кремнії впливає на деградацію структурних, електричних, оптичних та рекомбінаційних характеристик. У роботах [42 – 44] продемонстровано сповільнення деградації при теплових обробках, а роботи [44 – 47] демонструють сповільнення деградації характеристик кремнію при опроміненні іонізуючою радіацією. Важливо зауважити, олово має прямий вплив на процеси утворення дефектів у структурі кремнію, які в подальшому спричиняють погіршення характеристик кремнію. Атоми олова, які присутні у кристалічному кремнії, суттєво уповільнюють накопичення вторинних



радіаційних дефектів. А радіаційні дефекти, в свою чергу, можуть викликати поступову несправність електронних пристроїв, які використовуються в пристроях, що працюють в умовах високої радіації [48]. Це відбувається тому, що атоми олова якими легований кремній слугують конкурентним стоком для первинних радіаційних дефектів, заважаючи їх участі в процесах утворення вторинних радіаційних дефектів. Механізм цієї дії полягає у взаємодії між атомами олова, які стискають кристалічну структуру кремнію через більший ковалентний радіус, та кремнієвими вакансіями, які утворюються внаслідок радіаційних процесів і приводять до розрихлення кристалічної структури. Крім того, при утворенні термодонорів, які є нанопреципітатами домішки кисню в кремнії, атоми олова відіграють роль конкурентних зародків і гальмують накопичення термодонорів за рахунок різниці у масі атома олова та кремнію (маса атома олова приблизно у 4 рази більше маси атома кремнію).

При легуванні аморфного кремнію домішкою олова оптична ширина забороненої зони  $E_g$  суттєво зменшується, що було продемонстровано у роботах [49 - 51]. Автори робіт [51, 52] показали, що при малих концентраціях Sn електропровідність сплаву кремнію з оловом має енергію активації близько  $E_g/2$ . При поступовому збільшенні концентрації олова з 1 до 2 атомних % відбувається перехід до стрибкової провідності.

Сплав Sn-Si має низьку евтектичну температуру 232 °C та сприяє низькотемпературному створенню кремнієвих нанодротів [53].

Розглянемо більш детально експеримент Md. Ahamad Mohiddon та M. Ghanashyam Krishna [53]. У цьому експерименті досліджувався ріст та оптичні властивості тонких плівок наноккомпозитів Sn – Si.

На підкладку боросилікатного скла шляхом послідовного осадження парів були нанесені шари олова з чистотою 99,99 % (500 нм) та кремнію 99,999 % (500 нм). Товщину шарів після осадження вимірювали за допомогою профілометра (XP-1, Ambios Technology) з похибкою  $\pm 0,2$  нм. Осадження відбувалось у вакуумі при залишковому тиску  $5 \cdot 10^{-4}$  Па, який

підтримувався під час всього осадження. Відстань від джерела до підкладки була постійною і дорівнювала 10 см.

На рис. 1.15 представлені рентгенограми зразків BSG/Sn/a-Si, осаджених та після термообробки при різних температурах від 300 до 500 ° С. Рентгенограми зразків після термообробки протягом 1 години, представлені на рис. 1.15. а–г . На цьому ж малюнку представлена також рентгенограма плівки Sn, нанесеної на BSG при відпалі протягом 15 годин при температурі 500 ° С (на рис. 1.15 д). Відразу після осадження зразок BSG/Sn/a-Si демонструє яскраві дифракційні піки наряду з широким дифузним горбом в районі  $2\theta = 27^\circ$ , обумовлений аморфною підкладкою і плівкою a-Si. Піки можна віднести до площин (200), (101), (220), (211), (112) і (312) тетрагональної фази металевого Sn (файл PCPDF № 23456).

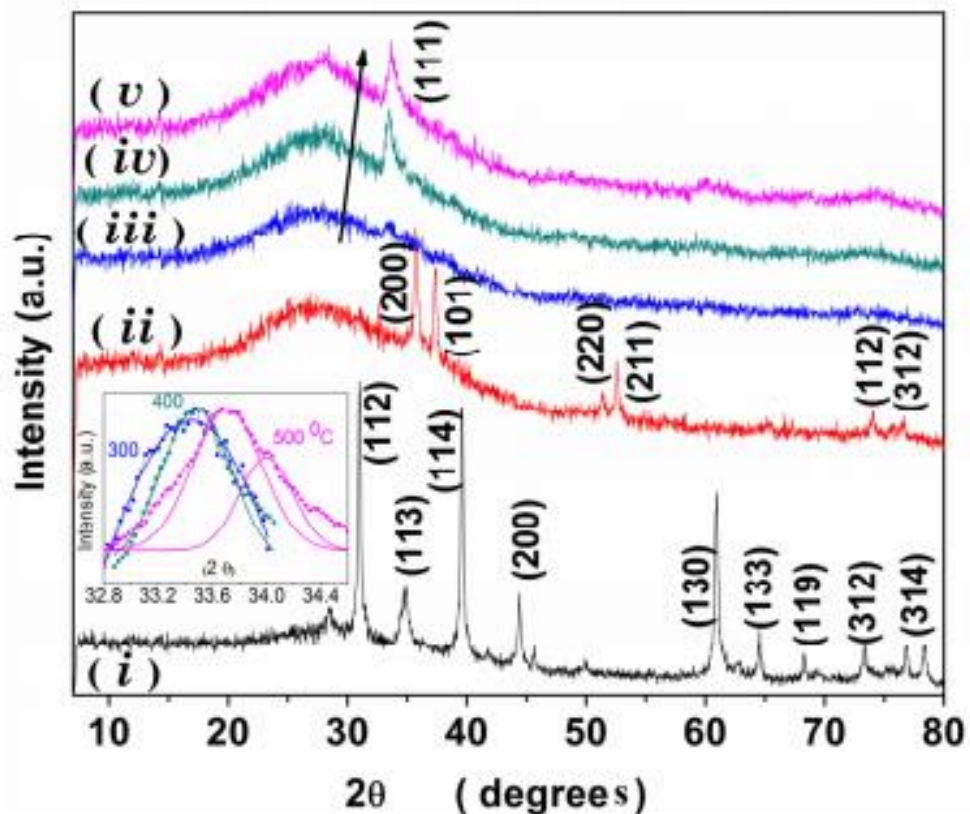


Рис. 1.15. Спектри рентгенівської дифракції після відпалу при різних температурах від 300 °С до 500 °С [54].

Однак при відпалі зразка при 300 ° С протягом 1 години відбувається цікава трансформація структури зразків. Слід зазначити, що всі піки



металевого Sn повністю видалені, а картина дифракції рентгенівських променів згадує картину аморфної плівки, за рахунок дуже розмитого піку при  $2\theta = 33,58$ , віднесеного до площини (111) алмазної кубічної форми Si. Інтенсивність цього піка збільшується при підвищенні температури відпалу до  $500^\circ\text{C}$ , як показано на рис. 1.15. г. Це вказує на те, що ступінь кристалізації Si покращується при підвищенні температури відпалу.

Розмір нанокристалів розраховувався за допомогою рівняння Шеррера [55]. Отримано наступний результат: при підвищенні температури відпалу з  $300^\circ\text{C}$  до  $400^\circ\text{C}$  розмір отриманих кристалів зростає з 5 нм до 14 нм.

Залежність розміру нанокристалів кремнію та олова від температури обробки продемонстрована на рис. 1.16.

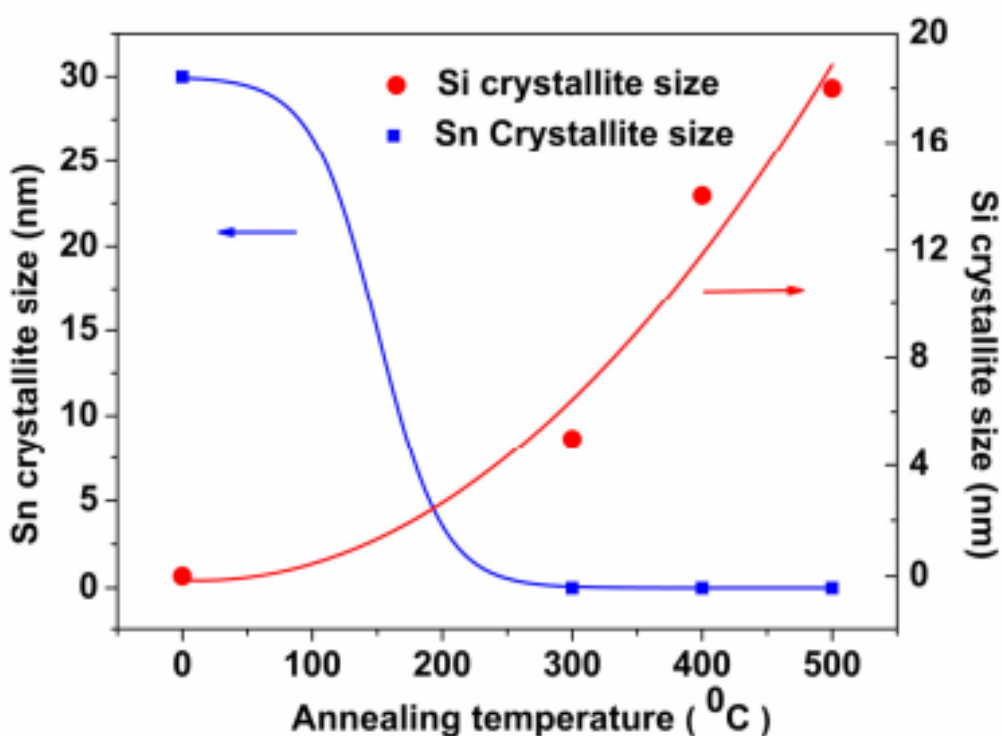


Рис. 1.16. Зміна розміру кристалів кремнію та олова від температури обробки [54].

Залежність спектрального поглинання на довжині хвилі 750 нм наведений на рис. 1.17.

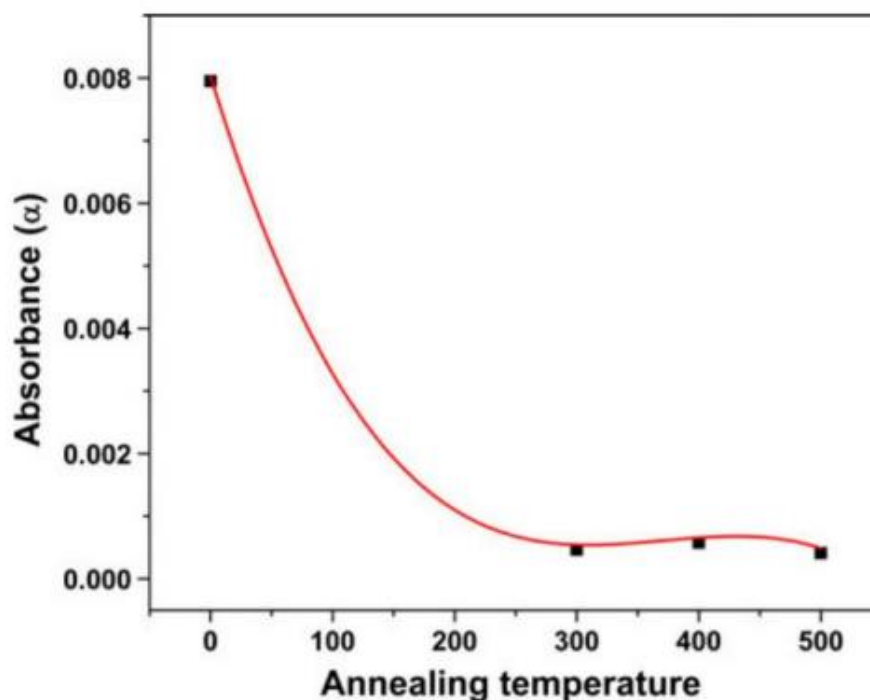


Рис. 1.17. Зміна оптичного поглинання хвилі довжиною 750 нм від температури відпалу [54].

З рис. 1.16 можна зробити важливий висновок. Для того, щоб нанокристали мали властивості квантових точок їх розмір має бути менше 10 нм. І з рис. 1.16 можна зробити висновок, що змінюючи температуру відпалу в діапазоні 200 °C – 300 °C ми можемо обмежити ріст кристалів. Що є важливим для створення сонячних елементів каскадного типу на квантових точках. Враховуючі, що існуючі технології не можуть подолати проблему неконтрольованого росту кристалів.

У роботі [56] встановлено, що домішка олова прискорює процес кристалізації аморфного кремнію вже безпосередньо після осадження плівки на підкладку при температурі 300 °C і у зразках з оловом присутня кристалічна фаза кремнію. Автори роботи провели наступний експеримент. Були виготовлені дві серії зразків отримані в процесі термічного випаровування з танталових випаровувачів монокристалічного кремнію марки КСФ – 4.5( I – серія зразків) та суміші порошків монокристалічного кремнію марки КСФ – 4.5 та олова (99,92 %) в співвідношенні 1/100 (II – серія зразків). Відпал

відбувався у вакуумі при залишковому тиску  $10^{-5}$  Па. Температура підкладки складала  $\sim 300$  °С. Після виготовлення зразки відпалювались у вакуумі в діапазоні температур 350 °С – 750 °С з кроком 50 °С. Час відпалу при кожній температурі складав 20 хвилин.

Було встановлено, що при відпалі зразків з другої серії при відпалі при температурі 350 °С можна отримати кристали кремнію з домінантним розміром 3 нм. А при збільшенні температури відпалу домінантний розмір кристалів збільшується до 4,5 нм, тобто збільшення розміру в 1,5 раз. При тому, що зразки першої серії (без легування оловом) після термообробки були повністю аморфними. З чого автори роботи роблять висновок, що легування тонкоплівкового аморфного кремнію домішкою олова призводить до зниження температури кристалізації аморфного кремнію.

У роботі [57] автори розглядають більш широкі діапазони вмісту домішки олова від 1 до 5 вагових відсотка. Крім того, демонструють, що частка нанокристалічної кремнієвої фази в плівці може досягати 90 %. Зразки виготовлялись шляхом термічного випаровування з танталових випаровувачів монокристалічного кремнію марки КЄФ – 4.5 (99,999) % та олова (99,92 %) у різних вагових співвідношеннях. Відпал відбувався у вакуумі при залишковому тиску  $10^{-5}$  Па.

В результаті досліджень було виявлено, що плівки, леговані оловом вже безпосередньо після осадження містять кристалічну складову. На рис. 1.18 видно, що у спектрах таких плівок проявляється відносно вузька смуга з частотним положенням  $\sim 510$  см<sup>-1</sup>, характерна для нанокристалічного кремнію.

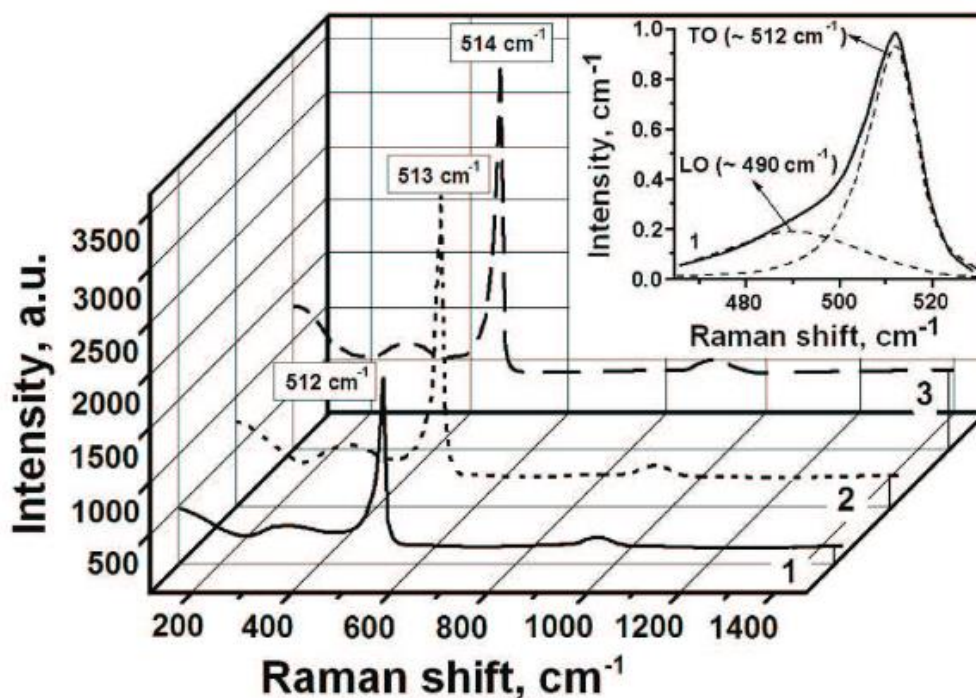


Рис. 1.18. Спектри комбінаційного розсіювання світла плівок Si–Sn сплаву з вмістом Sn близько 1 ат.%, виміряні безпосередньо після виготовлення (1) та після 30 хв відпалу при 450 ° C (2) і 700 ° C (3) [57].

Після відпалу частка нанокристалічної кремнієвої фази в плівці зростає до 90 %. Отриманий цим методом нанокомпозит, може бути використаний для створення сонячних елементів каскадного типу на квантових точках.

Тому розглянемо більш детально конкретні фізичні механізми металом індукованої кристалізації за участю олова.

#### 1.4. Механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію

У роботі [58] представлена фізична модель, що пояснює кристалізацію аморфного кремнію індуковану рідким оловом. На рисунку 1.19 продемонстровано межу між аморфним кремнієм ( на рисунку позначені прозорими кружечками) та рідким оловом ( на рисунку позначені темними кружечками).

На межі кремній/олово відбувається екранування зв'язків між атомами аморфного кремнію вільними електронами металу. Що призводить до того, що полегшується розчинення кремнію в олові [59]. Завдяки дифузії атоми кремнію та рідкого олова перетинають межу розділу. Цей етап продемонстровано на рис. 1.19. б. на якому відбувається часткове перемішування Si та Sn. Тобто, в тонкому шарі на межі кремній/олово утворюється евтектика. При цьому аморфний кремній продовжує розчинятися, а розчинення супроводжується поглинанням тепла, тобто зниженням температури. В результаті зниження температури відбувається зменшення розчинності атомів кремнію в олові. На якомусь етапі це зниження розчинності приведе до пересичення розчину. Кремній почне випадати в осад у вигляді нанокристалів. Цей етап продемонстровано на рис. 1.19. в. При цьому утворюються нанокристали кремнію (на рисунку позначені червоним кольором). Під час їх кристалізації виділяється тепло, евтектичний розчин знову стає ненасиченим і процес розчинення аморфного кремнію починається знов. Враховуючі, що міжатомна енергія зв'язку в кристалічному стані значно вища, ніж в аморфному, то процес розчинення відбувається з саме аморфним кремнієм, а не з утвореними нанокристалами кремнію.

Тому отримуємо циклічний процес: під час розчинення аморфного кремнію в рідкому олові отримуємо пересичений розчин, який випадає в осад і утворюються нанокристали. Під час кристалізації виділяється тепло і знову починається розчинення аморфного кремнію. Цей процес продемонстровано на рис. 1.19. г – е.

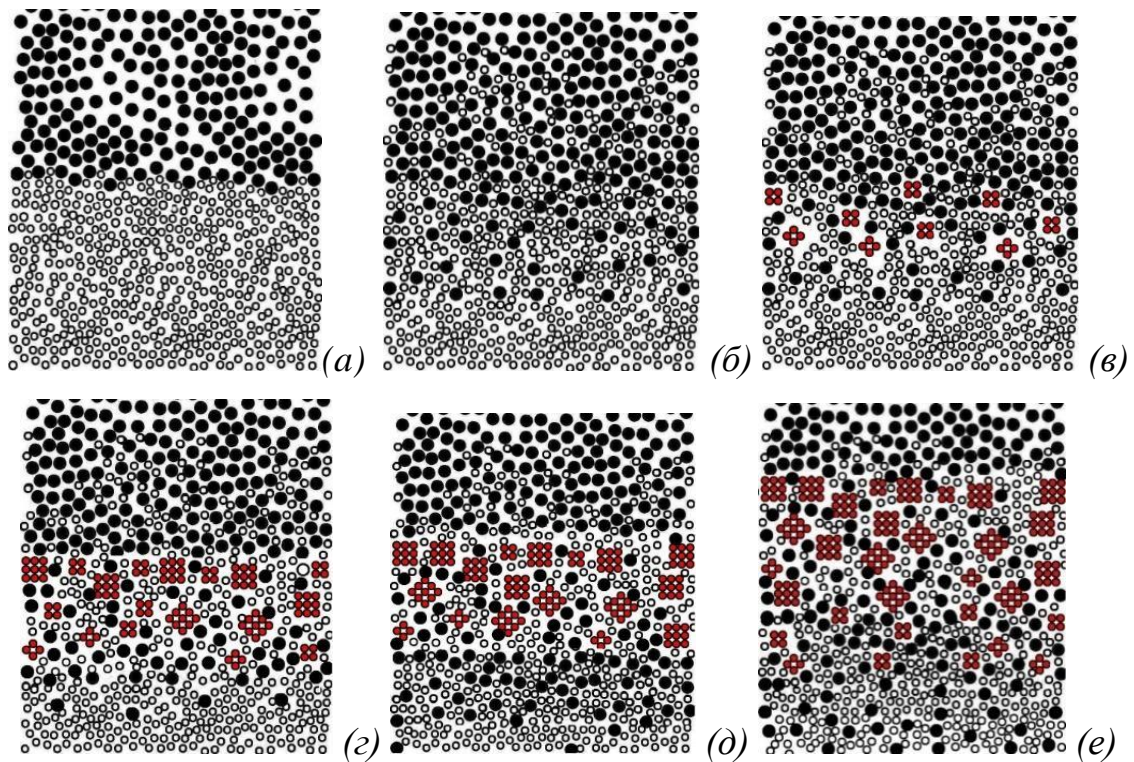


Рис. 1.19. Механізм індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію [58].

Розглянемо цей процес більш детально. Розчинність олова у кристалічному кремнії становить  $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$  [60], тому під час кристалізації атомів кремнію атоми олова витискаються з нього назад у шар евтектики і розчин стає ненасиченим. З іншого боку при формування кристалів кремнію виділяється тепло, яке підвищує температуру розчину та зменшує насиченість оловом у розчині кремнію. Підвищення температури, в свою чергу, запускає розчинення аморфного кремнію. Враховуючі, що розчинність в олові нанокристалів кремнію значно менша ніж аморфного кремнію, то відбувається накопичення саме нанокристалів кремнію.

На рис. 1.20 наведено графік фазових станів системи Sn-Si за даними роботи [58]. Автори роботи зазначають, що точка евтектики, яка позначає найнижчу температуру, при якій компоненти співіснують у рідкому стані для сплаву олово - кремній близька до температури плавлення олова ( $232^\circ \text{C}$ ) і що при наближенні до точки евтектики розчинність кремнію в олові значно зменшується. З цього факту автори роботи роблять висновок, що процес кристалізації кремнію при температурі  $300 - 400^\circ \text{C}$  можливий при малих



концентраціях аморфного кремнію. Порушення рівноваги може призвести до одного з двох процесів. Або розчинення аморфного кремнію, якщо зросте температура або концентрація олова. Або утворення нанокристалів кремнію, якщо зменшиться температура або зросте концентрація розчиненого аморфного кремнію.

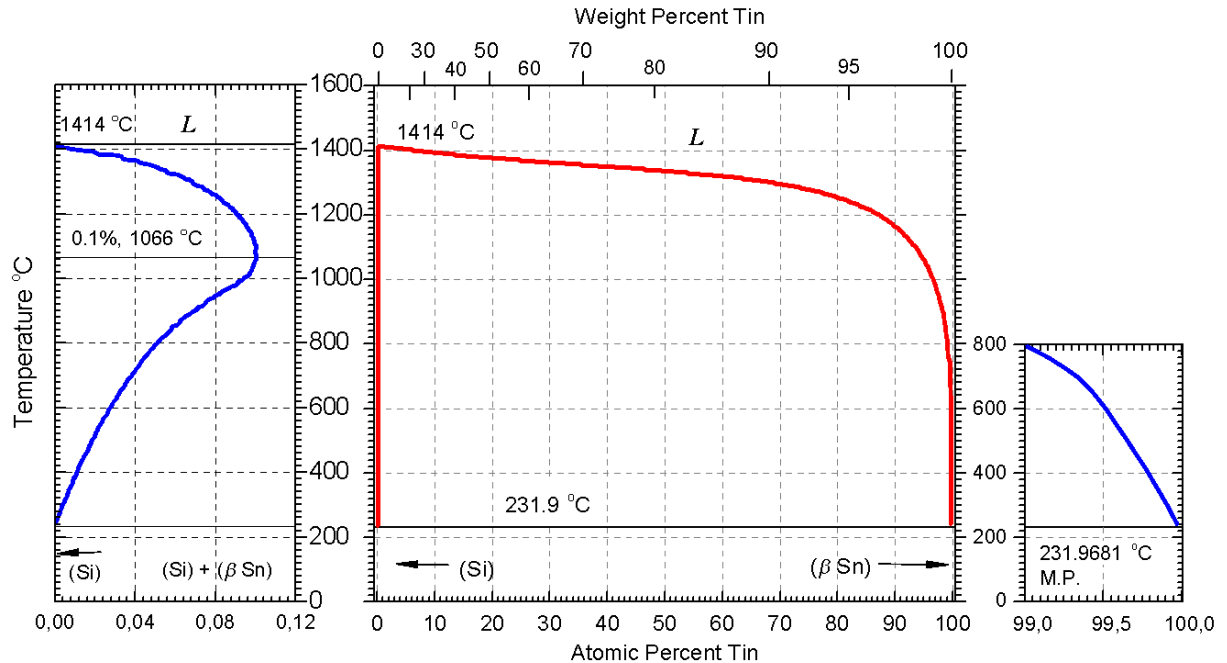


Рис. 1.20. Діаграма фазових станів системи Si-Sn за даними [58].

### 1.5. Використання лазерного випромінювання для створення умов кристалізації аморфного кремнію індуквану оловом

Протягом останніх двох десятиліть кристалізація аморфного кремнію та аморфного германію широко досліджується. Проте більшість робіт проводилася в умовах термічного відпалу. Слід зазначити, що швидкість нагрівання, що застосована до подвійних шарів a-Si/метал або a-Ge/метал потужним імпульсним лазером, набагато вища, ніж під час термічного відпалу [61]. Отже, характеристики кристалізації тонких плівок a-Si та a-Ge, індукованих металами за допомогою лазерного опромінення, можуть бути різними. Металом індуквана кристалізація аморфних напівпровідників під дією лазерного опромінення рідко досліджується. У цьому розділі розглянемо

характеристики кристалізації a-Si викликані за допомогою лазерного опромінення.

Кристалізації напівпровідника можна досягти імпульсним лазерним нагріванням. Це так звана вибухова кристалізація (explosive crystallization) — це механізм трансформації напівпровідників, який спостерігається в різних аморфних плівках, включаючи Ge [61] і Si [62], коли вони стимулюються механічним впливом: гострим стилусом, імпульсним лазерним нагріванням або торканням плівок із нагрітим скляним кінчиком. Щоб розповсюдження було самопідтримуваним, тепло, що виділяється під час кристалізації однієї області, повинно бути достатнім для стимулювання кристалізації сусідньої області. Це об'ємна теплота кристалізації, яка відрізняє явище вибухової кристалізації від металом індукованої кристалізації.

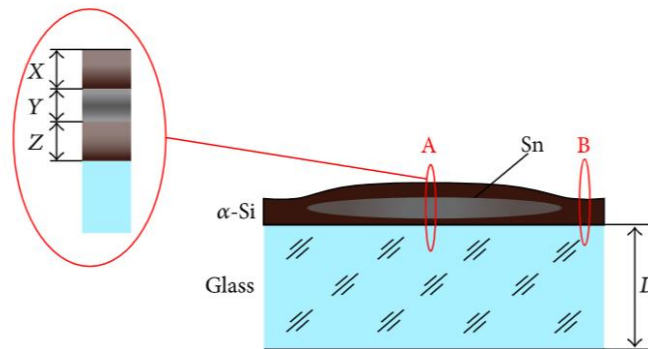
Проте лазерний відпал може слугувати не тільки одним з методів нагріву для стимуляції переходу напівпровідника з аморфного у кристалічний стан. А дозволяє також вимірювати спектри комбінаційного розсіювання під час нагріву зразка в режимі on-line будучи збудником КРС. Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання, в свою чергу, дає можливість контролювати температуру відпалу, розмір утворених нанокристалів. Також за допомогою комбінаційного розсіювання світла можливо оцінити відношення об'єму нанокристалічної фази до об'єму аморфної фази по співвідношенню областей кристалічних/аморфних смуг [63 – 65].

В роботі [66] запропоновано технологію низькотемпературного виробництва нанокристалічного кремнію за допомогою металом індукованої кристалізації, де лазерне опромінення дозволяє контролювати розмір та концентрацію нанокристалів в процесі їх утворення і росту.

Зразки були виготовлені шляхом осадження кремнію електронного класу чистоти (99,9999 %) та олова (99,92 %) за допомогою термічного випаровування у вакуумі на підкладку пластини з боросилікатного скла (на

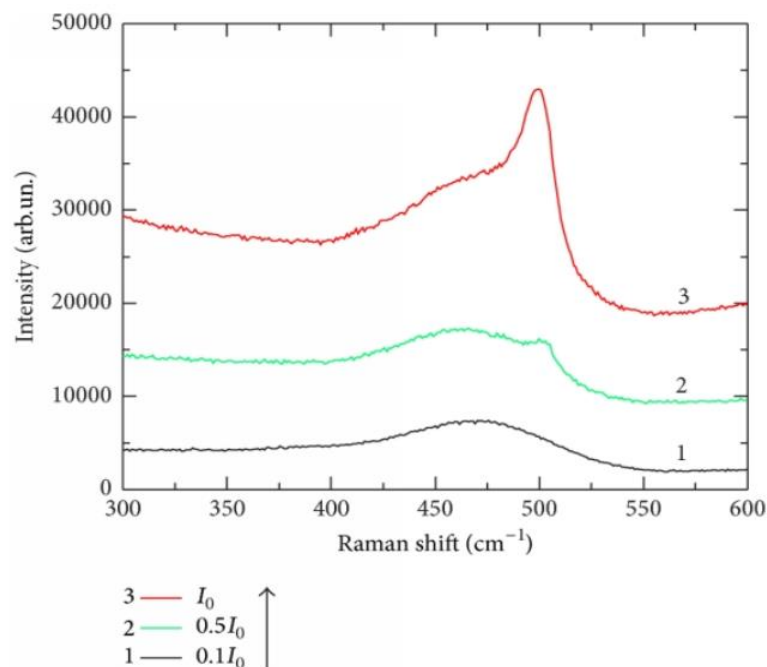


рис. 1.21). Температуру підкладки підтримували близько 150 °С. Товщини шарів змінювались від 50 нм до 200 нм, з кроком 50 нм.



**Рис. 1.21. Схеми поперечних перерізів шаруватих структур Si/Sn/Si [64].**

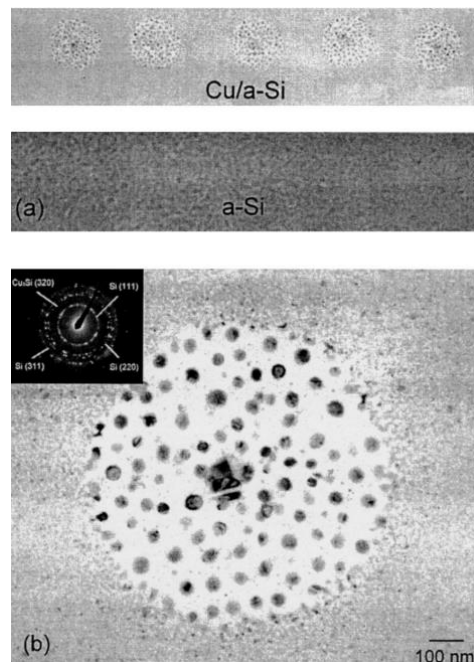
На рис. 1.22 [66] продемонстровано зміну характеру спектра комбінаційного розсіювання світла при збільшенні потужності лазерного опромінення. Поява піку в області  $480\text{ см}^{-1} - 520\text{ см}^{-1}$  свідчить про утворення нанокристалів кремнія.



**Рис. 1.22. Зміна характеру спектра комбінаційного розсіювання світла при збільшенні потужності лазерного опромінення [66].**

Автори роблять висновки, що швидкість утворення нанокристалів кремнію, їх розмір і концентрація контролюються локальною температурою всередині лазерної плями і тривалістю процесу нагріву і, отже, залежать від потужності опромінення і часу експозиції лазерного випромінювання.

Her і Wu досліджували кінетику кристалізації бішару a-Si/Cu при термічному та імпульсному лазерному відпалі [67]. Було відстежено зміну відбивної здатності двошарової плівки a-Si/Cu з часом протягом періодів нагрівання та охолодження процесу запису. Лазер 1 з довжиною хвилі 399 нм використовувався в імпульсному режимі для запису, тоді як лазер 2 з довжиною хвилі 422 нм використовувався в режимі безперервної опромінення. Потужність запису лазера 1 вибиралася рівною 6 мВт, 8 мВт і 10 мВт, а тривалість імпульсу змінювалася від 20 нс до 100 нс. На рис. 1.23.а показано зображення просвічуючої електронної мікроскопії (ТЕМ) двошару a-Si/Cu та одного шару a-Si після опромінення синім імпульсним лазером з довжиною хвилі 405 нм із потужністю 6 мВт протягом 50 нс, 100 нс, 150 нс, 200 нс і 250 нс.



**Рис. 1.23. (ТЕМ) зображення двошарової структури a-Si/Cu та одного шару a-Si після опромінення імпульсним лазерним пучком з довжиною хвилі 405 нм із потужністю 6 мВт [67].**

На рис. 1.23.в було виявлено, що осад  $Cu_3Si$  розміром десятки нанометрів рівномірно розподілений у полікристалічній матриці Si, яка була такою ж, як мікроструктура, знайдена в двошаровій плівці a-Si/Cu після термічного відпалу при 500 °C протягом трьох хвилин.

Існуючі дослідження впливу лазерного випромінювання на процеси металом індукованої кристалізації якісно демонструють можливість використання лазерного випромінення для трансформації напівпровідників з аморфного у кристалічний стан, що демонструє перспективність цього напрямку на шляху до створення сонячних елементів каскадного типу. Проте для розробки конкретних технологій виготовлення та контролю якості плівкового нанокристалічного кремнію необхідно дослідити механізми впливу параметрів лазерного опромінення таких як: потужність лазерного світла, довжини його хвилі, часу та температури опромінення на розмір та концентрацію нанокристалів.

### Висновки до Розділу 1

1. Каскадний принцип побудови СЕ дозволяє здійснити фотоелектричне перетворення сонячної енергії за допомогою внутрішнього фотоефекту з граничною ефективністю до 87%. Каскадний СЕ можливо створити із кількох ізоморфних шарів кремнієвого аморфно-кристалічного композиту з різною шириною забороненої зони за рахунок квантово-розмірного ефекту нанокристалів в діапазоні 1 - 8 нм.
2. Металом індукована кристалізація аморфного кремнію дозволяє виготовляти аморфно-кристалічний нанокompозит з розміром кристалів кремнію 2-7 нм. Однак досі не існує надійних технологій управління розміром і просторовим розподілом нанокристалів в процесі МІК.

3. Індукована оловом кристалізація аморфного кремнію дозволяє отримувати кристали Si розміром одиниці нанометрів на відміну від інших металів без впливу на електричні і рекомбінаційні властивості кремнію.
4. Отримано перші експериментальні результати про існування впливу лазерного опромінення на процеси кристалізації аморфного кремнію, індукованої оловом в шаруватих плівках Si/Sn/Si. Це зумовлює актуальність більш детального вивчення такого впливу в контексті розробки технологій управління розміром і просторовим розподілом нанокристалів Si в ході їх утворення при кристалізації аморфного кремнію, індукованій оловом. Що і становить мету даної роботи.
5. Досягнення зазначеної мети можливе вирішенням наступних експериментальних задач:
  - Дослідити мікроструктуру, властивості і закономірності формування об'єктів досліджень - шаруватих плівок Si/Sn/Si, виготовлених методом осадження із газової фази.
  - Дослідити механізми впливу лазерного опромінення на утворення і оптичні властивості нанокристалів в процесі кристалізації аморфного Si, індукованої оловом.
  - Дослідити роль фізичних параметрів лазерного опромінення у його впливі на оловом індуковану кристалізацію аморфного кремнію.

## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ОБРОБКИ РЕЗУЛЬТАТІВ

### 2.1. Об'єкти досліджень та підготовка експериментальних зразків

Об'єктами досліджень були тонко-плівкові шаруваті структури a-Si/Sn, a-Si/Sn/a-Si та Sn/a-Si на підкладках з монокристалічного кремнію марки (КЄФ – 4,5) та на підкладках з боросилікатного скла (BSG).

Зразки були виготовлені шляхом послідовного осадження кремнію Si (99,999 %) та олова Sn (99,92 %) термічно випаруваних з танталових випаровувачів. Виготовлення шаруватих структур відбувалося в установці вакуумного напилення УВН - 2М - 1 (на рис. 2.1) при залишковому тиску  $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  мм. рт. ст.. Товщина плівок вимірювалася за допомогою мікроінтерферометра МІІІ - 4. Товщина шарів аморфного кремнію та олова в досліджуваних структурах складала 50 – 200 нм. Температура підкладок на момент початку осадження плівок становила 150 – 200 °С.



Рис. 2.1. Установа вакуумного напилення УВН - 2М – 1.

## 2.2. Методи досліджень тонко-плівкових планарних структур

### 2.2.1. Растрова електронна мікроскопія

Дослідження поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур проводилося на скануючому електронному мікроскопі TESCAN VEGA 3 SBH (на рис. 2.2).



**Рис. 2.2. Скануючий електронний мікроскоп TESCAN VEGA 3 SBH.**

Головна перевага растрової електронної мікроскопії — це можливість застосування масивних зразків для безпосереднього вивчення або дослідження процесів, що в них протікають. Роздільна здатність є функцією матеріалу зразка і напруги, що прискорює електрони [68]. Для тонких об'єктів роздільна здатність РЕМ досягає 0,3 нм.

### 2.2.2. Рентгенівський флуоресцентний аналіз

Дослідження хімічного складу поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур проводилося рентгенівським мікрозондовим аналізатором CAMEBAX SX50.

Рентген-флуоресцентний метод елементного аналізу складу речовин, він дозволяє за мінімальний період часу отримати найбільш повну і достовірну інформацію про елементний склад складних зразків незалежно від їх агрегатного стану і походження. Рентген-флуоресцентним методом аналізу можна визначити 87 елементів від бору до урану [69].

За допомогою рентгенівського флуоресцентного аналізу можливо зробити наступні дослідження: дослідження сколотого торця, дослідження елементного складу, дослідження розподілу елементів у зразках.

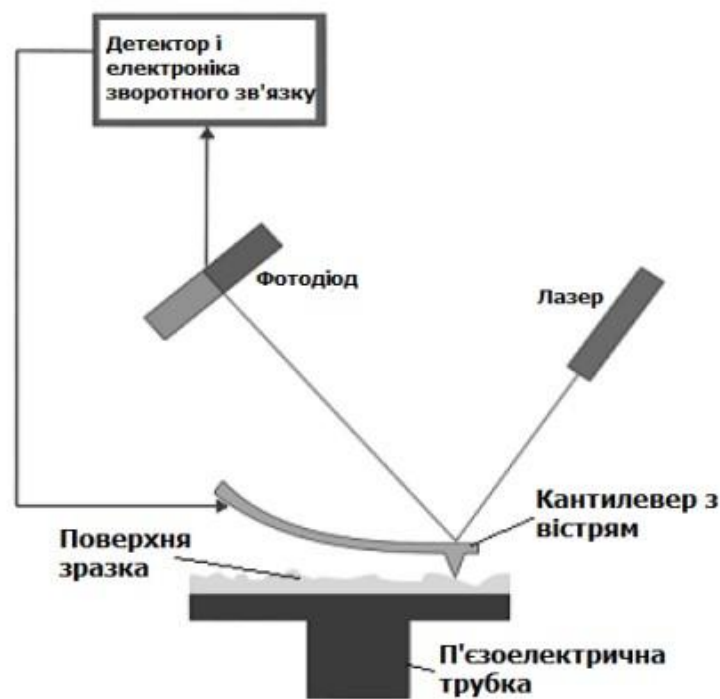
### 2.2.3. Атомно-силова мікроскопія

Дослідження поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур проводилося атомно-силовим мікроскопом (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000 ( на рис. 2.3.)



Рис. 2.3. Атомно-силовий мікроскоп (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000.

В атомно-силовому мікроскопі використовують принцип атомно-силової мікроскопії, де голка (зонд) з кінці надзвичайно тонкого волокна взаємодіє з поверхнею об'єкта. За допомогою цього зонда можна отримати інформацію про топографію, механічні властивості, електричні характеристики та інші параметри поверхні. Принципову схему атомно-силового мікроскопу показано на рис. 2.4.



**Рис. 2.4.** Принципова схема атомно-силового мікроскопа [68].

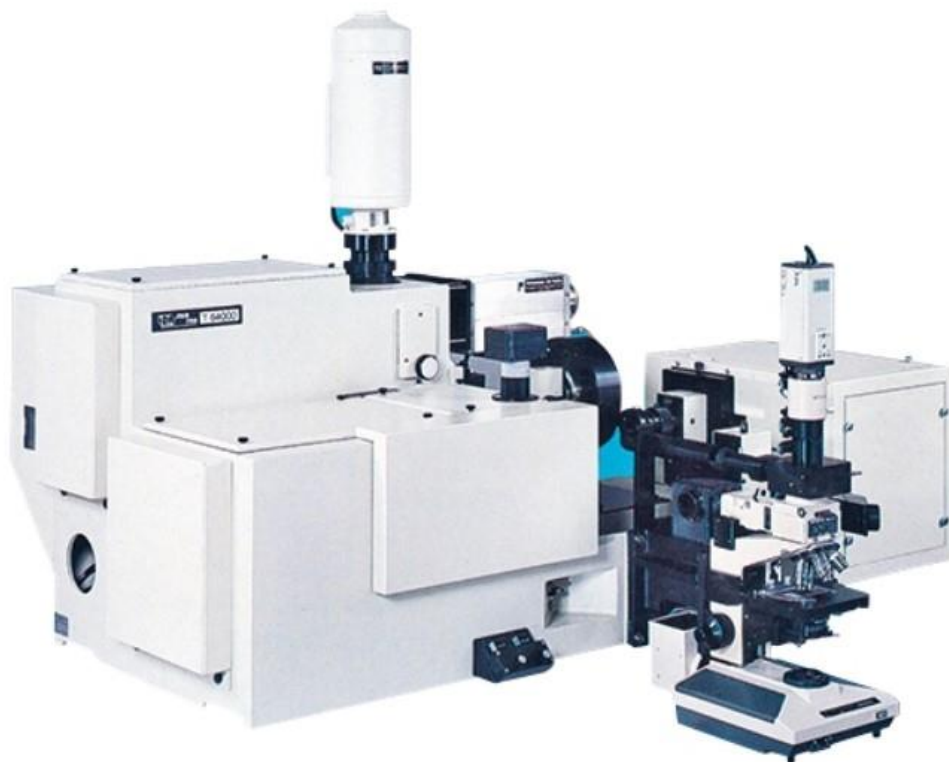
Основними перевагами методу атомно-силової мікроскопії, який використовується для вивчення тонких структур є можливість вивчення реальної поверхні зразку без застосування спеціальних методів підготовки зразків [68].

#### **2.2.4. Раманівська спектроскопія**

Раманівські спектри вимірювалися в геометрії зворотного розсіювання спектрометром Horiba Jobin Yvon T64000 (на рис. 2.5) з конфокальним



мікроскопом Olympus BX41 і термоелектрично охолоджуваним CCD детектором. Спектральна роздільна здатність становила  $\sim 0,15\text{см}^{-1}$ .



**Рис. 2.5. Спектрометр Horiba Jobin Yvon T64000.**

Спектроскопія комбінаційного розсіювання використовується для визначення мод коливань молекул. Раманівська спектроскопія використовується отримання структурного відбитка, за яким можна ідентифікувати молекули. В спектрометрі Horiba Jobin Yvon T64000 використовується монохроматичне світло з довжиною хвилі  $\lambda = 488,0\text{ нм}$  (Ar – Kr лазер).

Зразок освітлюється лазерним променем. Електромагнітне випромінювання від освітленої плями збирається лінзою і направляється через монохроматор. Пружне розсіяне випромінювання на довжині хвилі, що відповідає лазерній лінії (розсіювання Релея), фільтрується режекторним фільтром, фільтром по краях або смуговим фільтром, тоді як решта зібраного світла розсіюється на детекторі.

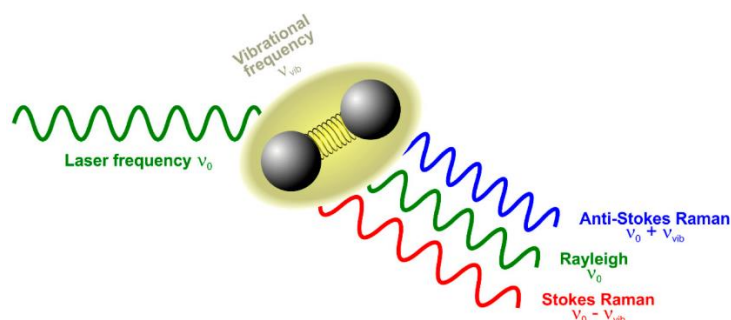
Головна перевага дослідження зразків методом комбінаційного розсіювання світла в можливості вимірювати спектри комбінаційного розсіювання світла для подальшого аналізу та проводити лазерний відпал, що може слугувати одним з методів стимуляції переходу напівпровідника з аморфного у кристалічний стан [63 – 65].

### **2.3. Дослідження фазового складу тонко-плівкового кремнію методом спектроскопії комбінаційного розсіювання світла**

Плівки nc-Si представляють собою аморфний матеріал з нанорозмірними кристалічними включеннями (нанокристалітами), наявність яких передбачає покращені електричні, оптичні та деградаційні властивості плівок [68]. У роботі [12] продемонстрована зміна ширини забороненої зони нанокристалів кремнію в залежності від їх розміру. Можливість контролювати властивості матеріалу, керуючі розміром кристалів робить такі матеріали перспективними для використання у створенні фотоприймачів, світловипромінювальних приладів, тонкоплівкових сонячних елементів, транзисторів підвищеної стабільності.

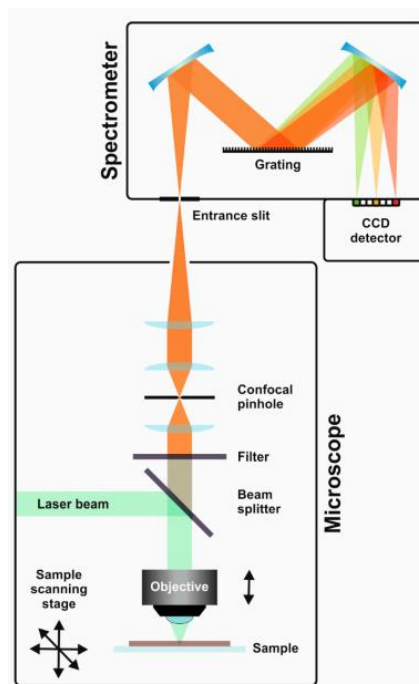
Раманівська спектроскопія – це зручний спосіб аналізу розміру кристалів кремнію у тонких плівках. Раманівська спектроскопія базується на непружному розсіюванні фотонів. Використовується джерело монохроматичного світла, як правило, від лазера. Лазерне опромінення взаємодіє з молекулярними коливаннями, фононами або іншими збудженнями в системі, в результаті чого енергія лазерних фотонів зміщується вгору або вниз. Зсув енергії дає інформацію про коливальні моди в системі [68]. На рисунку 2.6 концепція пружного (релеївського) і непружного (комбінаційного) розсіювання світла молекулами або кристалами. Монохроматичний лазерний промінь з частотою  $\nu_0$ , характеристичне коливання хімічної сполуки з частотою  $\nu_{vib}$ . Розсіяння може бути релеївським,

тоді частота коливання не змінюється або може бути раманівським, тоді при розсіюванні отримаємо фотон зі Стоксовим  $\nu_0 + \nu_{vib}$ , або анти-Стоксовим зсувом  $\nu_0 - \nu_{vib}$  [70].



**Рис. 2.6.** Основна концепція пружного (релеївського) і непружного (комбінаційного) розсіювання світла молекулами або кристалами [70].

На рис. 2.7 наведена схема вертикального комбінаційного мікроскопа. Лазерне випромінювання, розсіяне за допомогою комбінаційного розсіювання, зібране та відфільтроване об'єктивом мікроскопа та фільтром, який відсікає релеївське розсіювання, відповідно, поєднується в ґратчастий спектрометр. Як правило, без сканування решітки спектрометра окремі хвильові числа спектру одночасно виявляються камерою пристрою із зарядовим зв'язком (CCD).



**Рис. 2.7.** Схема вертикального комбінаційного мікроскопа [70].

Для оцінки об'ємної частки кристалічної фази було використано методику, запропоновану у роботі [71]. Об'ємна частка кристалічної фази обчислюється за рівнянням (2.1).

$$X_c = \frac{I_c/I_a}{y+I_c/I_a} \quad (2.1)$$

де  $X_c$  – об'ємна частка кристалічної фази,  $I_c$  та  $I_a$  – інтегральні інтенсивності смуг розсіювання кристалічної та аморфної компонент відповідно,  $y$  – відношення перерізу розсіювання кристалічного та аморфного кремнію, що визначається з рівняння (2.2)

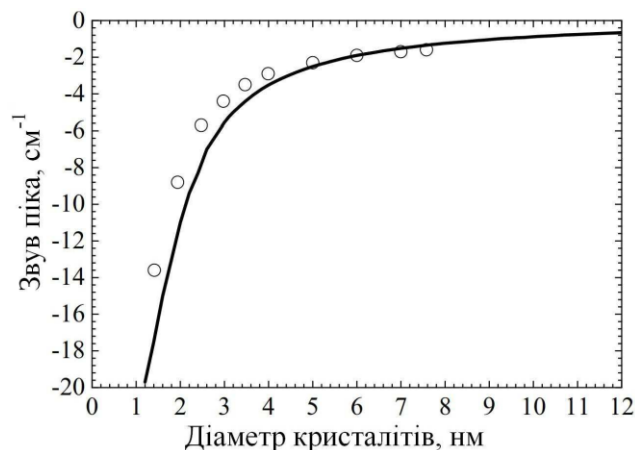
$$y(L) = 0.1 + \exp(-L/25) \quad (2.2)$$

Де  $L$  – середній розмір кристалів (в нанометрах), який можна оцінити можна оцінити за формулою (2.3) [72, 73]:

$$\Delta w = w_{c-Si} - w_{nc-Si} = B\left(\frac{a}{L}\right)^\gamma \quad (2.3)$$

де  $\Delta w$  – різниця в положеннях монокристалічного та нанокристалічного кремнію,  $m_{c-Si}$  та  $m_{nc-Si}$  – положення піків монокристалічного та нанокристалічного кремнію на спектрах КРС, відповідно;  $a = 0,543$  нм – стала ґратки кремнію,  $B$  і  $\gamma$  – константи,  $B = 47,41 \text{ см}^{-1}$ ,  $\gamma = 1,44$ .

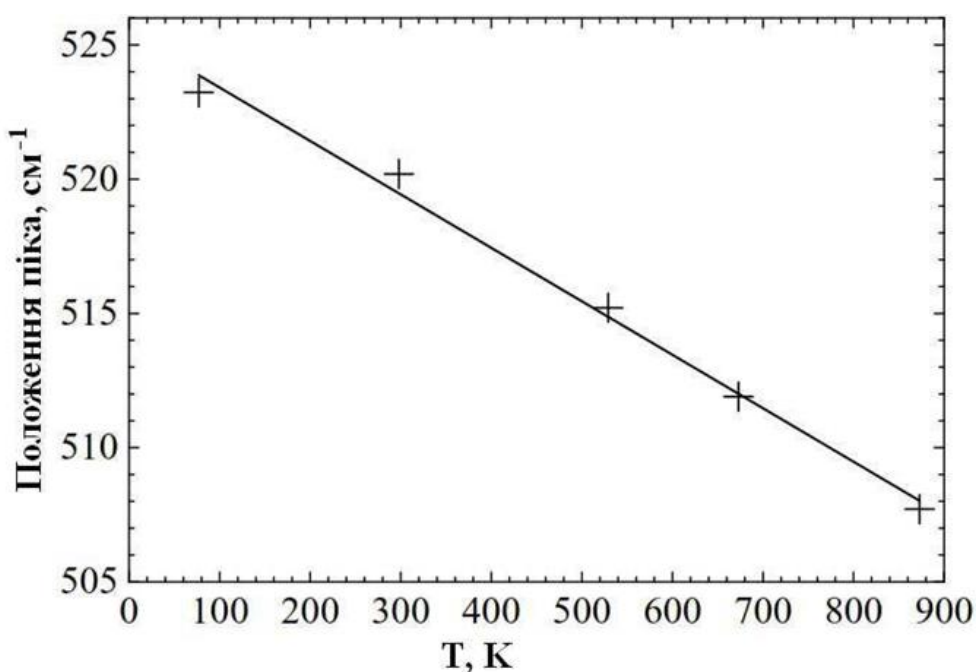
Розклад спектру в області від 400 до 550  $\text{см}^{-1}$  на гаусову компоненту, характерну для аморфного кремнію, та асиметричну компоненту, дозволив оцінити частку кожної з них.



**Рис. 2.8.** Залежність зсуву «кристалічного» піка кремнію на спектрах КРС від розмірів нанокристалів [74].

При визначенні середніх розмірів нанокристалів із положення «кристалічного» піка на спектрах, важливо врахувати, що залежність зсуву «нанокристалічного» піка, у порівнянні з «монокристалічним», від розмірів нанокристалів має нелінійний характер. На рис. 2.8 наведена залежність зсуву «кристалічного» піка від розмірів нанокристалів [74].

Для коректної оцінки розмірів нанокристалів також необхідно враховувати залежність вигляду спектра КРС від температури зразка. Авторами [75] було показано, що положення піка монокристалічного кремнію лінійно зміщується в бік менших частот при збільшенні температури зразків (на рис. 2.9).



**Рис. 2.9.** Залежність положення «кристалічного» піка монокристалічного кремнію на спектрах КРС від температури зразка [75].

Враховуючи ці залежності, для коректного аналізу фазового складу ми використовували тільки спектри, отримані на мінімальній потужності лазера, яка дозволяє проводити аналіз без втрат інформативності, а саме при 10% потужності збуджуючого лазера. При менших потужностях положення «кристалічного» піка вже не «зсувається», але внаслідок високого рівня шумів неможливо визначити частку кристалічної фази у зразках.

## Висновки до Розділу 2

У другому розділі були розглянуті:

1. Метод виготовлення тонко-плівкових шаруватих структур a-Si/Sn, a-Si/Sn/a-Si та Sn/a-Si на підкладках з монокристалічного кремнію та на підкладках з боросилікатного скла (BSG).
2. Метод дослідження поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур за допомогою скануючого електронного мікроскопа TESCAN VEGA 3 SBH.
3. Метод дослідження хімічного складу поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур рентгенівським мікрозондовим аналізатором CAMEBAX SX50.
4. Метод дослідження поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур за допомогою атомно-силовим мікроскопом (АСМ) NanoScope IIIa Dimension 3000.
5. Метод дослідження фазового складу поверхні зразків тонко-плівкових планарних структур за допомогою спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000.
6. Описана методика аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла для отримання фазового складу тонко-плівкових планарних структур.

### РОЗДІЛ 3. МІКРО – ТА НАНОСТРУКТУРА ШАРУВАТИХ ПЛІВОК SI/SN/SI, УТВОРЕНИХ МЕТОДОМ ПАРОВОГО ОСАДЖЕННЯ

Методами електронної та атомно-силової мікроскопії із залученням рентгенівського флуоресцентного мікроаналізу досліджено особливості рельєфу поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si, які використовуються для отримання нанокристалів кремнію з властивостями квантових точок за допомогою нанокристалізації аморфного кремнію, індукованою оловом.

#### 3.1. Опис та постановка експерименту

Об'єктом дослідження були 3-шарові структури «аморфний кремній-олово-аморфний кремній» осадженні на підкладки з монокристалічного кремнію марки КЄФ – 4,5. Вони виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію (99,999 %), олова (99,92 %) та знову кремнію термічно випарених у вакуумі з танталових випарників, розжарених електричним струмом. Осадження відбувалося на поліровані до 6 класу досконалості підкладки з монокристалічного кремнію електронного рівня чистоти товщиною 300 мкм при температурі підкладок  $\sim 150^\circ\text{C}$  в послідовності: шар аморфного кремнію Z на монокристалічній лінійній підкладці, шар олова Y, а потім другий шар аморфний кремній X поверх шару олова, як показано на рис. 3.1.

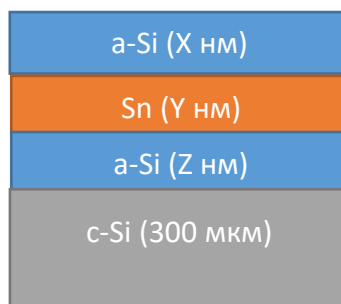


Рис. 3.1. Схема шарів кремнію та олова в досліджуваних структурах.

Усі осадження проводили в одній вакуумній камері без розгерметизації при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па та послідовному використанні 3-х різних випарників. Високий ступінь полірування поверхні підкладки гарантує відсутність наслідків неоднорідності рельєфу основи, на якій утворюються наступні шари.

Нижній шар аморфного кремнію Z товщиною 50 нм або 100 нм потрібен для адгезії шару олова до монокристалічної кремнієвої підкладки. Шар олова Y різної товщини в діапазоні 50 – 100 нм під час наступних термічних обробок функціонує як трансформатор фазового стану кремнію з аморфного в нанокристалічний завдяки ефекту металом індукованої кристалізації. Таке фазове перетворення мало впливає на зовнішній рельєф плівки, що утворився на шарі осадження. Тому важливо розуміти механізми формування рельєфу поверхні під час шарового осадження до початку процедури металом індукованої кристалізації. Досліджувалась форма і кількісна характеристика мікрорельєфу поверхні шаруватих плівок Si/Sn/Si при різних співвідношеннях товщин кремнію і шарів олова, а також просторовий розподіл елементів за площею та поперечним перерізом плівки. Для цього використовували електронний мікроскоп JEM-2000FXII на SEM (вторинний електронний мікроскоп, оснащений рентгенівським розсіювачем), спектрометр AN10000/95S та детектор LZ5 з вікном UTW), растровий електронний мікроскоп VEGA 3 SBU та атомно-силовий мікроскоп NanoScope IIIa Dimension 3000 (Інфрачервоний Фур'є-спектрометр Bruker Vertex 70v).

Протягом експериментів було використано два типи детекторів: BSE - детектор розсіяних електронів під кутом приблизно 60 градусів до напрямку електронного променя, а також детектор InBeam, кільцевий детектор навколо скануючого променя, який виявляє переважно електрони, відбиті під малими кутами до променя.

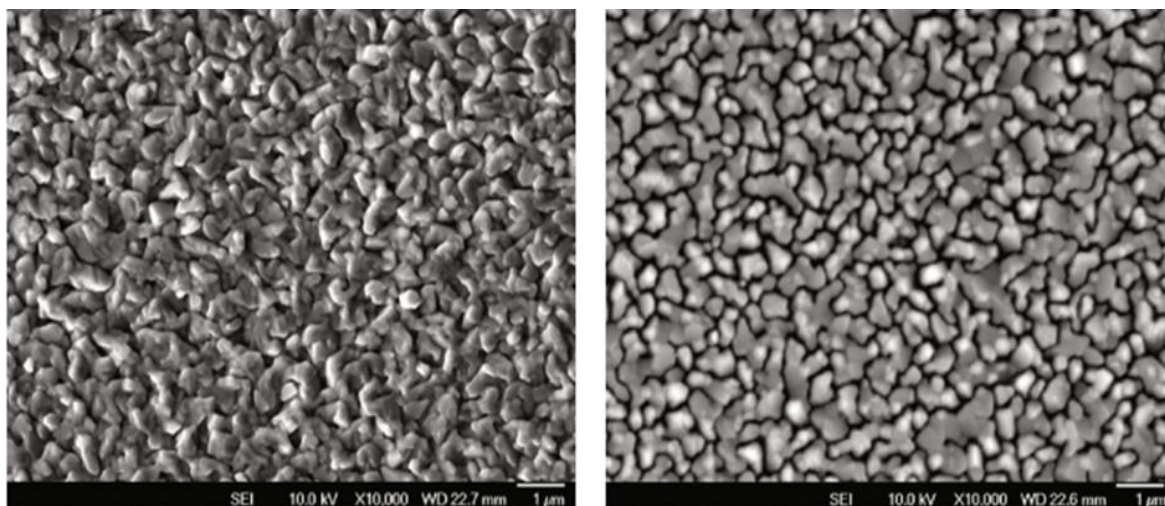


## 1.2. Особливості та механізми формування рельєфу поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si

Особливістю шаруватих структур із плівок кремнію та олова є значна шорсткість поверхні, яка зумовлена схильністю тонких плівок олова на кремнії до утворення мікро-крапель [57 - 59, 76]. Це зумовлено поганою адгезією олова до поверхні кремнію, а також низькою температурою плавлення олова ( $232^{\circ}\text{C}$ ). Під час формування шару аморфного кремнію осадженням із газової фази на плівку олова можливе її розплавлення потоком теплового випромінювання та атомів Si від випарника. В рідкому стані тонкі плівки олова під дією сил поверхневого натягу швидко розпадається на мікроскопічні крапельки.

Основне осадження парів кремнію відбувається вже на поверхню мікро-крапель. Відповідно, форми і масштаби структуризації поверхні шару аморфного кремнію визначаються співвідношенням товщин шарів олова і кремнію. Це ілюструється рис. 3.2, на якому показано SEM зображення поверхні шарів олова (на рис. 3.2 (а)), і нанесений на нього шар аморфного кремнію (на рис. 3.2 (б)) на підкладці з монокристалічного кремнію.

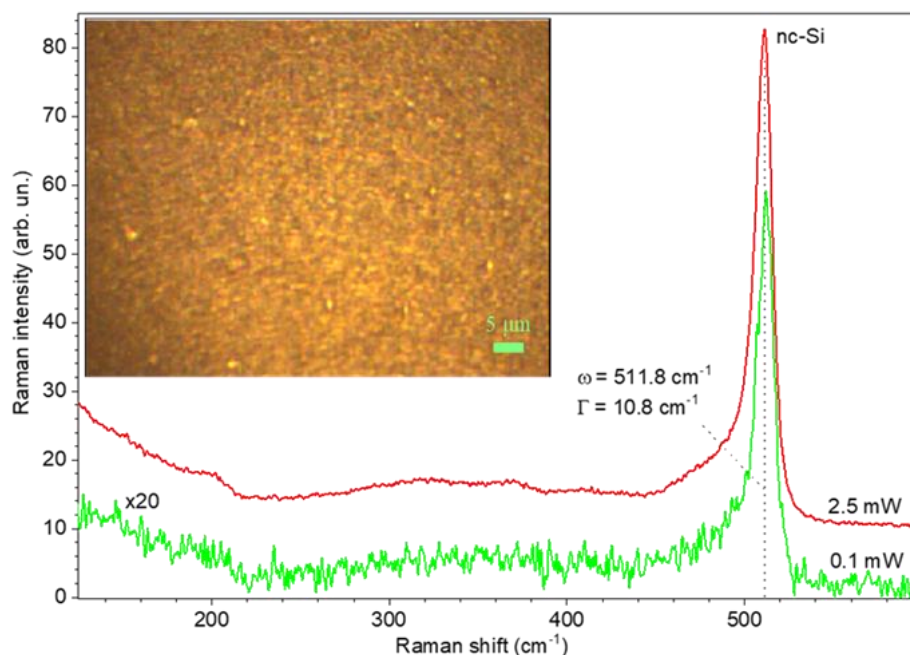
Нанесення обох шарів проводили на підкладку при кімнатній температурі. На рис. 3.2 (а) показано, що олов'яна плівка має грубий рельєф, незважаючи на дзеркальну поверхню кремнієвої підкладки. Форма за своїми елементами схожа на кристаліти олова, хоча товщина плівки набагато менша за буквальний розмір кристалів олова. Кремнієва плівка нанесена зверху такої ж товщини (на рис. 3.2 (б)) повторює рельєф олов'яної плівки, трохи зменшуючи шорсткості.



**Рис. 3.2. СЕМ зображення поверхні плівок, нанесених з парогазової фази у вакуумі на поліровану підкладку з монокристалічного Si при кімнатній температурі: (а) олово; (б) аморфний кремній, нанесений поверх плівки олова. Товщина кожного шару — 100 нм.**

Адгезія олова до монокристалічної кремнієвої підкладки є настільки слабка, що його шар легко стирається пальцем. Кращого зчеплення можна досягти шляхом нанесення олова на шар аморфного кремнію товщиною приблизно 50 нм на підкладці при температурі близько  $150^{\circ}\text{C}$ . Так формувався шар Z досліджуваної структури. Його поверхня має дзеркальну гладкість, таку саму як поверхня підкладки.

При формуванні шару аморфного кремнію на розігріту плівку олова Y шляхом осадження з газової можливо розплавлення олова потоком гарячих атомів кремнію та тепловим випромінюванням від випарника. У розплавленому стані тонкі плівки олова Y під дією сил поверхневого натягу швидко розпадається на мікроскопічні краплі. Тому основне осадження парів кремнію відбувається вже на поверхні таких мікро-крапель. Відповідно, форми та масштаби структурування поверхні шару аморфного кремнію X визначаються закономірностями утворення аморфного кремнію на олові, оплавленої поверхні.



**Рис. 3.3.** Раманівські спектри поверхневого шару плівки  $a - Si(\sim 50 \text{ нм})/Sn(\sim 100 \text{ нм})/a - Si(\sim 200 \text{ нм})$  при двох різних потужностях лазерного променя збудження після термообробки при  $800^\circ \text{C}$ . На вставці показано вигляд поверхні досліджуваної структури під оптичним мікроскопом  $a - Si(\sim 50 \text{ нм})/Sn(\sim 100 \text{ нм})/a - Si(\sim 200 \text{ нм})$ .

На рис. 3.3, для прикладу показано характерний раманівський спектр зовнішнього шару X структури  $a - Si(\sim 50 \text{ нм})/Sn(\sim 100 \text{ нм})/a - Si(\sim 200 \text{ нм})$ , після термообробки у вакуумі при  $800^\circ \text{C}$ . Видно, що при потужності лазера на зразку 0,1 мВт реєструється сигнал від нанокристалічної фази кремнію ( $nc - Si$ ) на частоті  $511,8 \text{ cm}^{-1}$  (півширина смуги  $\sim 10,8 \text{ cm}^{-1}$ ), що відповідає розміру нанокристалів біля 3 нм та їх частці об'єму біля 90 %. Збільшення потужності до 2,5 мВт призводить до незначного низькочастотного зсуву піку  $nc - Si$  до  $511,0 \text{ cm}^{-1}$  (півширина смуги  $\sim 10,9 \text{ cm}^{-1}$ ) в наслідок нагріву лазером. На поверхні не залишається сліду від дії лазерного променя.

Це означає, що нагрів зразка лазером не перевищує температуру плавлення олова або про відсутність олова у вільному стані. На вставці до рис. 3.3 показано оптичне зображення поверхні досліджуваної структури. Негомогенний характер зображення свідчить про суттєву шорсткість поверхні. Це підтверджується результатами досліджень засобами АСМ (на рис. 3.4 – 3.7), проведеними на подібних зразках зі структурою  $a - Si(\sim 50 \text{ нм})/Sn(\sim 100 \text{ нм})/a - Si(\sim 200 \text{ нм})$ . Вони свідчать про те, що поверхня зразку має зернисту структуру. Форму зерен можна охарактеризувати як квазісферичну.

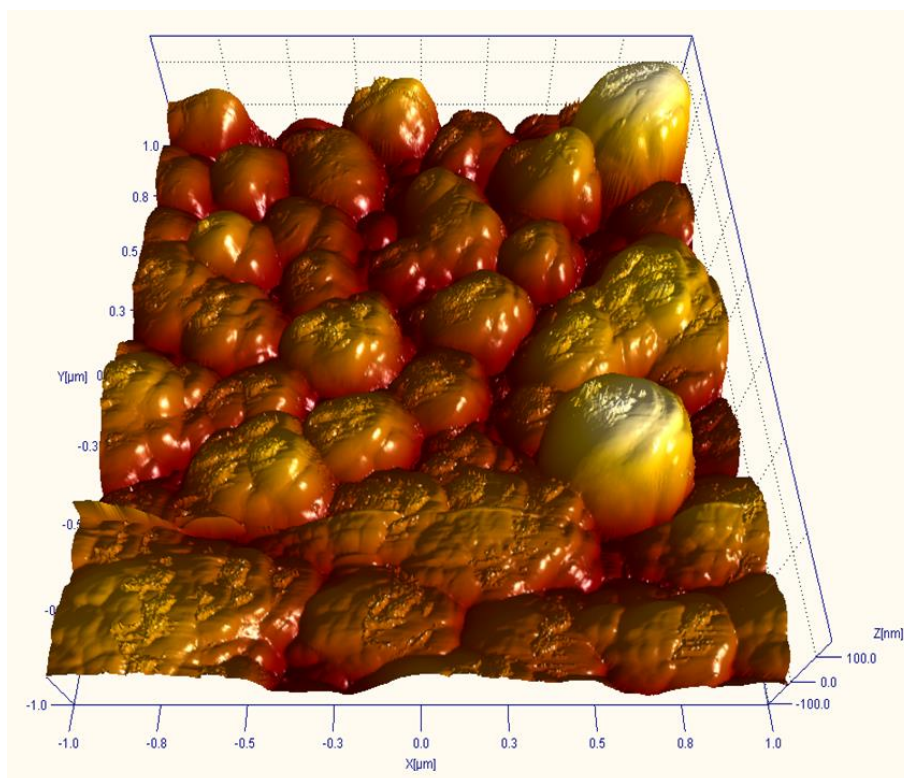


Рис. 3.4. АСМ зображення поверхні досліджуваної структури  $a - Si(\sim 50 \text{ нм})/Sn(\sim 100 \text{ нм})/a - Si(\sim 200 \text{ нм})$ .

На поверхні великих зерен (скупчень) чітко вирізняються більш дрібні зерна. Великі зерна мають середній латеральний розмір  $\sim 300 \text{ нм}$ , а дрібні зерна мають середній розмір  $\sim 100 \text{ нм}$ , як це слідує із розподілу зерен за розмірами, що наведений на рис. 3.5.

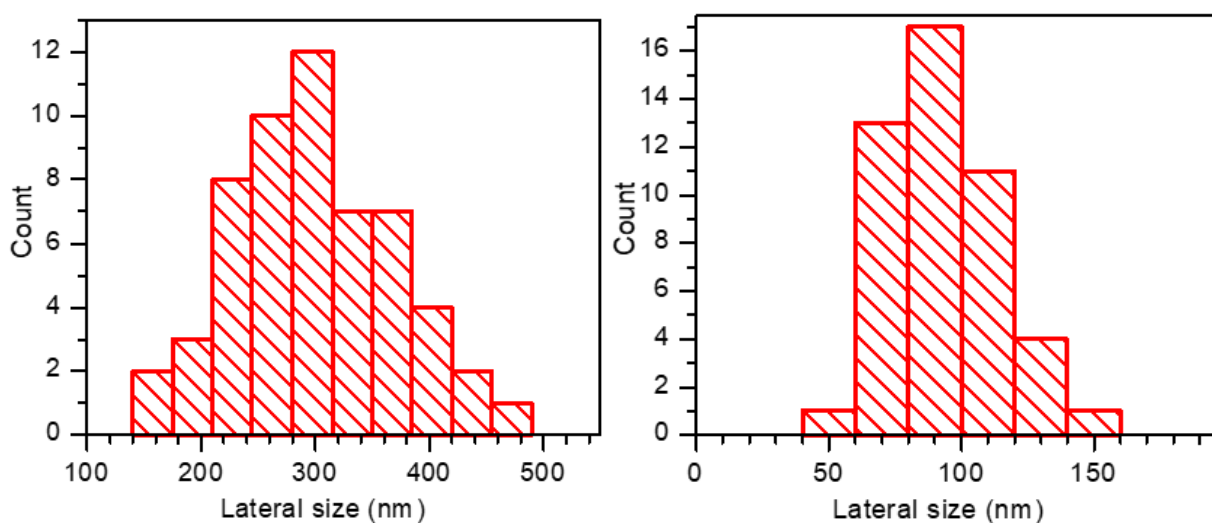
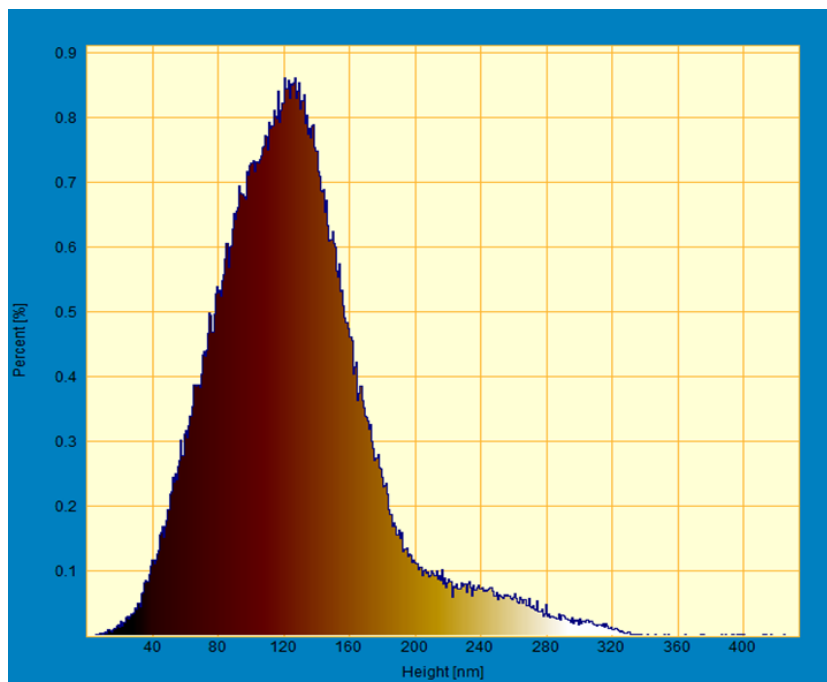


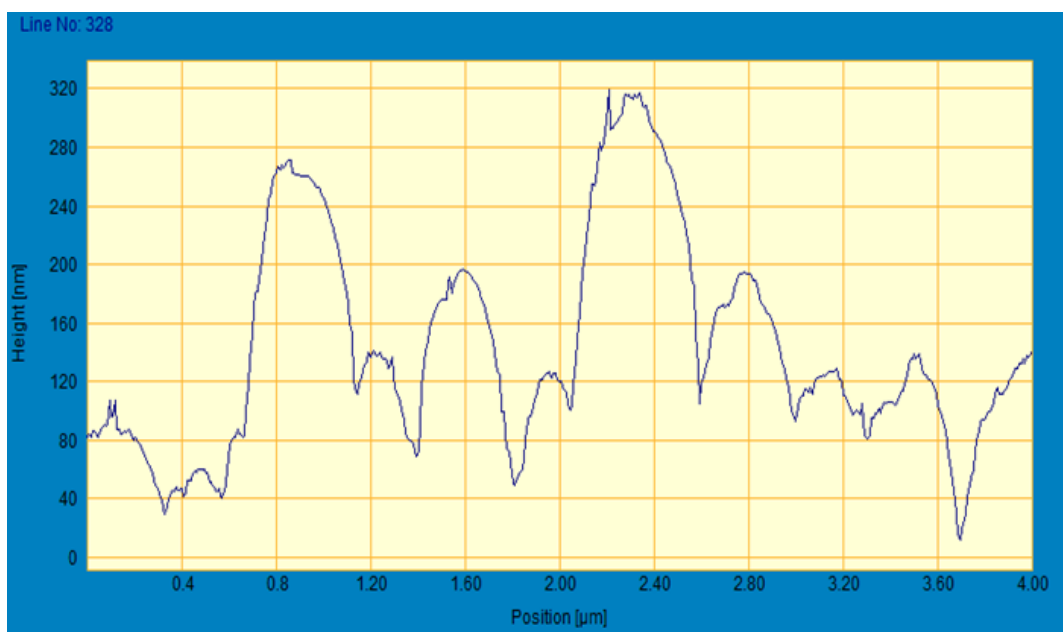
Рис. 3.5. Кількісний розподіл по латеральним розмірам зерен квазісферичної структуризації рельєфу поверхні структур  $Si/Sn/Si$ .

На рис. 3.6. показана гістограма висот (відносний розподіл перепаду між верхівкою і впадиною) квазісферичних зерен структуризації рельєфу поверхні.



**Рис. 3.6.** Гістограма висот квазісферичних зерен рельєфу поверхні, отримана на основі АСМ досліджень.

Найбільш наглядно в кількісному відношенні шорсткість досліджуваних структур ілюструє латеральний профіль висот, приведений на рис. 3.7.



**Рис. 3.7.** Профіль рельєфу поверхні зразка, отриманий на основі АСМ досліджень.

Слід зауважити, що на цьому рисунку, як і на рис. 3.7 масштаб осі абсцис вказано в мікрометрах, а осі ординат в нанометрах. Це необхідно враховувати при візуальному порівнянні графічних результатів досліджень методами атомно-силової і електронної мікроскопії, що приведені на рис. 3.8 – 3.13, де розміри по обох осях вказані у одному масштабі. Зокрема на рис. 3.8 – 3.10 приведені СЕМ зображення поверхні структур  $Si/Sn/Si$  з різною товщиною шару олова  $Y$ .

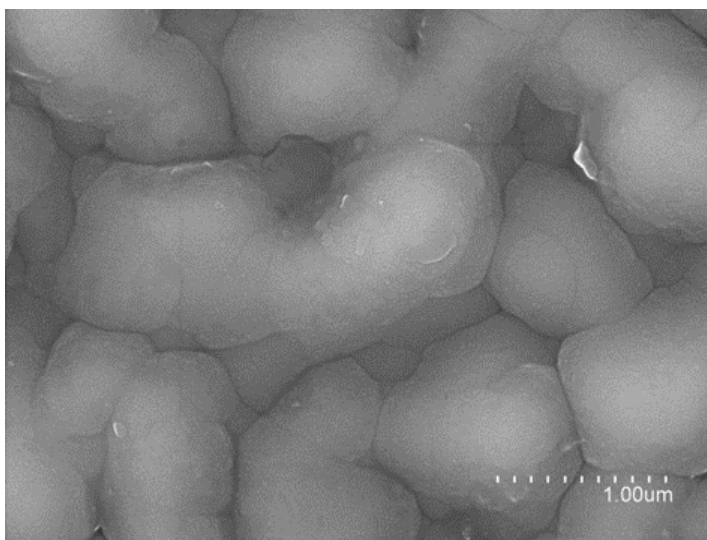


Рис. 3.8. СЕМ зображення поверхні шаруватих структур  $Si/Sn/Si$  з товщинами шарів  $a - Si/Sn/a - Si = 50/100/200$  нм.

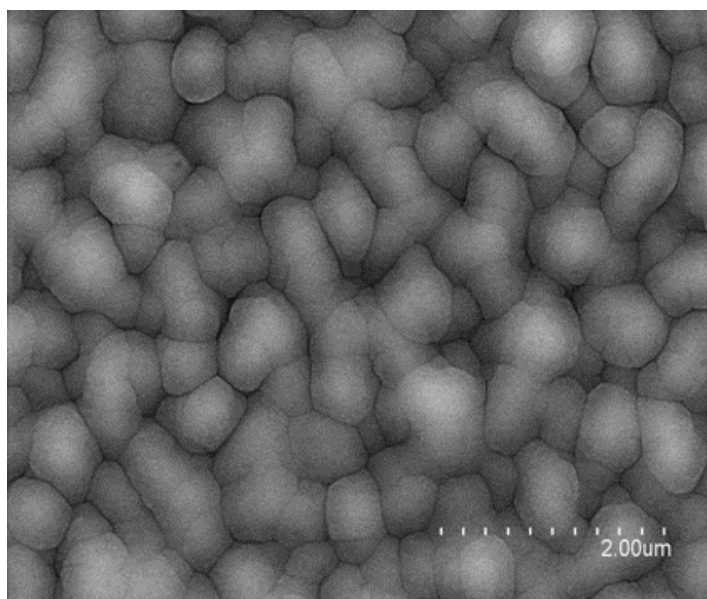
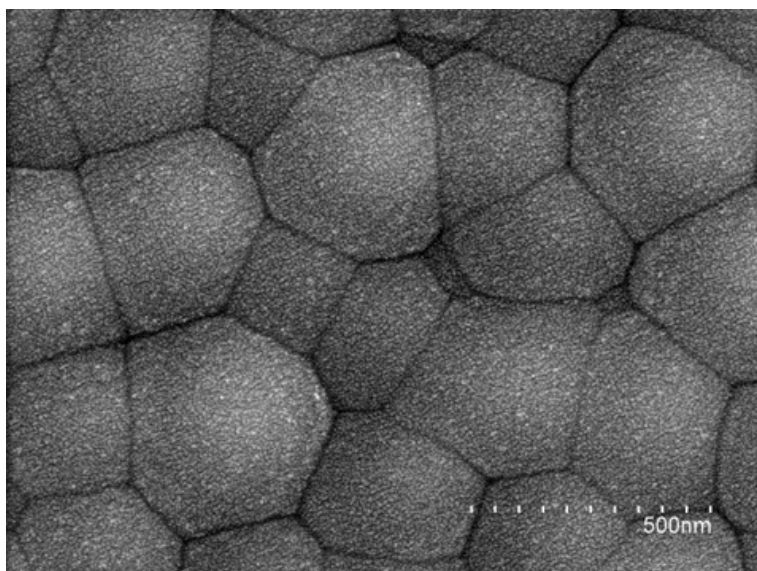


Рис. 3.9. СЕМ зображення поверхні шаруватих структур  $Si/Sn/Si$  з товщинами шарів  $a - Si/Sn/a - Si = 50/50/200$  нм.

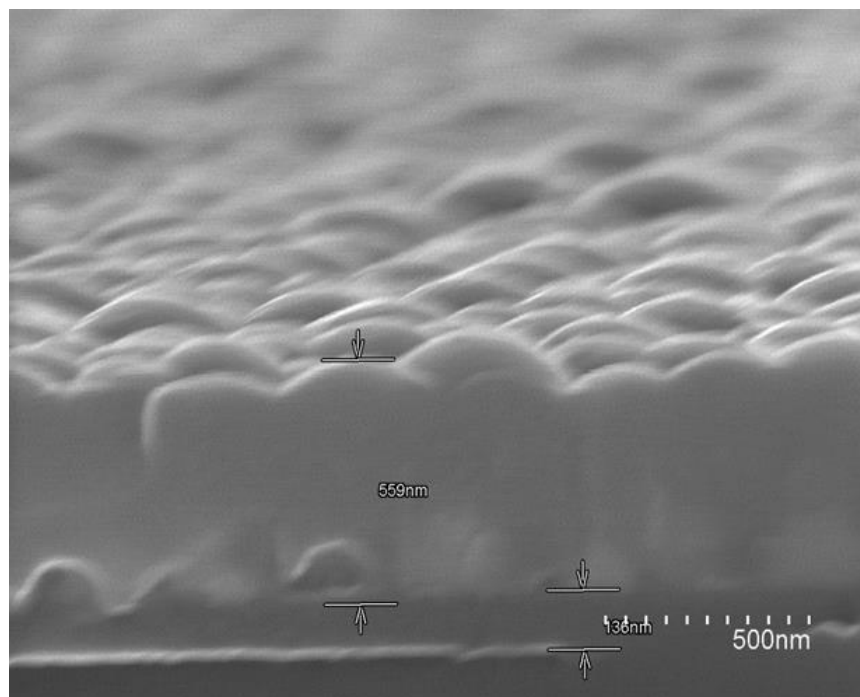




**Рис. 3.10.** СЕМ зображення поверхні шаруватих структур  $Si/Sn/Si$  з товщинами шарів  $a - Si/Sn/a - Si = 50/25/200$  нм.

З рис. 3.8 – 3.10 видно, що при зменшенні товщини шару олова з 100 нм до 25 нм форма поверхневої структуризації а-Si змінюється від еліптичної (при співвідношенні шарів  $a - Si/Sn/a - Si = 50/100/200$  нм) до сферичної (при співвідношенні шарів  $a - Si/Sn/a - Si = 50/50/200$  нм) та випуклих неправильних 4-, 5- чи 6-гранників (при співвідношенні шарів  $a - Si/Sn/a - Si = 50/25/200$  нм). При цьому латеральний розмір поверхневих утворень зменшується з 1000 до 200 нм, а структуризація рельєфу поверхні стає більш чіткою.

На рис. 3.11 показано СЕМ зображення сколотого торця 3-шарової структури зі співвідношенням товщини шарів  $Si/Sn/Si = 50/25/200$  нм. Видно чотири зони рівня контрасту. Перша знизу – темна однорідна зона, що відповідає монокристалічному кремнію підкладки. Над нею через тонкий світлий проміжок спостерігається друга темна зона нижнього шару аморфного кремнію. Вище видно шар із півсфер, що відповідають краплям олова, а ще вище – шар кремнію.



**Рис. 3.11. СЕМ зображення поперечного перерізу 3-шарової структури  $Si/Sn/Si = 50/25/200$  нм.**

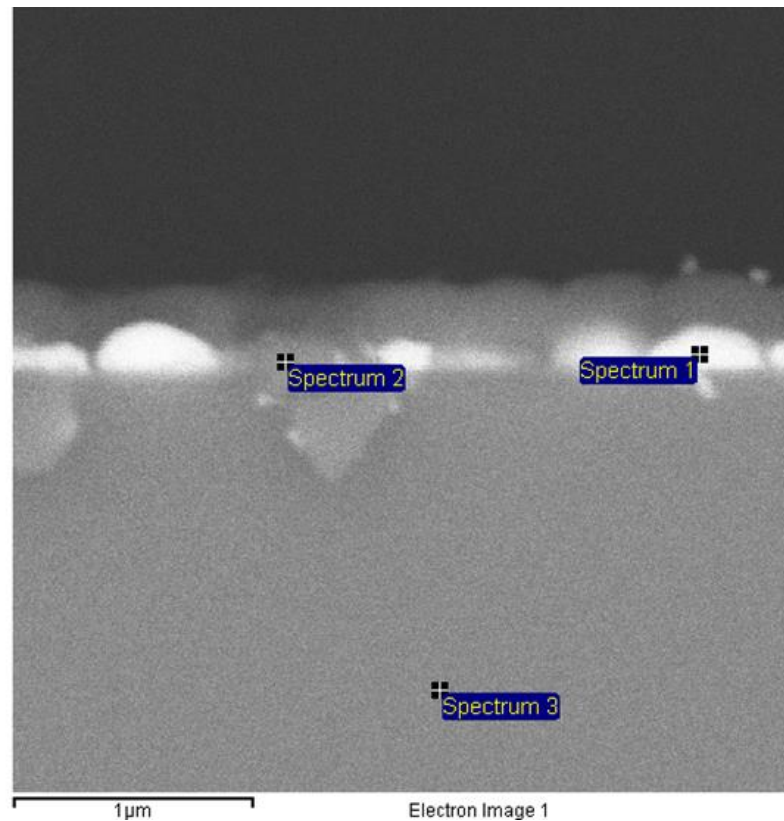
На рис. 3.12 наведено СЕМ-зображення торця шаруватої структури  $Si/Sn/Si$  та позначено місця, в яких проведено аналіз елементного складу методом рентгено-флуоресцентної аналізу. Результати аналізу відповідних точок на рисунку 3.12 наведені у табл. 3.1.

**Таблиця 3.1**

### Результати аналізу

Спектр	Instats	Всі дані у вагових %				
		C	O	Si	Sn	Total
Spectrum 1	Так	22.95	6.96	34.67	35.42	100
Spectrum 2	Так	29.72	5.00	55.19	10.09	100
Spectrum 3	Так	29.59	0.00	70.41	0.00	100





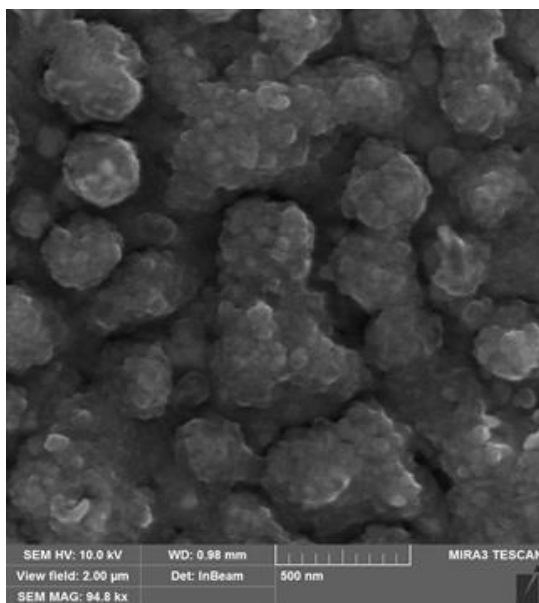
**Рис. 3.12.** СЕМ-зображення торця шаруватої структури *Si/Sn/Si* та місця аналізу елементного складу сформованої плівки методом рентгено-флуоресцентної спектроскопії, результати якої наведено в таблиці під рисунком.

При розгляді результатів в табл. 1 до рис. 3.12 слід враховувати, що в методиці рентгено-флуоресцентного мікроаналізу для кремнію геометричні розміри зони збудження флуоресценції значно перевищують діаметр збуджуючого електронного пучка і становлять порядок мікрометру. Тому при розгляді об'єктів такого ж і меншого масштабів необхідно враховувати, що оцінка вмісту елементів йде усереднено по зоні збудження. У випадку поперечного перерізу плівки (коли промінь збудження падає на її торець) ця зона може суттєво перевищувати розмір досліджуваного мікрооб'єкту. Відповідно результат аналізу відображає вміст елементів у об'ємі, більшому ніж об'єм мікрооб'єкту. Саме тому вміст олова у спектрі № 1 становить лише ~ 35 % замість 100 %, очікуваних з контрасту зображення.

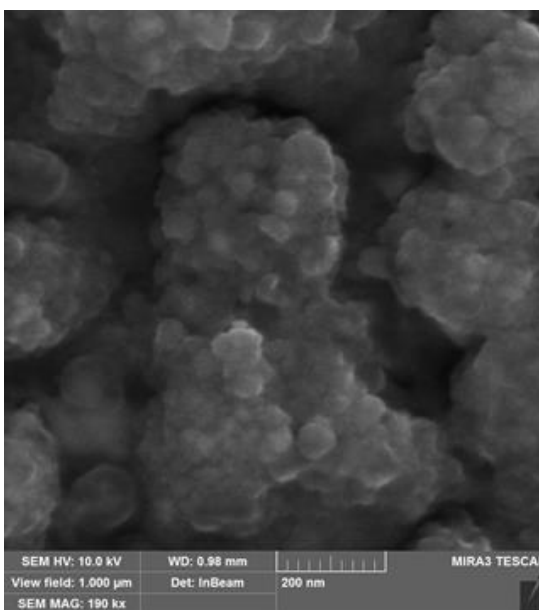
Високий, на рівні 20 – 30 %, вміст вуглецю в досліджених спектрах зумовлено залишковим забрудненням камери мікроскопу після попередніх

дослідів з вуглецевими композитами. Про це свідчить рівність вмісту вуглецю в спектрах монокристалічної підкладки та осаджених шарів.

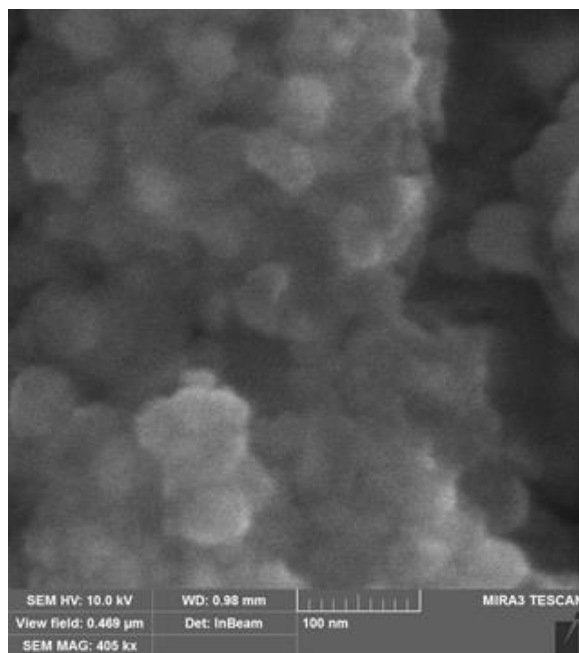
Треба зауважити, що шорсткість сформованої плівки помітна і на СЕМ-зображенні поверхні зразка (на рис. 3.12.). Більш детальний її вигляд в режимі InBeam із застосуванням кільцевого детектору навколо скануючого променя, який реєструє в основному електрони, відбиті під малими кутами, показано на рис. 3.13.



a)



б)



с)

**Рис. 3.13. СЕМ-зображення зовнішньої поверхні Х-шару зразка №3 при різному збільшенні.**

Перехід в режим «InBeam» дозволяє помітити, що квазісферичні утворення на поверхні наших зразків мають більш складну структуру. При високому збільшенні виявилось, що вони складаються з більш дрібних квазісферичних утворень на порядок меншого масштабу. Найменші утворення, що тут чітко розділяються, мають розмір менше 20 нм. Вони формують структури схожі на 3-вимірні дендрити фрактального типу.

Ці результати добре узгоджуються з АСМ-даними по шорсткості та зернистості, які наведені на рис. 3.4. – 3.7. Фактично сформовані плівки являють собою пористий кремній з діаметрами пор, що лежать в діапазоні від 20 до 200 нм. Сили поверхневого натягу та слабка адгезія олова до кремнію обумовлюють утворення крапель (півсфер) олова на поверхні кремнієвого шару при його осадженні на нижню сторону підігрітої підкладки. З тих же причин подальше осадження кремнію на хвилясту поверхню рідкого олова на певному етапі приводить до формування на ній острівцевої плівки аморфного кремнію і видавлювання (витікання) нових вже менших півсфер (крапель)

рідкого олова. При подальшому осадженні Si ці процеси можуть продовжуватися з утворенням все дрібніших структур такого ж типу. Цим можна пояснити фрактальний характер структуризації поверхні досліджених зразків.

### Висновки до Розділу 3

1. Експериментально продемонстрована можливість отримання аморфно-кристалічного нанокompозиту, який містить нанокристаліти кремнію з середніми розмірами 3 нм і їх часткою в об'ємі плівки понад 90 %, шляхом індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в шаруватих плівках Si/Sn/Si.

2. Шаруваті плівки Si/Sn/Si, виготовлені методом термічно-вакуумного осадження, мають поверхню, рельєф якої структурований у вигляді квазі-сферичні утворень з латеральним розміром від 20 нм до 2 - 3 мкм. В залежності від товщини шару олова їх форма і розмір змінюється від випуклих еліпсоїдів та багатокутників до гроно-подібних дендритів фрактального типу. Такі дендрити можуть створювати поруватий (розміри пор лежать в діапазоні від 1 до 100 нм) шар аморфного кремнію, фізичні властивості якого досі не вивчалися.

3. Первопричиною структуризації поверхні плівок Si/Sn/Si є розплавлення і розпад на мікро-краплі шару олова під час осадження олова і кремнію. Утворення мікро-крапель Sn під дією сил поверхневого натягу в умовах слабого змочування оловом кремнію зумовлює квазісферичний рельєф шару рідкого олова, на який відбувається подальше осадження атомів кремнію і формування зовнішньої поверхні.

4. Отримані результати можуть бути використані як для зменшення, так і для збільшення шорсткості поверхні плівок Si/Sn/Si, що є важливим в контексті розвитку існуючих технологій формування плівкового нанокремнію для приладобудування та для створення покриттів здатних ефективно

розсіювати світло. Крім того, ці результати відкривають певні перспективи для розробки нових способів виготовлення поруватого кремнію методом термічно-вакуумного осадження.

5. Отримані в даній частині роботи результати можуть бути використані для вдосконалення існуючих технологій формування плівкового нанокремнію для сонячних елементів, а також для виготовлення ізоморфних кремнію світлорозсіювальних покриттів.

## **РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ФОРМУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ В ШАРУВАТИХ СТРУКТУРАХ a-Si/Sn**

Як відзначалося у першому розділі, ініціація МІК Si потужним лазерним випромінюванням крім розігріву плівкової структури a-Si/Sn до потрібних температур дозволяє вимірювати концентрацію і розміри нанокристалів в процесі їх формування за допомогою аналізу їх Раманівських спектрів. Для коректної їх інтерпретації актуальним стає дослідження ролі електрон-фононної взаємодії в нанокристалах Si в умовах сильної іонізації потужним лазерним опроміненням. Крім того, зважаючи на роль екранування вільними електронами поверхневих шарів аморфного кремнію в їх розчиненні на інтерфейсі з оловом в ході МІК, виникає питання про можливий вплив нерівноважних лазером генерованих носіїв заряду на утворення, ріст і накопичення нанокристалів Si.

В цьому розділі описані результати наших досліджень які були проведені на шаруватих структурах a-Si/Sn/a-Si, осаджених на двох типах підкладок – боросилікатному склі та монокристалічному кремнії з електропровідністю 4,5 Ом\*см. Теплопровідність такого кремнію на порядок більша ніж скла. Відповідно тепловідвід з місця дії лазерного променю на поверхні досліджуваної структури суттєво більший і температура локального розігріву лазером суттєво менша. Порівняння результатів цих експериментів дало можливість зробити цікаві і важливі висновки [76].

### **4.1. Опис постановки експерименту**

Об'єктом дослідження були 2 - шарові структури «аморфний кремній-олово» осаженні на підкладки з монокристалічного кремнію марки КЄФ – 4,5 або на підкладку з боросилікатного скла (BSG) . Вони виготовлені шляхом послідовного осаження парів олова ( 99,92 % ) та кремнію ( 99,999 % )

термічно випарених у вакуумі з танталових випарників, розжарених електричним струмом. Осадження відбувалося на поліровані до 6 класу досконалості підкладки з монокристалічного кремнію електронного рівня чистоти товщиною 300 мкм або на підкладки з боросилікатного скла товщиною 1 мм при температурі підкладок  $\sim 150^\circ \text{C}$  в послідовності: шар олова Y на монокристалічній лінійній підкладці/боросилікатне скло, шар аморфного кремнію Z поверх шару олова, як показано на рис. 4.1.



**Рис. 4.1** Схема поперечного розрізу шаруватих структур a-Si/Sn.

Усі осадження проводили в одній вакуумній камері без розгерметизації при залишковому тиску  $10^{-3}$  Па та послідовному використанні 2-х різних випарників. Товщини шарів аморфного кремнію та олова змінювались у діапазоні значень 50 – 200 нм з кроком 50 нм.

У цьому розділі досліджувалась поведінка раманівського спектру у поверхневому шарі аморфного кремнію при різній інтенсивності лазерного опромінення та при різних температурах підкладки..

Раманівські спектри вимірювались в геометрії зворотнього розсіювання спектрометром Horiba Jobin Yvon T64000 з конфокальним мікроскопом Olympus BX41 і термоелектрично охолоджуваним CCD детектором. Спектральна роздільна здатність становила  $\sim 0,15 \text{ см}^{-1}$ . Для збудження раманівських спектрів використовувалась лінія Ar – Kr лазера з довжиною хвилі  $\lambda = 488,0 \text{ нм}$ . Збуджуюче випромінювання фокусувалось на поверхні

досліджуваного зразка за допомогою об'єктива Olympus 50x ( $NA = 0,5$ ) в область площею  $\sim 1 \text{ мкм}^2$  з максимальною потужністю на зразку 10 мВт (100 %) або послабленою нейтральними світлофільтрами до 50 %, 25 %, 10 % та 1 %. При цьому густина потужності збуджуючого випромінювання на зразку варіювалась в межах  $10^4 - 10^6 \text{ Вт/см}^2$ .

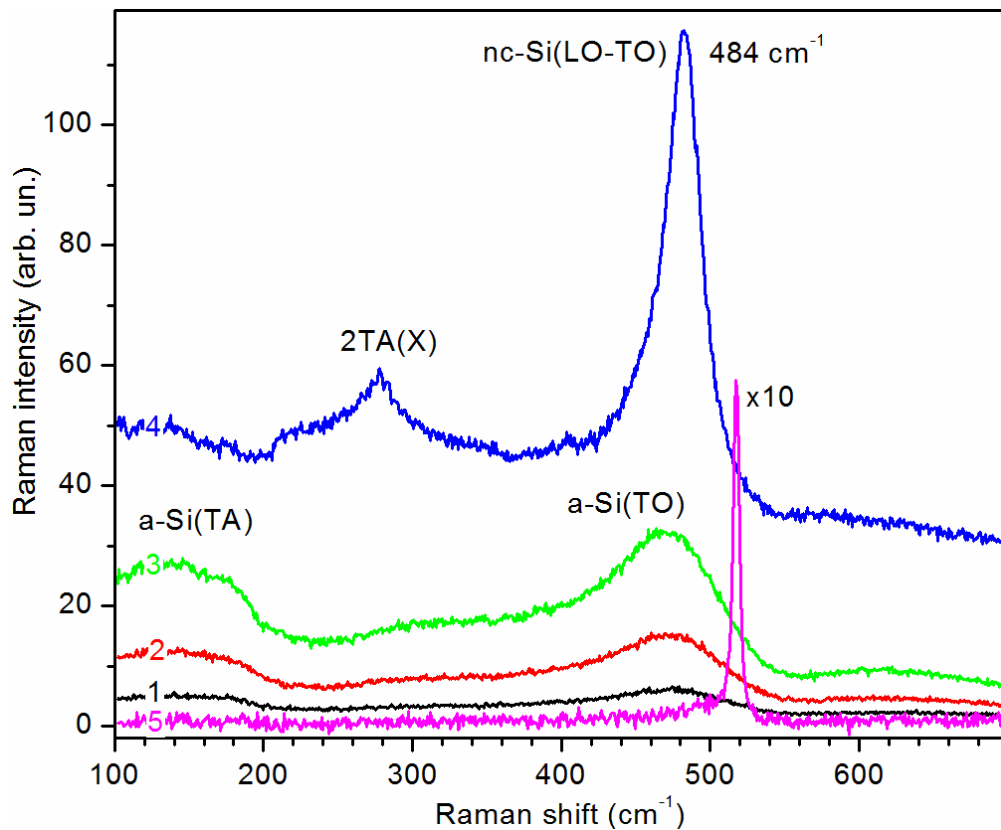
Залежність спектрів комбінаційного розсіювання світла від температури зразка проводилась за допомогою термоелектричної комірки Linkam THMS600. Температура зразка дискретно змінювалась в діапазоні від 20 °C до 550 °C з точністю  $\pm 0,1$  °C. Раманівські спектри реєструвалися в діапазоні 100 – 850  $\text{см}^{-1}$ . Для кожної температури час сканування зразка лазерним опроміненням становив 50 або 100 секунд.

Поверхня досліджуваних зразків у місці дії лазерного променя та довкола нього контролювалася за допомогою використання оптичного мікроскопу з використанням 50 - кратного об'єктиву візуально та цифровою фотокамерою.

#### **4.2. Вплив потужності лазерного випромінювання на формування нанокристалів на підкладці боросилікатного скла**

На рис. 4.2 представлені спектри комбінаційного розсіювання світла для структури  $\text{Sn/a-Si} = 100 \text{ нм} / 100 \text{ нм}$  на підкладці з боросилікатного скла товщиною 1 мм. Спектри комбінаційного розсіювання світла вимірювались при послідовному збільшенні потужності лазерного опромінення з 1 мВт до 10 мВт. Час сканування кожного спектру становив 50 секунд.



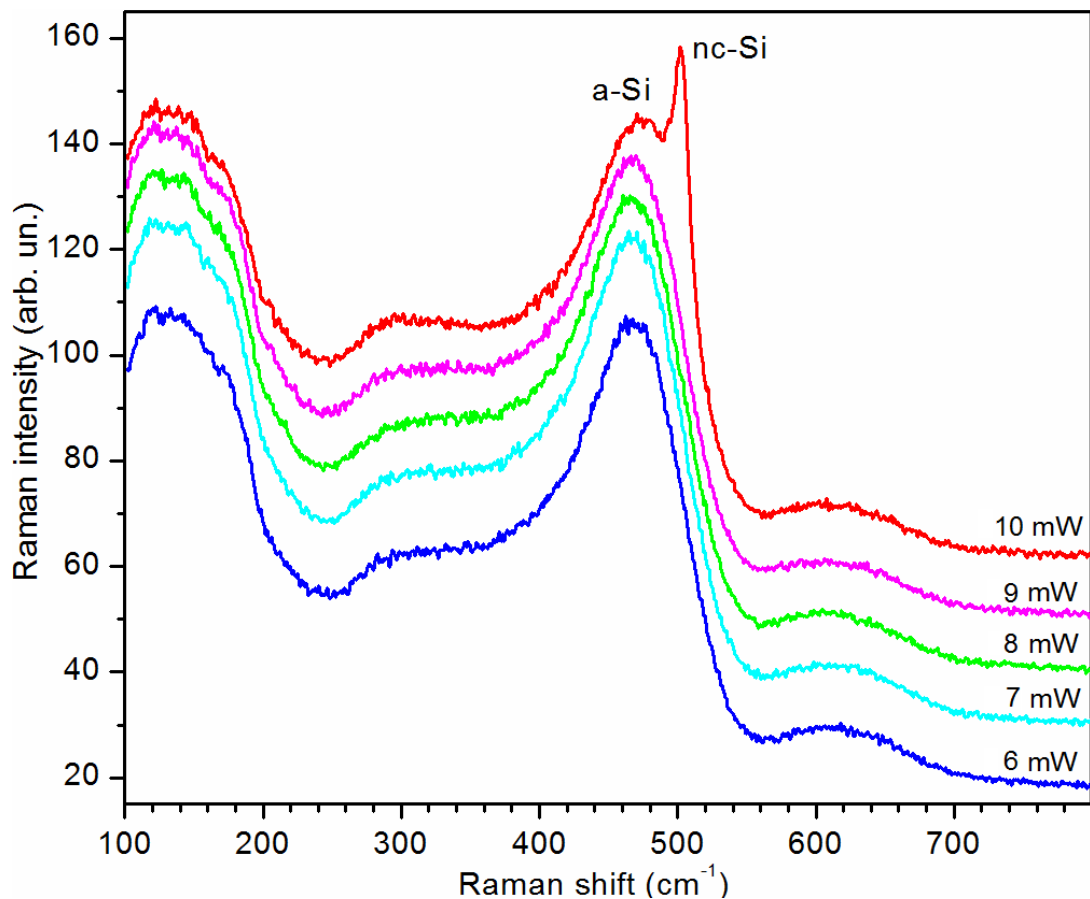


**Рис. 4.2.** Спектри комбінаційного розсіювання світла для структури Sn/a-Si = 100 нм / 100 нм на підкладці боросилікатного скла. Потужність лазерного опромінення: 1.  $P = 1$  мВт, 2.  $P = 2,5$  мВт, 3.  $P = 5,0$  мВт, 4.  $P = 10,0$  мВт, 5.  $P = 0,1$  мВт,  $\nu_{\text{Max}} = 484 \text{ cm}^{-1}$ .

Після аналізу спектрів, що наведені на рис. 4.2 можна зробити висновок, що тільки при максимальній потужності лазерного опромінення (10 мВт) з'являється смуга, яка відповідає нанокристалічній фазі кремнію з максимумом при  $484 \text{ cm}^{-1}$ . При зменшенні потужності лазерного опромінення до 0,1 мВт смуга нанокристалічної фази залишається, положення максимуму зсувається на  $517 \text{ cm}^{-1}$ . Проаналізувавши спектр 4 та 5 з рис. 4.2 за допомогою методики, що розглянута у роботах [72, 73] ми отримали наступні параметри кристалічності: домінуючий розмір нанокристалів  $R = 5$  нм, частка нанокристалічної фази в аморфній матриці  $X_c = 58 \%$  у місці вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання світла.

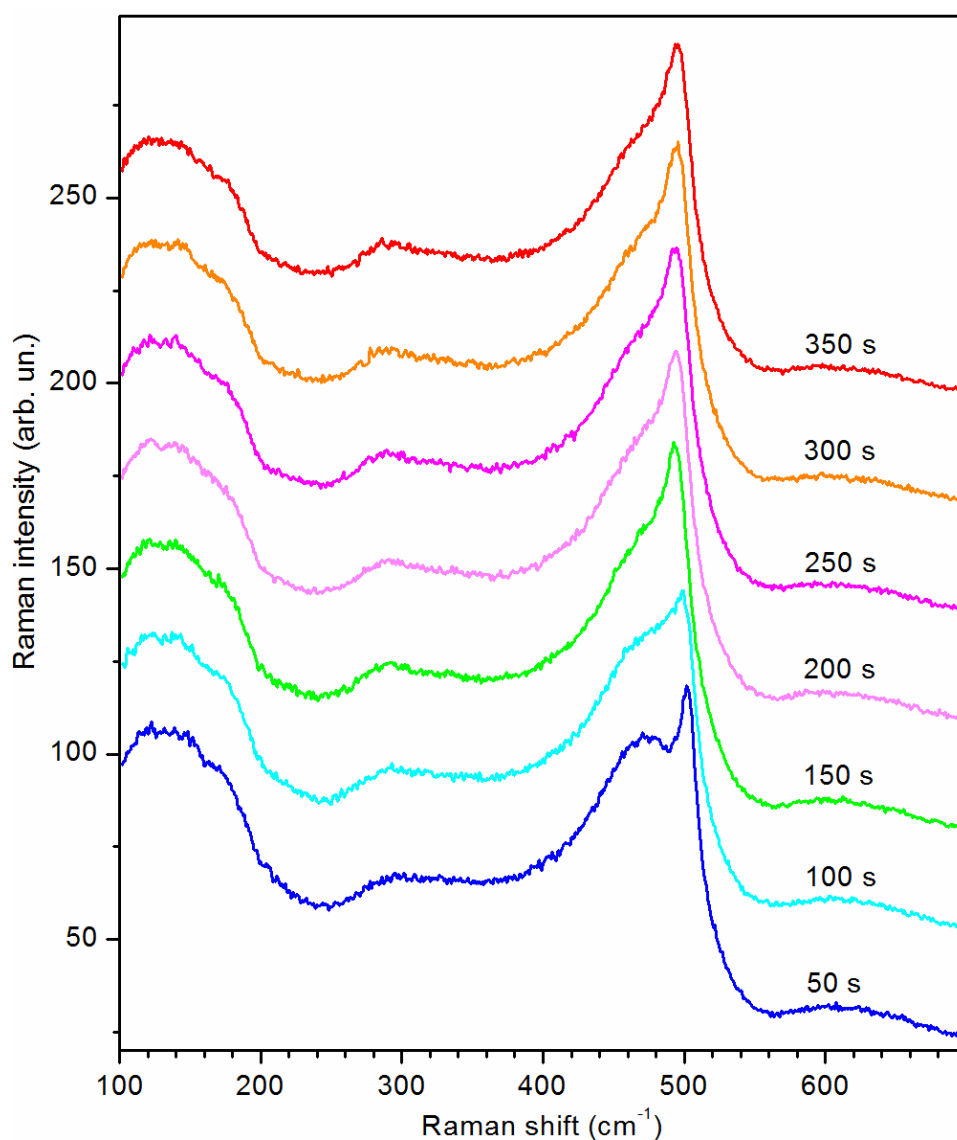
Для зразків Sn / a-Si з товщинами шарів 150 нм / 50 нм відповідно на підкладці з боросилікатного скла, в яких за рахунок більшої товщини шару

металевого олова і меншої товщини аморфного кремнію тепловідвід від зони дії лазеру умови тепловідводу краще. Це є причиною того, що процес трансформації кремнію з аморфного стану в нанокристалічний відбувається повільніше. Спектри комбінаційного розсіювання світла представлено на рис. 4.3. Аналіз спектрів показав, що при поступовому збільшенні потужності лазерного опромінення до 9 мВт зразок не містить нанокристалів кремнію і залишається повністю аморфним. Початок кристалізації аморфного кремнію відбувається при потужності лазерного опромінення 10 мВт. В цьому випадку ми отримали наступні параметри кристалічності: домінуючий розмір нанокристалів  $R = 4,5$  нм, частка нанокристалічної фази в аморфній матриці  $X_C = 34$  % у місці вимірювання спектрів комбінаційного розсіювання світла.



**Рис. 4.3** Спектри комбінаційного розсіювання світла для структури Sn/a-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці боросилікатного скла. Потужність лазерного опромінювання змінювалась від 6 мВт до 10 мВт.

На рис. 4.4 наведені спектри комбінаційного розсіювання світла, для структури  $\text{Sn/a-Si} = 150 \text{ нм} / 50 \text{ нм}$  на підкладці боросилікатного скла при повторному скануванні спектру в тому ж самому місці, тобто час лазерного опромінення з потужністю 10 мВт збільшувався з 50 секунд до 350 секунд відбувалось поступове збільшення розмірів нанокристалів з 4,5 нм до 5 нм, а частка нанокристалічної фази в аморфній матриці збільшилась з 34 % до 47 %.

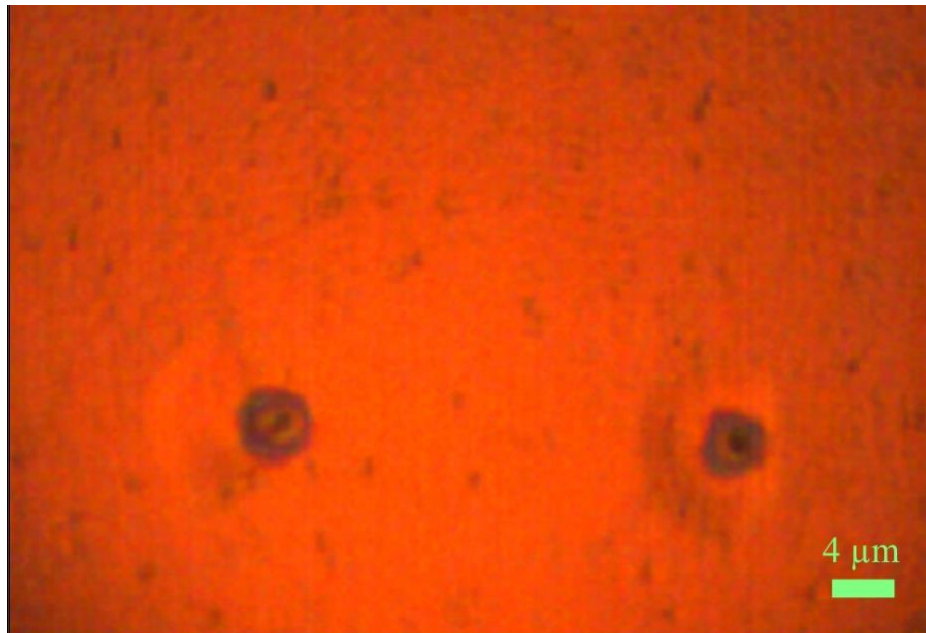


**Рис. 4.4** Вплив тривалості дії лазерного випромінювання потужністю 10 мВт на форму спектрів комбінаційного розсіювання світла.

Пороговий характер кристалізації аморфного кремнію індукованого оловом від потужності лазерного випромінювання спостерігався і в нашій

роботі, що розглянута у Розділі 5. Поріг зумовлений досягненням температури плавлення олова ( $230^{\circ}\text{C}$ ), яка фактично співпадає з точкою евтектики пари Si-Sn. У роботах [57 - 59] автори зазначали, що індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію відбувається через стан рідкої евтектики олово – кремній.

Дійсно, після кристалізації на поверхні зразків залишаються сліди дії лазеру помітні у оптичний мікроскоп, як показано на рис. 4.5. Вони мають форму концентричних кіл, які суттєво відрізняються контрастом. Можна припустити, що чорна пляма діаметром біля  $1\text{ мкм}$  в центрі зумовлена аморфно-кристалічним композитом Si, раманівський спектр якого ми спостерігаємо; світле кільце довкола центральної плями – виходом на поверхню розплавленого олова; широке темне коло квазідендритної форми – зона літеральної кристалізації від олов'яного кільця; нарешті зовнішнє світле коло схоже на поглиблення – область деформації поверхні плівки аморфного кремнію в наслідок зменшення її товщини в результаті поперечної кристалізації знизу розплавленим оловом нижнього шару.



**Рис. 4.5** Мікрофотографія поверхні зразка. Дві концентричні плями – типові сліди дії лазерного променя потужністю  $10\text{ мВт}$ .

Необхідно додати, що при відпалі аналогічних зразків протягом 30 хвилин у темноті при температурі  $300^{\circ}\text{C}$  на поверхні зразків з'являються

плями різного розміру і форми, але аналіз спектрів комбінаційного розсіювання світла для цих зразків не містять смуги нанокристалічного кремнію, а мають лише смуги аморфного кремнію та окису олова. Постає питання, чому при опроміненні лазерним променем з потужністю  $10 \text{ мВт/мкм}^2$  за час 50 – 350 секунд частка нанокристалічної фази складає 47 %, а при відпалі у темряві необхідно на порядок більше часу ( 3 – 5 годин).

Можливо щонайменше дві причини цього:

- 1) в зоні дії лазерного променя розвивається температура набагато вища  $300^\circ\text{C}$ ;
- 2) існує якийсь нетепловий механізм стимуляції лазерним випроміненням оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію.

#### **4.3. Вплив потужності лазерного випромінювання на формування нанокристалів на підкладці з монокристалічного кремнію**

Для встановлення причин пришвидшення оловом індукованої кристалізації аморфного кремнію під дією лазерного опромінення порівняно з відпалом у темряві були зроблені наступні експерименти. Матеріал підкладки був замінений на монокристалічний кремній, теплопровідність якого вища за теплопровідність боросилікатного скла. В зв'язку з чим локальний розігрів зразку у місці падіння лазерного променя зменшився. Виготовлення зразків відбувалось в аналогічних умовах: аморфний кремній та металеве олово з аналогічними товщинами шарів на підкладці з монокристалічного кремнію товщиною 300 мкм з питомим електроопором  $4,5 \text{ Ом*см}$ .

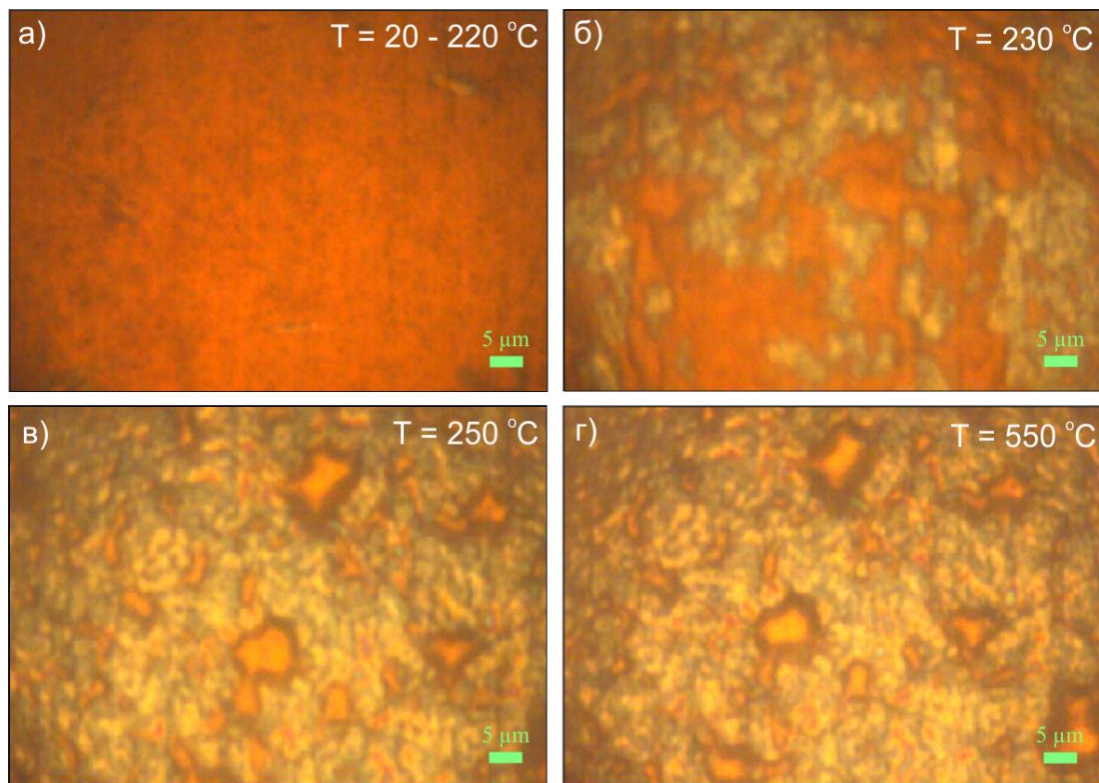
Далі ми дослідили вплив потужності лазерного опромінення на температуру зразку у місці дії лазерного променя. Для цього ми вимірювали спектри комбінаційного розсіювання світла для підкладки з монокристалічного кремнію при кімнатній температурі поступово збільшуючи потужність лазерного опромінення. Аналіз отриманих спектрів

показав наступні результати: при збільшенні потужності раманівського збудження від 0,1 мВт до 10 мВт смуга кристалічного кремнію змінює своє положення на  $0,2 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає збільшенню температури  $\sim 10^\circ\text{C}$  [77, 78].

Вплив потужності лазерного випромінювання та температури підкладки на спектри комбінаційного розсіювання світла для структур  $\text{Sn} / \text{a-Si} = 150 \text{ нм} / 50 \text{ нм}$  на підкладці з монокристалічного кремнію товщиною 300 мкм досліджувався при температурах  $20 - 550^\circ\text{C}$  за допомогою термоелектричної комірки Linkam THMS600, яка дозволяє автоматично підтримувати задані значення температури з точністю  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

Аналіз спектрів для зразків, що піддавалися впливу лазерного опромінення з потужністю лазерного променя від 0,1 мВт до 10 мВт при температурі зразку  $T = 20^\circ\text{C}$  та  $T = 220^\circ\text{C}$  не показав жодного впливу на кристалізацію аморфного кремнію індуквану оловом.

На рис. 4.6 продемонстрована поверхня досліджуваного зразку при нагріванні термоелектричною коміркою від  $20^\circ\text{C}$  до  $550^\circ\text{C}$ .



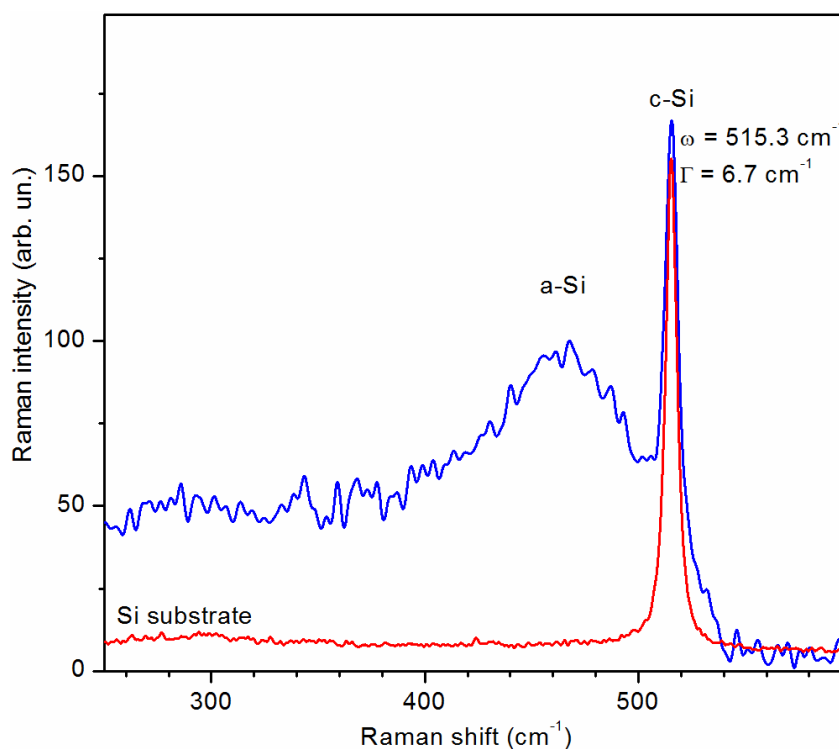
**Рис. 4.6 Поверхня досліджуваного зразку при нагріванні термоелектричною коміркою від  $20^\circ\text{C}$  до  $550^\circ\text{C}$ . а)  $T = 20 - 220^\circ\text{C}$ ; б)  $T = 230^\circ\text{C}$ ; в)  $250^\circ\text{C}$ ; г)  $550^\circ\text{C}$ .**

Проте при досягненні температури зразку  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  і вище, коли з'являються ознаки плавлення шару олова лазерне опромінення максимальної потужності спричиняє швидку кристалізацію аморфного кремнію, як і в структурах на скляній підкладці.

Під час (2 - 3 хв) проходження області температур  $230\text{-}240\text{ }^{\circ}\text{C}$  на початково однорідній поверхні багрового кольору (на рис. 4.6 а) виникають і швидко ростуть плями зелено-жовтого кольору ( на рис. 4.6 б). Очевидно, це зумовлено переходом шару олова у рідкий стан, що супроводжується в таких тонких шарах утворенням мікроскопічних крапель олова [57, 58, 66] і розривом ними зовнішньої втрочі тоншої плівки аморфного кремнію. За 7-8 хвилин, коли температура стабілізується при  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , площа багрових і жовто-зелених ділянок приблизно порівнюється, як на рис. 4.6 в. Ще через 2-3 хвилини ріст жовто-зелених областей поступово припиняється. Подальше підвищення температури до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводить лише до певного збільшення темних ореолів довкола жовтих плям за рахунок їх зменшення ( на рис. 4.6 г).

Спектри комбінаційного розсіювання світла в області багрового кольору відповідають спектру аморфного кремнію. В спектрах жовто-зеленої області з'являється кристалічна складова. Положення її фононної смуги при  $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  знаходиться на частоті  $515,3\text{ см}^{-1}$  ( на рис 4.7), а її амплітуда за час 10 хвилин зростає майже в два рази, і у подальшому не змінюється з часом. В той же час відбувається зсув положення піку вниз по частоті з ростом температури з темпом  $2\text{ см}^{-1}$  на  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а сама смуга за положенням і формою співпадає зі спектром підкладки монокристалічного кремнію (має симетричний контур з півшириною  $6,7\text{ см}^{-1}$  при  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ )





**Рис. 4.7** Спектри комбінаційного розсіювання світла для структур Sn / a-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці з монокристалічного кремнію. Спектр підкладки монокристалічного кремнію (червона крива) наведено для порівняння.  $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 2,5\text{ мВт}$ .

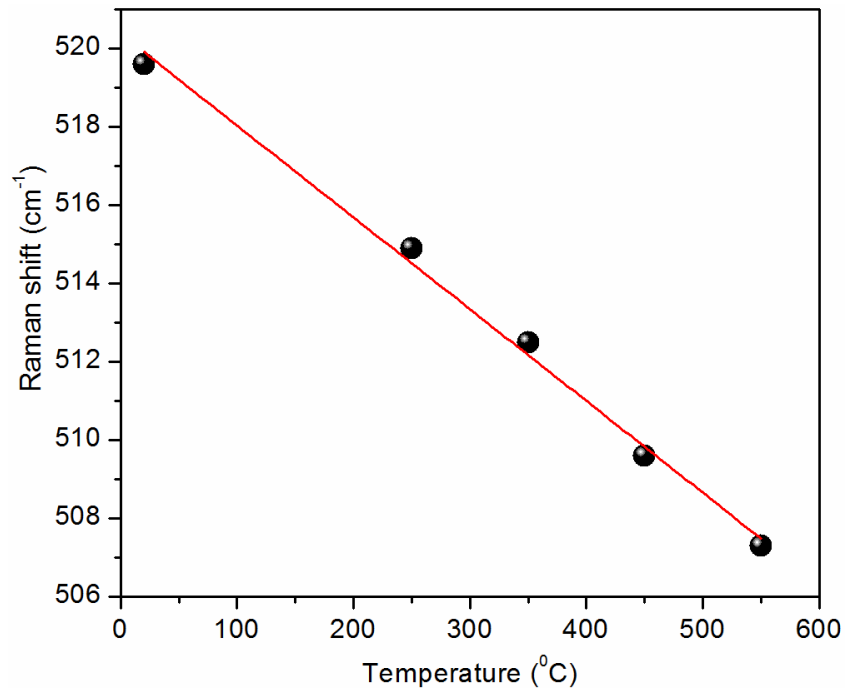
Це ідентифікує дану смугу з комбінаційним розсіюванням світла для монокристалічного кремнію. Вочевидь її спостереження стало можливим за рахунок утворення проміжків між мікроскопічними краплями олова, які утворюються під дією сил поверхневого натягу в шарі розплавленого олова, що має погану адгезію до кремнієвої підкладки. У роботах [57, 58, 66] спостерігалось формування мікроскопічних крапель олова в схожих умовах.

Поступовий вихід на стаціонар інтенсивності смуги  $515,3\text{ см}^{-1}$  з часом в цьому випадку пояснюється завершенням процесу формування крапель олова і відповідного збільшення проміжків між ними, через які опромінення може проходити до кремнієвої підкладки, розігрітої до  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

При подальшому підвищенні температури з  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  амплітуда даної смуги не змінюється, проте положення піку зсувається вниз по частоті. І при температурі  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  положення піку становить  $\sim 520\text{ см}^{-1}$ .



На рис. 4.8 наведена температурна залежність частотного положення піку цієї смуги. Ця залежність має лінійний характер і відповідає залежності частотного положення фононного піку для монокристалічного кремнію [72, 73].



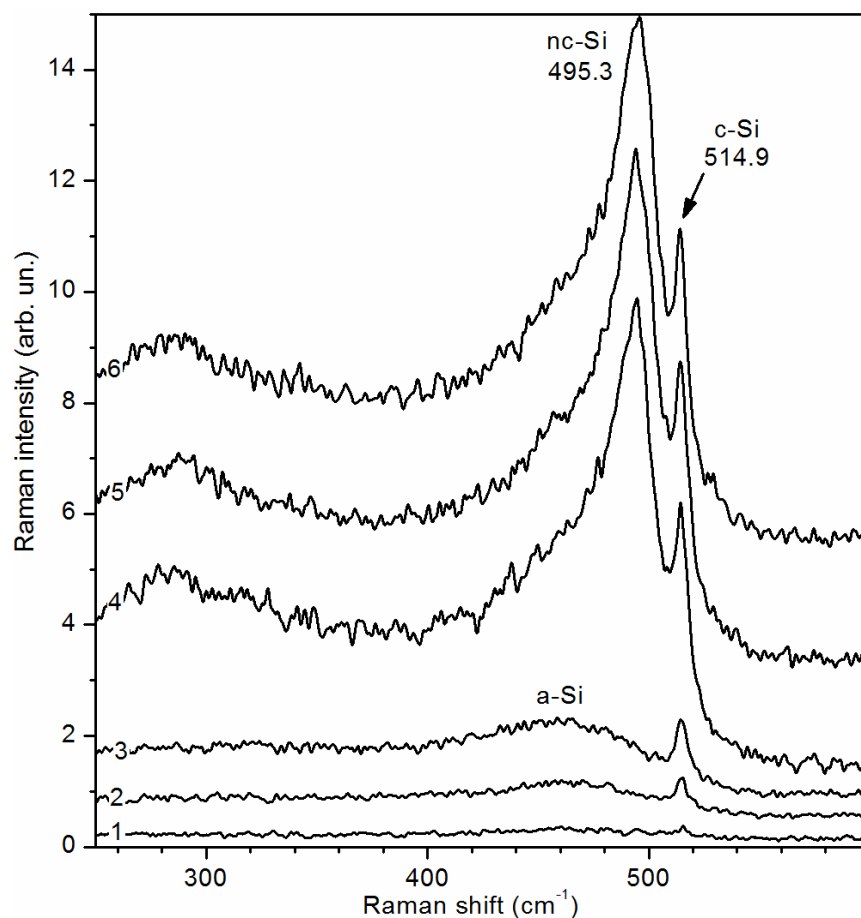
**Рис. 4.8** Температурна залежність частотного положення фононної смуги кристалічної фази кремнію, котра з'явилась в структурі a-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці з монокристалічного кремнію при  $T = 230^{\circ}\text{C}$ .  $P = 2,5$  мВт. Точки – експеримент, лінія – апроксимація [72, 73].

Зазначена смуга монокристалічного кремнію використовувалась як реперний об'єкт для контролю температури у місці дії лазерного променя в наступних експериментах по дослідженню потужності лазерного збудження спектри комбінаційного розсіювання світла для структури a-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці з монокристалічного кремнію. На рис. 4.9 показано спектри комбінаційного розсіювання світла, записані на зразку розігрітому до  $250^{\circ}\text{C}$  при зміні потужності лазерного опромінення від 1 до 10 мВт.

При потужності лазерного опромінення 1 мВт, 2,5 мВт та 5 мВт у спектрах комбінаційного розсіювання світла присутня лише смуга монокристалічного кремнію з піком  $514,9\text{ cm}^{-1}$ . При досягненні потужності лазерного променя 10 мВт з'являється смуга нанокристалічного кремнію з піком  $496\text{ cm}^{-1}$  та півшириною  $24\text{ cm}^{-1}$ . При цьому амплітуда піку

нанокристалічного кремнію майже втричі перевищує амплітуду фононної смуги монокристалічного кремнію, частотне положення якої залишається незмінним  $514,9 \text{ cm}^{-1}$ .

Відсутність зміни частотного положення фононної смуги монокристалічного кремнію під час опромінення лазером свідчить про відсутність впливу лазерного опромінення на температуру досліджуваної ділянки зразка. Це свідчить про нетепловий механізм впливу лазерного опромінення на процеси індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію.



**Рис. 4.9** Спектри комбінаційного розсіювання світла при  $T = 250^\circ\text{C}$ , потужність лазерного збудження  $P$ : 1.  $P = 1 \text{ мВт}$ ; 2.  $P = 2,5 \text{ мВт}$ ; 3.  $P = 5 \text{ мВт}$ ; 4, 5, 6.  $P = 10 \text{ мВт}$ .

При додатковому скануванні спектру (5 і 6 на рис. 4.9) при потужності лазерного опромінення  $10 \text{ мВт}$  ( додаткова витримка  $100 \text{ секунд}$  при  $T = 250^\circ\text{C}$  і  $P = 10 \text{ мВт}$ ) майже не впливають на амплітуду та частотне положення фононної смуги нанокристалічного кремнію. З цього можна зробити висновок,

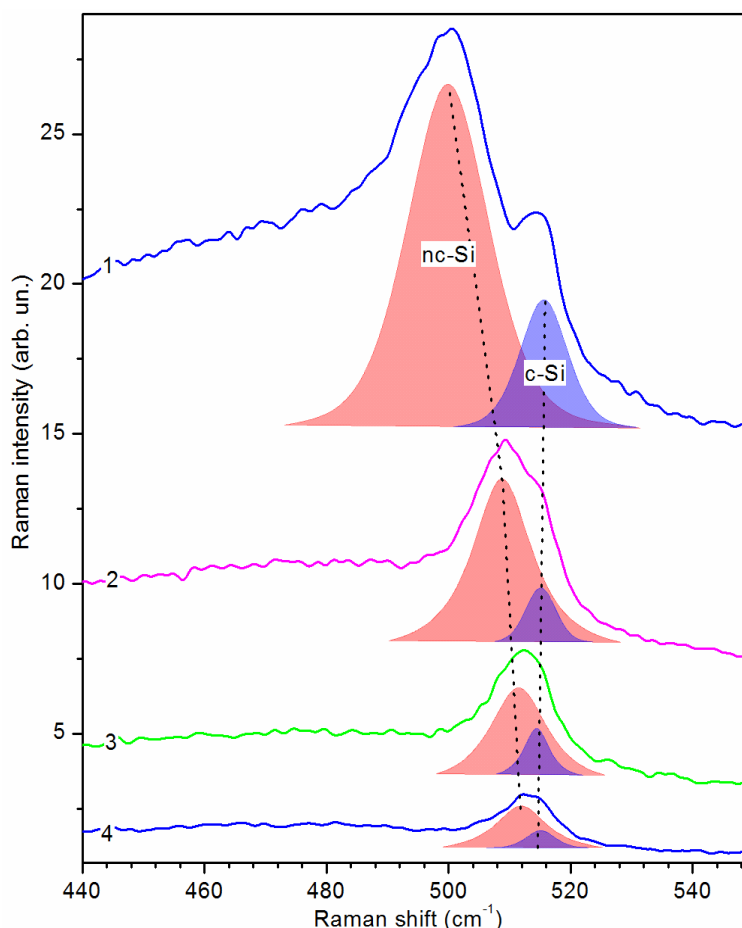
що утворення нанокристалів кремнію за даних умов експерименту відбувається за час  $\sim 25$  секунд (1\2 часу сканування спектру).

Аналогічний характер впливу інтенсивності лазерного опромінювання на оловом індуковану кристалізацію спостерігається при всіх температурах вище  $230^\circ\text{C}$ , тобто для температур, що вище температури плавлення олова.

Тобто ми маємо наступні умови для появи ефекту лазерного прискорення оловом індукованої кристалізації: густина потужності лазерного випромінювання не менше  $10\text{ мВт/мкм}^2$  та рідкий стан олова. Кожна з умов є необхідною, але не достатньою. Лише їх одночасне поєднання спричиняє ефект лазерного прискорення оловом індукованої кристалізації у структурах a-Si/Sn не менш ніж на порядок порівняно з відпалом у темноті.

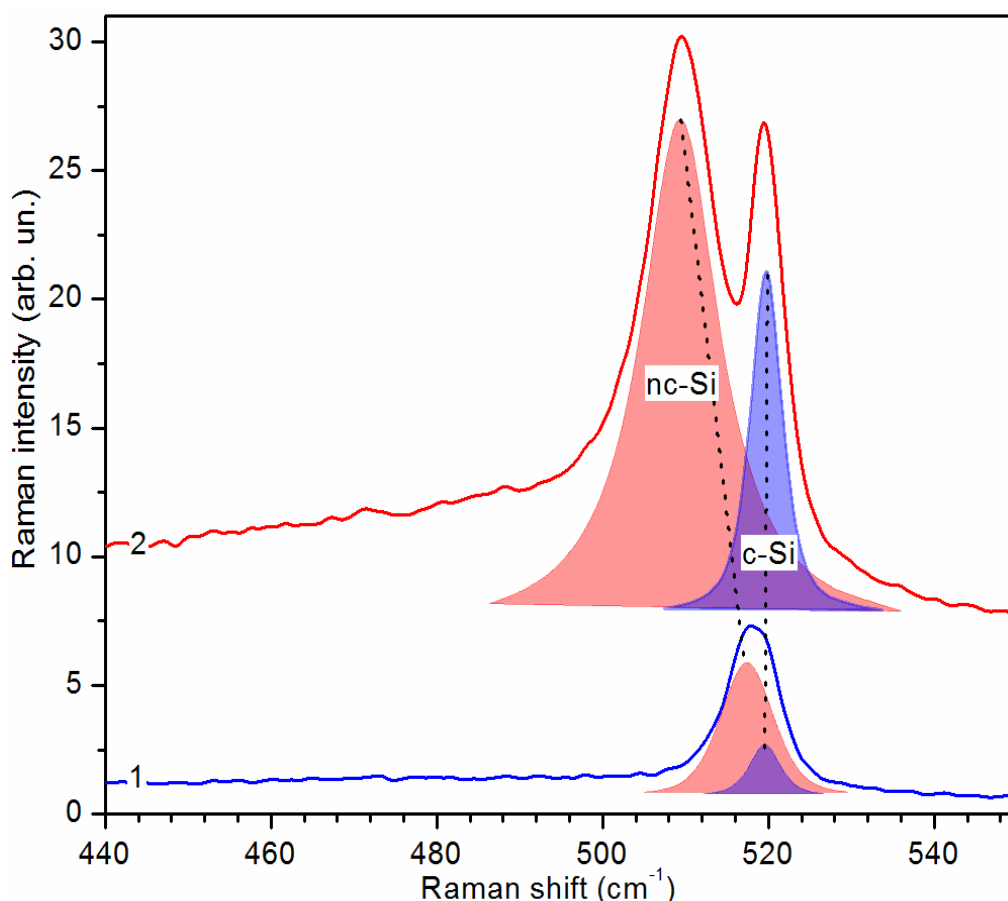
Наявність смуги монокристалічного кремнію, яку ми використовували як реперний об'єкт для контролю температури у місці дії лазерного променя дозволяє продемонструвати залежність раманівського розсіяння нанокристаллами кремнію від інтенсивності збудження лазерним опроміненням при стабільній температурі зразка.

На рис. 4.10 продемонстровано залежність спектрів комбінаційного розсіяння світла для структури a-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці з монокристалічного кремнію при постійній температурі  $T = 250^\circ\text{C}$ , вже після кристалізації при поступовому зменшенні потужності лазерного опромінення з 10 мВт до 1 мВт. Видно, що пік нанокристалічного кремнію зсувається з  $500.5\text{ см}^{-1}$  при  $P = 10\text{ мВт}$  до  $509.5\text{ см}^{-1}$  при  $P = 5\text{ мВт}$ , до  $512\text{ см}^{-1}$  при  $P = 2,5\text{ мВт}$  і врешті до  $513\text{ см}^{-1}$  при  $P = 1\text{ мВт}$ , перекриваючи собою пік монокристалічної підкладки при  $515\text{ см}^{-1}$ , який своїм частотним положенням (на рис. 4.10) не реагує на зміну потужності в цьому діапазоні.



**Рис. 4.10** Спектри комбінаційного розсіювання світла  $a\text{-Si} = 150 \text{ нм} / 50 \text{ нм}$  на підкладці з монокристалічного кремнію,  $T = 250^\circ \text{C}$ ,  $P = 10 \text{ мВт}$ ; 2.  $P = 5 \text{ мВт}$ ; 3.  $P = 2,5 \text{ мВт}$ ; 4.  $P = 1 \text{ мВт}$ .

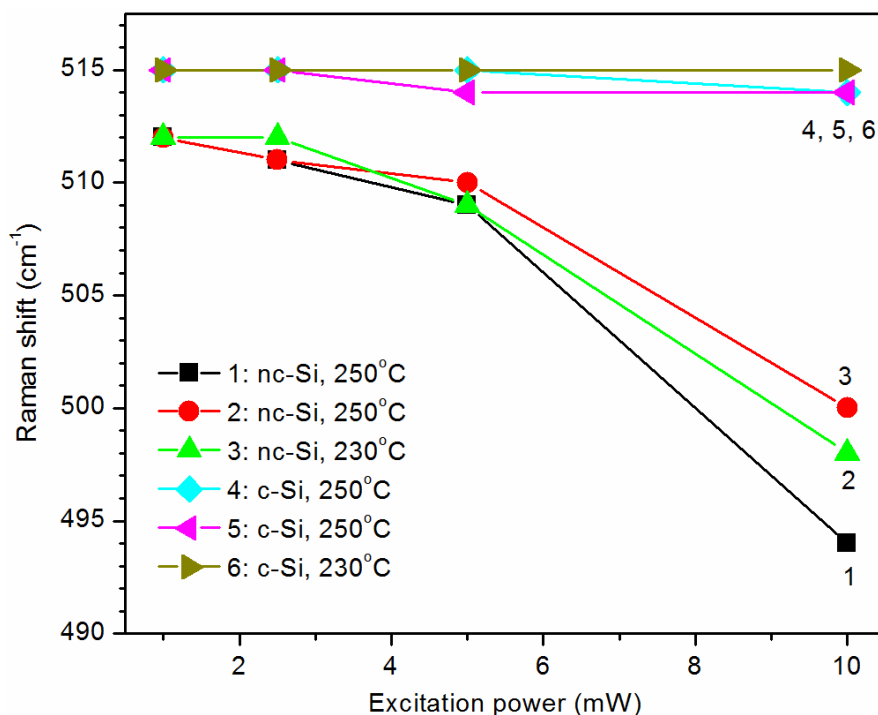
Аналогічний вплив на частотне положення смуги нанокристалічного кремнію від потужності лазерного опромінення спостерігався для усіх температур у діапазоні  $20 - 550^\circ \text{C}$ . Зокрема, на рис. 4.11 продемонстровано, як вже при  $T = 20^\circ \text{C}$  смуга нанокристалічної фази, сформованої при  $T = 250^\circ \text{C}$  розщеплюється на дві складові при збільшенні потужності лазерного опромінення. Видно, що єдина при  $P = 2,5 \text{ мВт}$  смуга кристалічної фази Si біля  $518 \text{ см}^{-1}$ , розщеплюється при  $P = 10 \text{ мВт}$  на смугу підкладки  $520 \text{ см}^{-1}$  та смугу нанокристалів  $508 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 4.11** Спектри комбінаційного розсіювання світла а-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці з монокристалічного кремнію,  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$  і  $P$ : 1.  $P = 2,5\text{ мВт}$ ; 2.  $P = 10\text{ мВт}$ .

Аналіз спектрів комбінаційного розсіювання світла, виміряних в різних місцях для структури Sn / a-Si = 150 нм / 50 нм на підкладці з монокристалічного кремнію при різній інтенсивності лазерного збудження при температурах  $230\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , зведені на рис. 4.12.

Зокрема, показано залежність частотного положення фононних піків нанокристалічної кремнію (1,2,3) і монокристалічної кремнію (4,5,6) від інтенсивності лазерного збудження. Видно, що положення фононного піку підкладки не залежить від інтенсивності лазерного збудження. В цей же час пік нанокристалічного кремнію суттєво зміщується в низькочастотний бік, нелінійно збільшуючи це зміщення з ростом інтенсивності випромінювання.



**Рис. 4.12** Залежності частотного положення раманівських смуг нанокристалітів (1,2,3) та монокристалічної підкладки (4,5,6) при температурах 250 °С (1,2,4,5) та 230 °С (3,6) від потужності лазерного збудження.

Ми можемо зробити наступні висновки: спектри комбінаційного розсіювання світла для нанокристалічного кремнію є чутливим до інтенсивності збуджуючого випромінювання, на відміну від монокристалічного кремнію. При цьому ця залежність не пов'язана зі зміною температури, а зумовлена впливом оптичної компоненти лазерного випромінювання. Зазначений результат узгоджується з даними робіт [79, 80], в яких автори робіт спостерігали значний «червоний зсув» та уширення фононної смуги нанокристалів кремнію, викликаний високою інтенсивністю лазерного збудження. В роботі [80] ці ефекти пояснюються комбінованим впливом ефектів: лазерного розігріву нанокристалів кремнію і нерівноважної заселеності фононів, що виникає через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження. Обмежена довжина дифузії фотозбуджених носіїв заряду, яка в системі кремнієвих нанокристалітів може становити величину всього  $\sim 0.2 \text{ \AA}$ , і що є значно менше за діаметр

сфокусованої лазерної плями раманівського збудження  $\sim 1$  мкм, призводить до високого темпу збудження оптичних фононів, які не можуть досить швидко розпадатися на акустичні фонони. За таких умов в області вимірювання встановлюється нетепловий розподіл фононів, який залежить від рівня оптичного збудження, що в результаті впливає на раманівський спектр нанокристалів у вигляді низькочастотного зсуву фононної смуги нанокристалів та спотвореного відношення інтенсивностей Стоксової і анти-Стоксової компонент спектру. На відміну від роботи [81], де досліджувались слабо теплопровідні поруваті плівки (поруватість 30 - 40%) кремнієвих нанокристалів з оболонкою оксиду кремнію, розміщені на слабо теплопровідних скляних підкладках, і де ефект лазерного розігріву нанокристалів може бути суттєвим, в нашому випадку такий розігрів є мало ймовірний, адже нанокристали мають гарний тепловий контакт з металевим оловом, бо утворюються як результат розпаду розчину кремнію в олові, і яке добре проводить тепло до кремнієвої підкладки. Отже, відмінність цього експерименту полягає в тому, що його умови дозволяють у чистому вигляді відокремити вплив оптичної компоненти лазерної дії від теплової.

Можливо, що підтверджене нами прискорення оловом індукованої кристалізації під дією лазерного випромінювання теж пов'язана з нерівноважними фотоносіями заряду. Наприклад, через полегшення розчинення аморфного кремнію в олові завдяки ослабленню міжатомних зв'язків утворенням в них дірок і екрануванням електронами, створеними фотоіонізацією. Цей результат може бути важливим кроком на шляху розвитку технологій виготовлення та контролю якості плівкового нанокристалічного кремнію для ізоморфних сонячних елементів каскадного типу.

## Висновки до Розділу 4

1. Вперше виявлено збільшення на порядок швидкості нанокристалізації аморфного кремнію, індукованої оловом, при температурах вище  $230^{\circ}\text{C}$  під впливом лазерного випромінювання потужністю  $10\text{ мВт/мкм}^2$ .
2. Показано, що ефект лазерної стимуляції МІК  $\text{a-Si}$  не пов'язаний з додатковим розігрівом структури  $\text{a-Si}\backslash\text{Sn}$ , а зумовлений фотоіонізаційним впливом лазерної радіації. Такий вплив може здійснюватися через збільшення розчинності в олові атомів аморфного кремнію завдяки додатковому екрануванню фотозбудженими нерівноважними носіями заряду.
3. Експериментально підтверджено чутливість до інтенсивності лазерного випромінювання Раманівського спектру нанокристалів кремнію на відміну від монокристалів. Це може бути наслідком нерівноважної заселеності фононів, що виникає через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження.



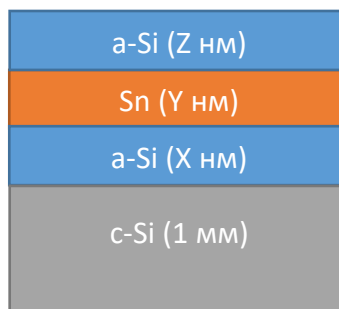
## РОЗДІЛ 5. КРИСТАЛІЗАЦІЯ АМОРФНОГО КРЕМНІЮ ІНДУКОВАНА ОЛОВОМ ПІД ДІЄЮ ІМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

В технологіях напівпровідникового приладобудування широко використовується потужне імпульсне опромінення галогенними лампами або лазерним випроміненням. Зокрема для відпалу радіаційних дефектів структури в іонно-імплантованих поверхневих шарах або для формування тонких сильно легованих шарів швидкою але короткою дифузією з поверхні. В плівкових шаруватих структурах «аморфний кремній – металеве олово» імпульсна лазерна обробка може застосовуватися для формування нанокристалів через МІК а-Si для сонячних елементів на гнучких полімерних підкладках. Що відкриває перспективи принципового зниження собівартості СЕ за рахунок використання рулонної технології виробництва.

В даному розділі викладено результати наших досліджень впливу потужності, тривалості і довжини хвилі імпульсного лазерного випромінювання на процеси МІК в шаруватих структурах а-Si/Sn/a-Si [82].

### 5.1. Опис постановки експерименту

Об'єктом дослідження були 3 - шарові структури «аморфний кремній-олово-аморфний кремній» осадженні на підкладки з монокристалічного кремнію марки КЄФ – 4,5 ( на рис. 5.1).



**Рис. 5.1. Схема шарів кремнію та олова в досліджуваних структурах.**

Вони виготовлені шляхом послідовного осадження парів кремнію (99,999 %), олова (99,92 %) та знову кремнію термічно випарених у вакуумі з танталових випарників, розжарених електричним струмом. Осадження відбувалося на поліровані до 6 класу досконалості підкладки з монокристалічного кремнію електронного рівня чистоти товщиною 1мм при температурі підкладок  $\sim 150 - 200^\circ \text{C}$  в послідовності: шар аморфного кремнію X на монокристалічній підкладці, шар олова Y, а потім другий шар аморфного кремнію Z поверх шару олова

У табл. 5.1 наведені параметри досліджуваних зразків та умов лазерного опромінення.

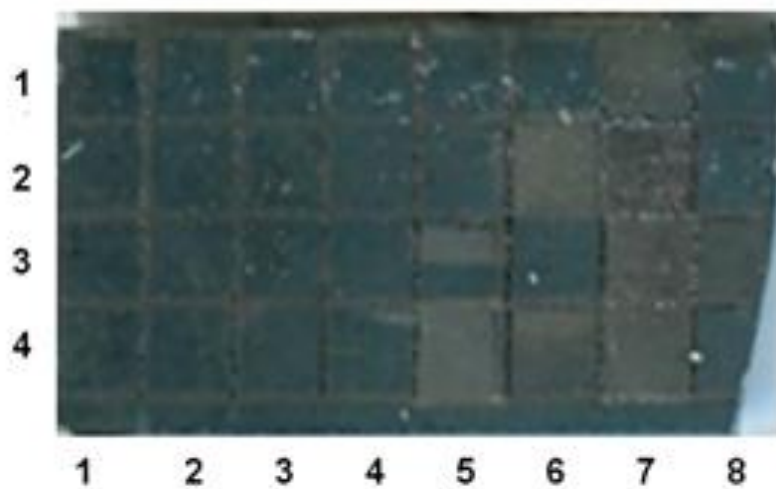
**Таблиця 5.1.**

**Значення товщин шарів та умов лазерного опромінення**

№ Зразку	Структура зразків, Si/Sn/Si, нм	$\lambda$ , нм	$\tau$ , нс /мкс	Діапазон потужності лазера Вт/см <sup>2</sup>	Кількість сканувань одиначними імпульсами
1	50/100/200	1070	150 мкс	$(1,4 - 2,9) * 10^4$	1
2	50/100/200	1070	150 мкс 10 нс	$1,3 * 10^5$ $(5,3 - 18,0) * 10^7$	1 1
3	50/100/200	1070	150 мкс	$(2,9 - 7,8) * 10^4$	1
4	50/100/200	535	10 нс	$(5,5 - 8,5) * 10^6$	1
5	50/100/200	535	10 нс	$(8,5 - 21,75) * 10^6$	1
6	50/100/200	1070	150 мкс	$(2,3 - 6,9) * 10^4$	1 – 3
6-1	50/100/200	10700	10 нс	$(7,4 - 15,3) * 10^7$	1 – 5
6-2	50/100/200	535	10 нс	$(3,5 - 10,3) * 10^6$	2 – 3
7	0/100/200	1070	10 нс	$(8,4 - 52,0) * 10^7$	1 – 4
8	0/100/200	1070	10 нс	$(2,0 - 21,8) * 10^7$	2 – 5

Опромінення лазером відбувалось наступним чином: зразок був поділений на секції розміром  $0,5 * 0,5$  см, після чого кожна секція була опромінена одиначними лазерними імпульсами. Для дослідження впливу

інтенсивності імпульсного лазерного опромінення на розміри нанокристалів та частку нанокристалічної фази в аморфній матриці потужність лазерного випромінювання змінювали у діапазоні від  $1,4 * 10^4 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$  до  $2,18 * 10^8 \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ . Тривалість імпульсів  $\tau = 10$  нс та  $\tau = 150$  мкс (довжина хвилі лазерного випромінювання  $\lambda = 535$  нм та  $\lambda = 1070$  нм.) Ступінь перекриття лазерної плями була контрольована для кожної з потужностей лазерного опромінення в одному з режимів, наведених у табл. 5.1. Враховуючі, що крок сканування складав 50 мкм, а діаметр лазерного пучка 70 мкм, то можна прийняти, що поверхня кожної окремої секції опромінювалась однаково. На рис. 5.2. наведено фотографію поверхні зроблену в оптичний мікроскоп для зразку №6.



**Рис. 5.2** Мікрофотографія зразку розділеного на секції після опромінення одиночними лазерними імпульсами різної потужності.

Кожна секція зразку опромінювалась лазерними імпульсами з різною потужністю. Потужність лазерного випромінювання змінювалась завдяки використанню фокусуєчої системи та використанню нейтральних світлофільтрів. Це дозволило отримати серію секцій, які були опромінені різною потужністю лазерного опромінення та в той же час зберегти час тривалості імпульсу та довжину хвилі лазерного опромінення.

Дослідження фазового складу опромінених таким чином зразків здійснювалося із аналізу спектрів комбінаційного розсіювання світла. А саме

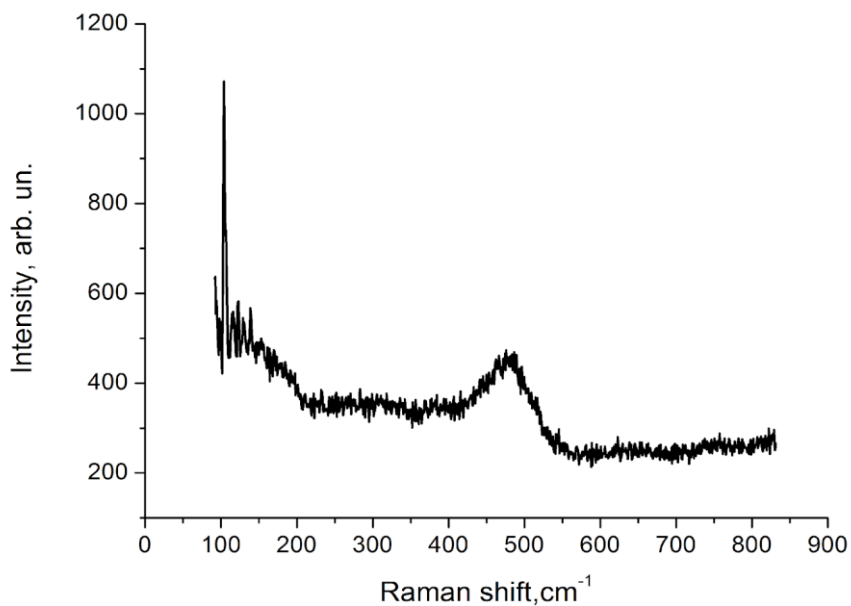
за допомогою методу, який був описаний у розділі 2.2, визначалися домінантний розмір кристалів кремнію –  $L$  та частка об'єму ( $X_C$ ), яку вони займають в аморфній матриці. Після кожного вимірювання спектру комбінаційного розсіювання світла робилася фотографія поверхні досліджуваного зразку за допомогою оптичного мікроскопу.

Раманівські спектри вимірювалися в геометрії зворотнього розсіювання спектрометром Horiba Jobin Yvon T64000 з конфокальним мікроскопом Olympus BX41 і термоелектрично охолоджуваним CCD детектором. Спектральна роздільна здатність становила  $\sim 0,15 \text{ см}^{-1}$ . Для збудження раманівських спектрів використовувалась лінія Ar – Kr лазера з довжиною хвилі  $\lambda = 488,0 \text{ нм}$ . Збуджуюче випромінювання фокусувалось на поверхні досліджуваного зразка за допомогою об'єктива Olympus 50x.

## **5.2. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення за різною потужністю**

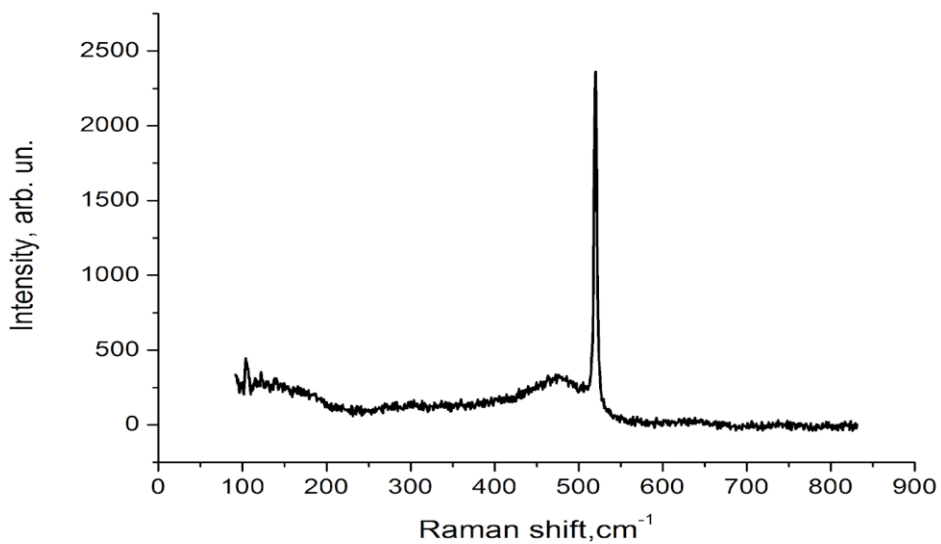
На рис. 5.3. показаний спектр комбінаційного розсіювання світла характерний для зразків №7 та №8 в діапазоні  $100 - 850 \text{ см}^{-1}$  до опромінення імпульсним лазером. Ці спектри мають широкий пік з максимумом  $475 \text{ см}^{-1}$ , що характерно для аморфного кремнію [59].

Після опромінення імпульсним лазером в спектрах комбінаційного розсіювання світла з'являється вузький пік ( $500 - 520 \text{ см}^{-1}$ ), який говорить про наявність нанокристалів кремнію [59].



**Рис. 5.3** Спектр комбінаційного розсіювання світла для зразків №7 та №8, до опромінення імпульсним лазером.

На рис. 5.4 показаний спектр комбінаційного розсіювання світла з вузьким піком, що підтверджує наявність нанокристалів кремнію.



**Рис. 5.4.** Спектр комбінаційного розсіювання світла для для зразків №7 та №8, після опромінення імпульсним лазером.

Хочу окремо зауважити, що аналіз спектрів комбінаційного розсіювання світла для зразків  $\text{Si/Sn/Si} = 50/100/200$  нм показав, що вони містять нанокристали кремнію ще до опромінення імпульсним лазером. Ці результати узгоджуються з результатами роботи «Вплив домішки Sn на оптичні та структурні властивості тонких кремнієвих плівок» [56]. Наявність нанокристалів кремнію у досліджуваному зразку дозволяє оцінити вплив параметрів імпульсного лазерного опромінення на розмір кристалів та частку об'єму, яку вони займають в аморфній матриці.

Розраховані параметри кристалічності зразків №1, №2 №3, №6 та №6-1 до обробки лазерним опроміненням: розміри кристалів  $L = 1,5$  нм, частка нанокристалічної фази  $X_c = 48 \%$ .

Дослідження впливу імпульсного лазерного опромінення на зміну розмірів кристалів та частки об'єму, яку вони займають в аморфній матриці від інтенсивності лазерного опромінення, тривалості лазерного імпульсу та довжини хвилі лазерного випромінювання представлено далі.

### **5.2.1. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення $\lambda = 1070$ нм, $\tau = 150$ мкс на параметри кристалічності**

Розглянемо як впливає потужність опромінення лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 1070$  нм та тривалістю імпульсу  $\tau = 150$  мкс на параметри кристалічності зразків. Для цього ми беремо зразок №3 та зразок №6 і опромінюємо їх одним імпульсом з різною потужністю опромінення (на рис. 5.5 та на рис. 5.6). На рис. 5.5 можна побачити, що розміри кристалів починають зростати, коли інтенсивність досягає  $5,5 * 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>.

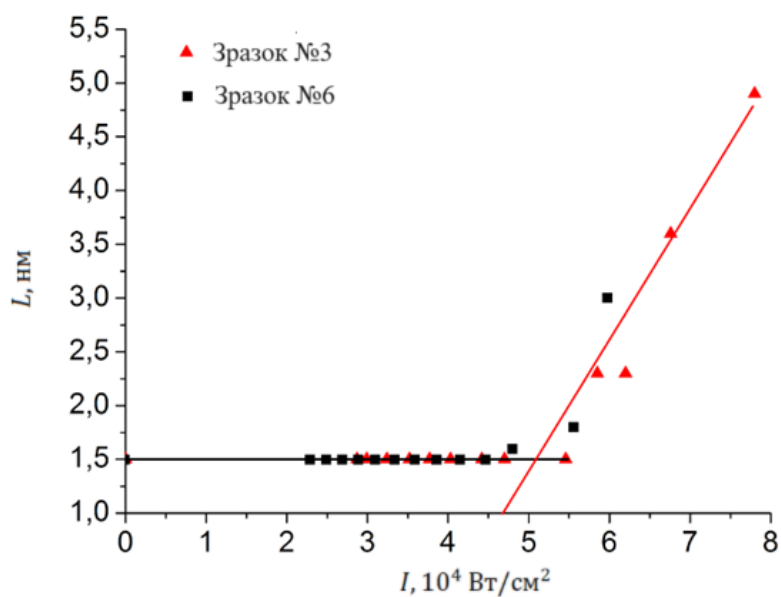


Рис. 5.5. Вплив інтенсивності опромінення на розмір кристалів.

На рис. 5.6 наведена залежність частки нанокристалічної фази від інтенсивності лазерного опромінення і вона починає зростати, коли інтенсивність досягає  $5,5 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>.

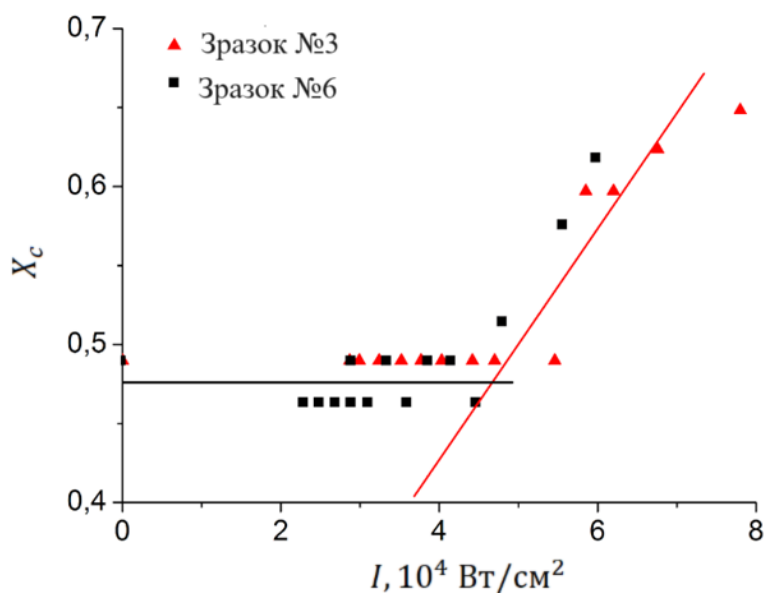


Рис. 5.6. Вплив інтенсивності опромінення на частку нанокристалічної фази.

На рис. 5.5 та на рис. 5.6 видно, що вплив потужності лазерного опромінення має порогов характер. Тобто тільки при досягненні потужності

опромінення  $\sim 5,5 * 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> відбувається стрімкий ріст розміру кристалів та частки нанокристалічної фази. Порогів характер впливу потужності лазерного опромінення на параметри кристалізації узгоджується з результатом нашої роботи по дослідженню впливу безперервного лазерного опромінення на формування і властивості нанокристалів кремнію в шаруватих структурах a-Si\Sn, детально розглянутому у Розділі 4.

На рис. 5.5 видно, що при збільшення інтенсивності лазерного опромінення з  $5,5 * 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> до  $7,8 * 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> спричиняє збільшення розміру кристалів з 1,5 нм до 4,5 нм. Збільшення потужності на 42 %, спричиняє збільшення розмірів кристалів на 230 %.

На рис. 5.6. видно, збільшення інтенсивності лазерного опромінення з  $5,5 * 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> до  $7,8 * 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> спричиняє ріст частки нанокристалічної фази. Проте частка нанокристалічної фази росте повільніше, ніж розмір кристалів. Причиною цього може бути те, що лише частина нанокристалів кремнію слугує зародками для преципітації розчину кремнію в олові. Частина кристалів має розмір менше критичного і тому розчиняється.

### **5.2.2. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення $\lambda = 1070$ нм, $\tau = 10$ нс на параметри кристалічності**

Розглянемо як впливає потужність опромінення лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 1070$  нм та тривалістю імпульсу  $\tau = 10$  нс на параметри кристалічності зразків. Для цього ми беремо зразок №2 і опромінюємо їх одним імпульсом з різною потужністю опромінення. Відмінність цього дослідження від попереднього полягає у тому, що ми використовуємо значно коротшу тривалість імпульсу, але потужність збільшуємо у 1000 разів. На рис. 5.7 можна побачити, що розміри кристалів починають зростати, коли інтенсивність досягає  $7,5 * 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.



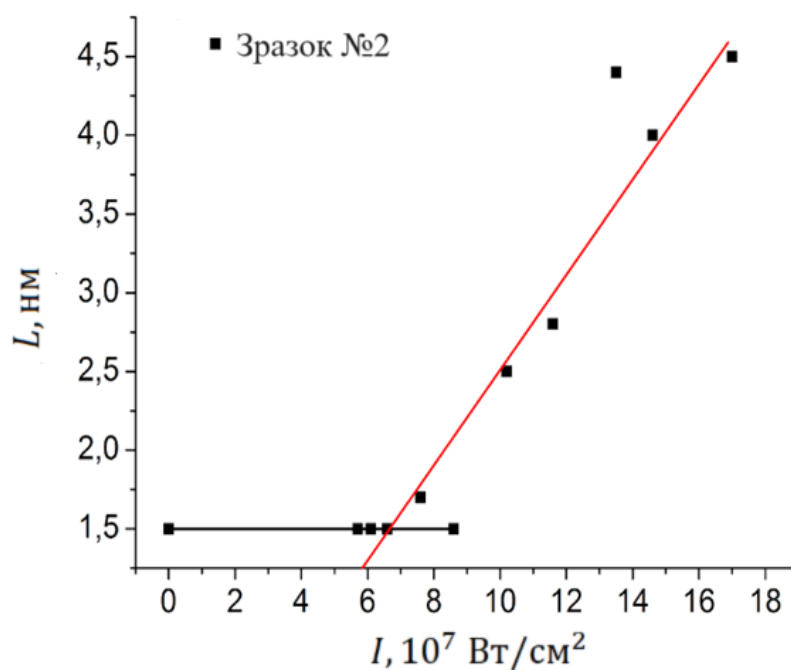


Рис. 5.7. Вплив інтенсивності опромінення на розмір кристалів.

На рис. 5.8 наведена залежність частки нанокристалічної фази від інтенсивності лазерного опромінення і вона починає зростати, коли інтенсивність досягає  $7,5 \cdot 10^7$  Вт/см $^2$ .

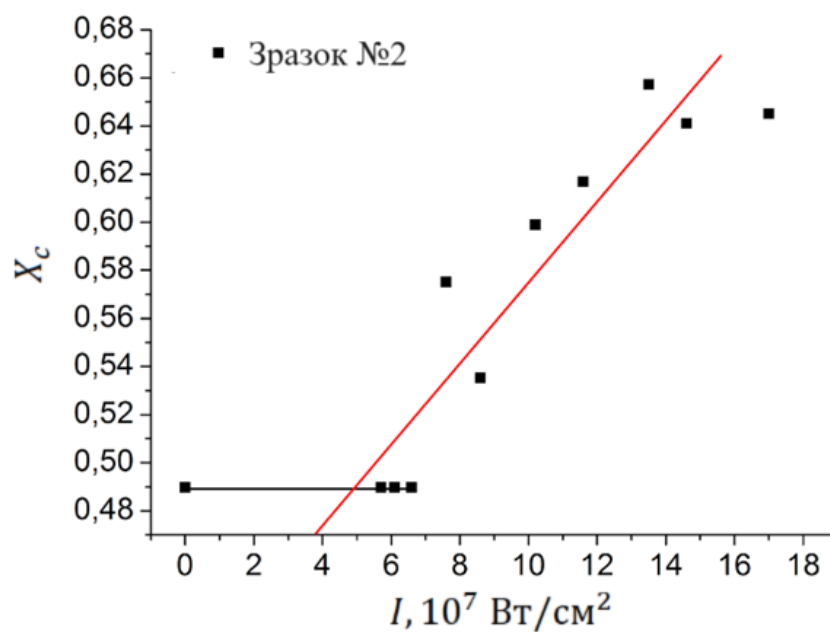


Рис. 5.8. Вплив інтенсивності опромінення на частку нанокристалічної фази.

На рис. 5.7 та на рис. 5.8 видно, що вплив потужності лазерного опромінення має порогов характер. Тобто тільки при досягненні потужності опромінення  $\sim 7,5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> відбувається стрімкий ріст розміру кристалів та частки нанокристалічної фази. Ми отримали якісне розуміння процесу, а саме що причина порогового характеру впливу лазерного опромінення пов'язана з переходом олова у рідкий стан, тобто досягнення температури 232 °С. Проте як можна оцінити ефективність кристалізації при різних параметрах лазеру? Якщо відома потужність лазерного імпульсу та його тривалість ми можемо розрахувати щільність поглинутої енергії:  $E^{t*c} = I$ . Для лазерного імпульсу з потужністю  $5,5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup> та тривалістю імпульсу  $\tau = 150$  мкс щільність поглинутої енергії  $E_1^{t*c} = 8,3$  Дж/см<sup>2</sup>. А для лазерного імпульсу з потужністю  $7,5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> та тривалістю імпульсу  $\tau = 10$  нс щільність поглинутої енергії  $E_2^{t*c} = 0,75$  Дж/см<sup>2</sup>. З чого можна зробити висновок, що при опроміненні потужнішим лазером, енергія, яка необхідна для початку оловом індукованої кристалізації кремнію на порядок менша.

До цього моменту ми розглядали вплив параметрів імпульсного лазерного опромінення на зразки, в яких до обробки лазерним опроміненням містилися нанокристали кремнію. Тепер ми розглянемо вплив лазерного опромінення на зразок №7 та №8, які до лазерної обробки були повністю аморфними. На рис. 5.9 наведена залежність розмірів кристалів кремнію від інтенсивності опромінення. Збільшення потужності лазеру до  $15 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> не призводить до кристалізації аморфного кремнію. При подальшому збільшенні відбувається часткова кристалізація аморфного кремнію. Проте ріст розміру кристалів не поступовий, який спостерігався у випадках описаних вище, а різкий. Розмір утворених кристалів більше 10 нм. Подальше збільшення потужності відбувається руйнація зразка і аналіз спектрів комбінаційного розсіяння світла КРС фіксує лише монокристалічний кремній, тобто підкладку.

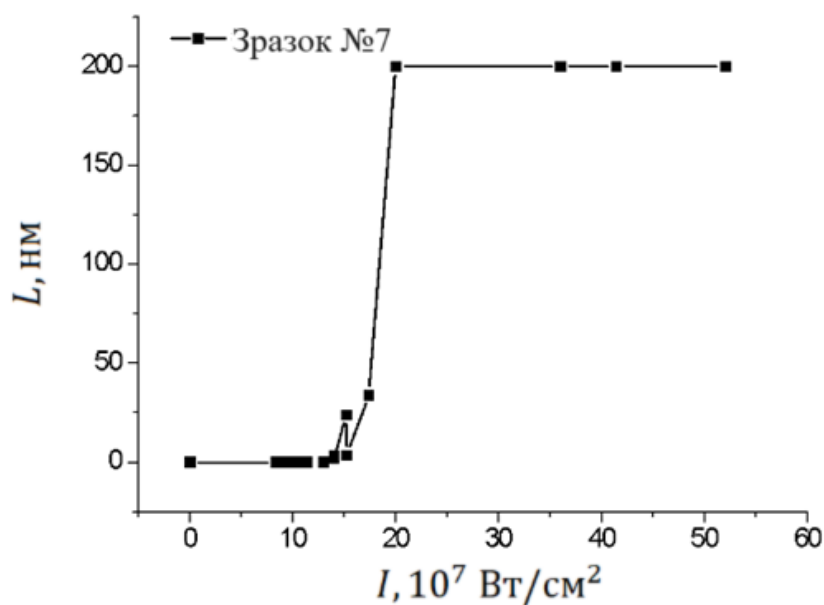


Рис. 5.9. Вплив інтенсивності опромінення на розмір кристалів.

На рис. 5.10 наведена залежність частки нанокристалічної фази від інтенсивності лазерного опромінення і вона починає зростати, коли інтенсивність досягає  $15 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

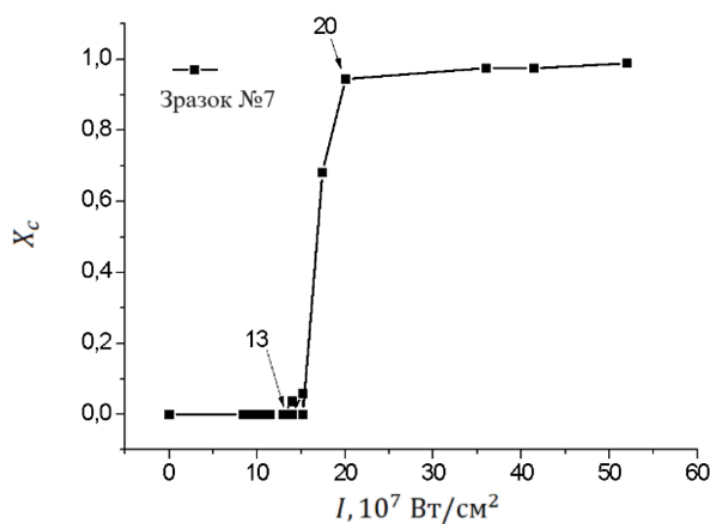


Рис. 5.10. Вплив інтенсивності опромінення на частку нанокристалічної фази.

Якщо порівняти результати опромінення зразка №2, №6, у яких до опромінення були наявні нанокристали кремнію та зразка №7, який до

опромінення був аморфним, то можна зробити висновок, що процес кристалізації аморфного кремнію індукований оловом має інкубаційний період, який триває більше ніж 10 нс, та етап швидкого росту кристалів. Ріст з 1,5 нм до 4,5 нм за  $\sim 10$  нс.

### 5.2.3. Вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення $\lambda = 535$ нм, $\tau = 10$ нс на параметри кристалічності

При опроміненні зразків лазер з довжиною хвилі  $\lambda = 1070$  нм, яке майже не поглинається аморфним кремнієм і розігріває олово. При опроміненні зразків лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 535$  нм, яке поглинається аморфним кремнієм і відповідно розігріває верхній шар аморфного кремнію. Розглянемо вплив інтенсивності імпульсного лазерного опромінення  $\lambda = 535$  нм,  $\tau = 10$  нс на параметри кристалічності.

Для цього ми беремо зразок №4, зразок №5 та зразок №6-2 і опромінюємо їх одним імпульсом з різною потужністю опромінення (на рис. 5.11 та на рис. 5.12).

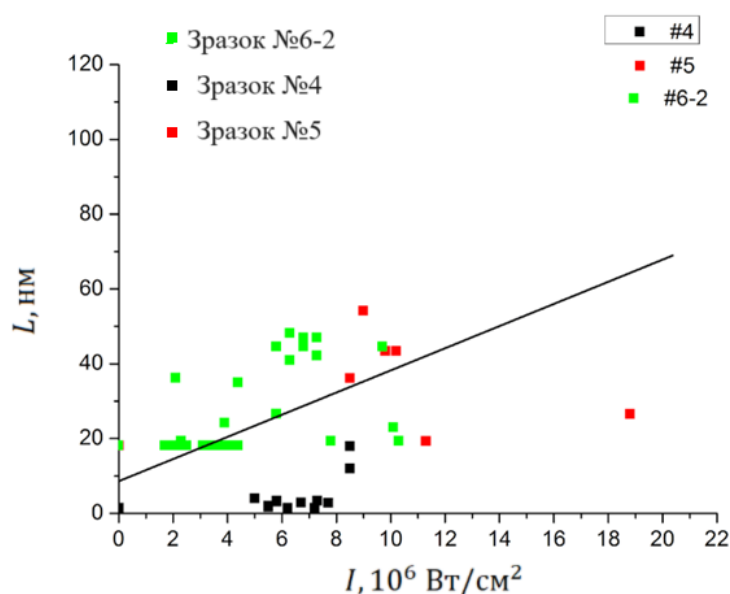


Рис. 5.11. Вплив інтенсивності опромінення на розмір кристалів.

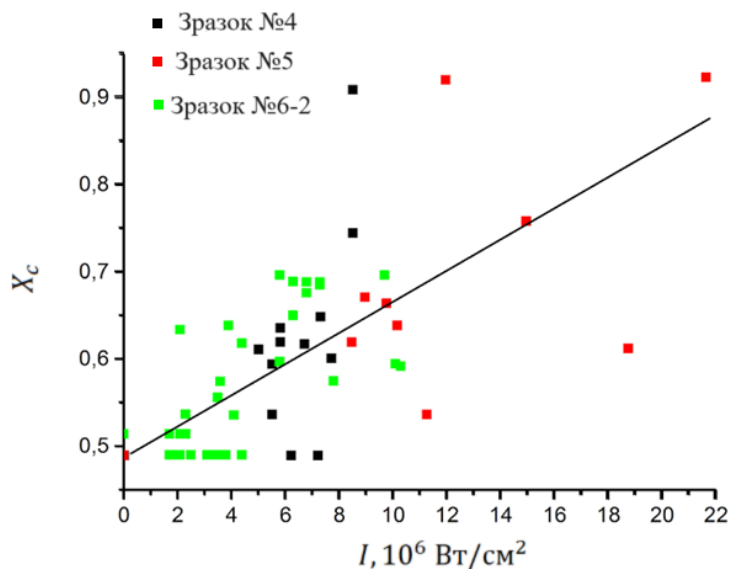


Рис. 5.12. Вплив інтенсивності опромінення на частку нанокристалічної фази.

Діапазон значень розмірів кристалів та нанокристалічної частки в аморфній матриці значно ширший, ніж для дослідів з лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 1070$  нм. Це може бути пов'язано з нерівномірністю трансформації верхнього шару аморфного кремнію. Враховуючі, що крок сканування складав 50 мкм, а діаметр лазерного пучка 70 мкм, в той же час діаметр лазерного променя, за допомогою якого вимірювали спектри комбінаційного розсіяння світла дорівнює  $\sim 2$  мкм. Коли зразок опромінюється лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 1070$  нм, то більша частина такого випромінювання поглинається у шарі олова і теплові неоднорідності встигають вирівнюватись, що не можна сказати про опромінення лазером з довжиною хвилі  $\lambda = 535$  нм, для якого аморфний кремній не прозорий і більша частина випромінювання поглинається у шарі аморфного кремнію.

Розглянемо теплову глибину проникнення лазерного випромінювання, для цього розглянемо співвідношення 5.1.

$$l_{th} = ((\alpha + D) * t_p)^{0,5} \quad (5.1)$$

Де  $\alpha$  - коефіцієнт температуропровідності ( $\alpha_{Sn} = 0,37 \text{ см}^2/\text{с}$ ),  $t_p = 10^{-8} \text{ с}$  – тривалість лазерного імпульсу,  $l_{th} = 6,1 * 10^{-5} \text{ см}$  – теплова глибина поглинання.

Для зеленого світла ( $\lambda = 535 \text{ нм}$ ) коефіцієнт поглинання аморфним кремнієм складає  $\alpha = 6 * 10^4 \text{ см}^{-1}$ , глибина поглинання  $l_\alpha = 1/\alpha = 1,6 * 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ , теплова глибина поглинання  $l_{th} = 8 * 10^{-6} \text{ см}$ .

Отримані результати менше на порядок за товщини шарів у наших зразках, зокрема верхнього шару аморфного кремнію. За рахунок меншого тепловідводу у зразках може локально збільшитися температура та як наслідок і температурний градієнт.

### Висновки до Розділу 5

1. Встановлено пороговий характер впливу інтенсивності лазерного випромінювання на процеси кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом в залежності від параметрів лазерного опромінення, зокрема довжини хвилі лазерного опромінення, яка впливає на теплову глибину лазерного проникнення.
2. Встановлено, що при опроміненні потужнішим лазерним опроміненням, енергія, яка необхідна для початку оловом індукованої кристалізації кремнію на порядок менша. Для лазерного імпульсу з потужністю  $5,5 * 10^4 \text{ Вт/см}^2$  та тривалістю імпульсу  $\tau = 150 \text{ мкс}$  щільність поглинутої енергії  $E_1^{t*c} = 8,3 \text{ Дж/см}^2$ . А для лазерного імпульсу з потужністю  $7,5 * 10^7 \text{ Вт/см}^2$  та тривалістю імпульсу  $\tau = 10 \text{ нс}$  щільність поглинутої енергії  $E_2^{t*c} = 0,75 \text{ Дж/см}^2$ .
3. Оцінювання стимулюючого впливу інтенсивності лазерного випромінювання на процеси кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом та встановлено його пороговий характер. Даний результат інтерпретовано фазовим переходом олова із твердого у рідкий стан при відповідній інтенсивності лазерного випромінювання. Це може свідчити на користь механізму кристалізації аморфного кремнію індуковану оловом через утворення евтектики Sn-Si.

4. Змінюючи потужність лазерного променя в імпульсі і кількість серій одноімпульсних сканувань можливо регулювати розмір і концентрацію нанокристалів в аморфно-кристалічному нанокompозиті, що утворюється, з 1,5 до 5,0 нм і з 40 до 90% відповідно.
5. Зважаючи на велику швидкість процесів індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію ( $10^{-8} - 10^{-4}$  с), її стимуляція імпульсним лазерним опроміненням може бути використана в технологіях виготовлення електронних приладів на основі плівкового кремнію.

## ГОЛОВНІ ВИСНОВКИ

1. Експериментально продемонстрована можливість отримання аморфно-кристалічного нанокompозиту, який містить нанокристаліти кремнію з середніми розмірами 3 нм і їх часткою в об'ємі плівки понад 90 %, шляхом індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію в шаруватих плівках Si/Sn/Si;
2. Експериментально виявлено: кристалізація аморфного кремнію індукована оловом під дією лазерного опромінення відбувається значно швидше в порівнянні з відпалом у темряві при тих самих температурах. Для пояснення цього ефекту запропонована якісна модель нетеплової компоненти стимулюючого впливу лазерного опромінення на процеси індукованої оловом трансформації кремнію із аморфного у нанокристалічний стан. Дана модель свідчить про значну роль фотоіонізації та фото-збудження атомів аморфного кремнію лазерним випромінюванням на процеси індукованої оловом кристалізації.
3. Експериментально підтверджено чутливість до інтенсивності лазерного випромінювання Раманівського спектру нанокристалів кремнію на відміну від монокристалів. Це може бути наслідком нерівноважної заселеності фононів, що виникає через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності лазерного збудження.
4. Встановлено, що первопричиною структуризації поверхні плівок Si/Sn/Si є розплавлення і розпад на мікро-краплі шару олова під час осадження олова і кремнію.
5. Показано, що шаруваті плівки Si/Sn/Si, виготовлені методом термічно-вакуумного осадження, мають поверхню, рельєф якої структурований у вигляді квазі-сферичні утворень з латеральним розміром від 20 нм до 2-3 мкм і в залежності від товщини шару олова їх форма і розмір змінюється від



випуклих еліпсоїдів та багатокутників до гроно-подібних дендритів фрактального типу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Дослідження роботи фотоелектричного модуля: Метод. вказівки до виконання лабораторної роботи для студентів спеціальності «Теплоенергетика». Уклад В.В. Дубровська, В.І. Шкляр, В.В. Задвернюк – К.: НТУУ «КПІ», 2017. – 32 с.
- [2] Rühle, S. (2016). Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells. *Solar Energy*, 130, 139–147. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
- [3] A De Vos 1980 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 13 839. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/13/5/018>.
- [4] Masafumi Yamaguchi, Frank Dimroth, John F. Geisz, Nicholas J. Ekins-Daukes. Multi-junction solar cells paving the way for super high-efficiency. *J. Appl. Phys.* 129, 240901 (2021). DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0048653>.
- [5] F. Dimroth et al., "Four-Junction Wafer-Bonded Concentrator Solar Cells," in *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 6, no. 1, pp. 343-349, Jan. 2016, DOI: <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2015.2501729>.
- [6] Baskoutas, S., & Terzis, A. F. (2006). Size-dependent band gap of colloidal quantum dots. *Journal of Applied Physics*, 99(1), 013708. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2158502>.
- [7] Paulauskas, T., Pačebutas, V., Strazdienė, V. et al. Performance assessment of a triple-junction solar cell with 1.0 eV GaAsBi absorber. *Discover Nano* 18, 86 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-023-03865-x>.
- [8] A Krotkus et al 2023 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 56 355109. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/acd85d>.
- [9] Karthick Sekar, Latha Marasamy, Sasikumar Mayarambakam, Hesham Hawashin, Mohamad Nourb and Johann Bouclé. Lead-free, formamidinium germanium-antimony halide ( $Fe_4GeSbCl_{12}$ ) double perovskite solar cells: the effects of band offsets. DOI: <https://doi.org/10.1039/D3RA03102K>.

- [10] Galiana, B.; Navarro, A.; Hinojosa, M.; Garcia, I.; Martin-Martin, D.; Jiménez, J.; García-Tabarés, E. Advanced Characterization of 1 eV GaInAs Inverted Metamorphic Solar Cells. *Energies* 2023, 16, 5367. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16145367>.
- [11] Kim, Y.; Madarang, M.A.; Ju, E.; Laryn, T.; Chu, R.J.; Kim, T.S.; Ahn, D.-H.; Kim, T.; Lee, I.-H.; Choi, W.J.; et al. GaAs/Si Tandem Solar Cells with an Optically Transparent InAlAs/GaAs Strained Layer Superlattices Dislocation Filter Layer. *Energies* 2023, 16, 1158. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16031158>.
- [12] Kentaro Takai, Minoru Ikeda, Takahiro Yamasaki and Chioko Kaneta. Size and temperature dependence of the energy gaps in Si, SiC and C quantum dots based on tight-binding molecular dynamics simulations. Kentaro Takai et al 2017 J. Phys. Commun. 1 045010. DOI: <https://doi.org/10.1088/2399-6528/aa8db4>.
- [13] A. Descoeudres; L. Barraud; Stefaan De Wolf; B. Strahm; D. Lachenal; C. Guérin; Z. C. Holman; F. Zicarelli; B. Demareux; J. Seif; J. Holovsky; C. Ballif. *Appl. Phys. Lett.* 99, 123506 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3641899>.
- [14] B. Yan, G. Yue, X. Xu, J. Yang, S. Guha. High efficiency amorphous and nanocrystalline silicon solar cells. *Phys. Status Solidi A* 207, 671 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200982886>.
- [15] N.S. Lewis. Toward cost-effective solar energy use. *Science* 315, 798 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1137014>
- [16] R. Sondergaard, M. Høsel, D. Angmo, T.T. Larsen-Olsen, F.C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Mater. Today* 15, 36 (2012). DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70019-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70019-6).
- [17] В. М. Коваль, О. В. Богдан, А. В. Іващук, Ю. І. Якименко. Тонкоплівкові сонячні елементи на основі нанокристалічного кремнію. Наукові вісті НТУУ "КПІ". 2012/5. Інтернет джерело: <https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/37003/1/2012-5-3.pdf>
- [18] Anishkumar Soman, Aldrin Antony. A critical study on different hydrogen plasma treatment methods of a-Si: H/c-Si interface for enhanced defect passivation.

Applied Surface Science Volume 553, 1 July 2021, 14955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149551>.

[19] Pandey, A., Bhattacharya, S., Panigrahi, J. et al. Investigation of dual intrinsic a-Si:H films for crystalline silicon surface passivation by spectroscopic ellipsometry: application in silicon heterojunction solar cells. Appl. Phys. A 129, 575 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06854-0>.

[20] Anishkumar Soman, Ujjwal K. Das, and Steven S. Interface Engineering by Intermediate Hydrogen Plasma Treatment Using Dc-PECVD for Silicon Heterojunction Solar Cells . Hegedus ACS Applied Electronic Materials 2023 5 (2), 803-811. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01336>.

[21] Seung Jik Lee, Se Hwan Kim, Dae Won Kim, Ki Hyung Kim, Beom Kyu Kim, Jin Jang. Effect of hydrogen plasma passivation on performance of HIT solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 95, Issue 1, January 2011, Pages 81-83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.05.015>.

[22] Chonghoon Shin, S.M. Iftiqar, Jinjoo Park, Youngkuk Kim, Seungshin Baek, Juyeon Jang, Minbum Kim, Junhee Jung, Younjung Lee, Sangho Kim, Junsin Yi. Optimization of intrinsic hydrogenated amorphous silicon deposited by very high-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using the relationship between Urbach energy and silane depletion fraction for solar cell application. Thin Solid Films Volume 547, 29 November 2013, Pages 256-262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.01.023>

[23] Oki, F., Ogawa, Y., Fujiki, Y. (1969) Effect of deposited metals on crystallization temperature of amorphous germanium film. Japanese Journal of Applied Physics, 8, 1056. DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.8.1056>.

[24] Bosnell, J. R., Voisey, U. C. (1970) The influence of contact materials on the conduction crystallization temperature and electrical properties of amorphous germanium, silicon and boron films. Thin Solid Films, 6, 161–166. DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(70\)90036-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(70)90036-2).

[25] Herd, S. R., Chaudhari, P., Brodsky, M. H. (1972) Metal contact induced crystallization in films of amorphous silicon and germanium. Journal of Non-

Crystalline Solids, 7, 309–327. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90267-0](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90267-0).

[26] Ottaviani, G., Sigurd, D., Marrello, V., McCaldin, J. O., Mayer, J. W. (1973) Crystal-growth of silicon and germanium in metal-films. *Science*, 180, 948–949. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.180.4089>.

[27] Ottaviani, G., Sigurd, D., Marrello, V., Mayer, J. W., McCaldin, J. O. (1974) Crystallization of Ge and Si in metal films. I. *Journal of Applied Physics*, 45, 1730–1739. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1663483>.

[28] Sigurd, D., Ottaviani, G., Arnal, H. J., Mayer, J. W. (1974) Crystallization of Ge and Si in metal films. II. *Journal of Applied Physics*, 45, 1740–1745. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1663483>.

[29] Brodsky, M. H., and D. Turnbull. "Low temperature eutectic induced crystallization of amorphous materials." AMER Inst Physics Circulation Fulfillment Div 500 (1971).

[30] Konno, T. J., Sinclair, R. (1992) Crystallization of silicon in aluminum amorphous-silicon multilayers. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 66, 749–765. DOI: <https://doi.org/10.1080/13642819208220126>.

[31] Sinclair, R., Konno, T. J. (1994) In situ HREM: application to metal-mediated crystallization. *Ultramicroscopy*, 56, 225–232. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(94\)90162-7](https://doi.org/10.1016/0304-3991(94)90162-7).

[32] Konno, T. J., Sinclair, R. (1995) Metal-mediated crystallization of amorphous-silicon in silicon silver layered systems. *Philosophical Magazine B: Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties*, 71, 163–178. DOI: <https://doi.org/10.1080/01418639508240304>.

[33] Konno, T. J., Sinclair, R. (1994) Metal-contact-induced crystallization of semiconductors. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 179, 426–432. DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(94\)90240-2](https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90240-2).

- [34] Sinclair, R., Morgiel, J., Kirtikar, A. S., Wu, I. W., Chiang, A. (1993) Direct observation of crystallization in silicon by in situ high-resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy*, 51, 41–45. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-3991\(93\)90134-J](https://doi.org/10.1016/0304-3991(93)90134-J).
- [35] Wang, Z. M., Jeurgens, L. P. H., Wang, J. Y., Mittemeijer, E. J. (2009) Fundamentals of metal-induced crystallization of amorphous semiconductors. *Advanced Engineering Materials*, 11, 131–135. DOI: <https://doi.org/10.1002/adem.200800340>.
- [36] Wang, Z. M., Gu, L., Phillipp, F., Wang, J. Y., Jeurgens, L. P. H., Mittemeijer, E. J. (2011) Metal-catalyzed growth of semiconductor nanostructures without solubility and diffusivity constraints. *Advanced Materials*, 23, 854–859. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201002997>.
- [37] Wang, Z. M., Gu, L., Jeurgens, L. P. H., Phillipp, F., Mittemeijer, E. J. (2012) Real-time visualization of convective transportation of solid materials at nanoscale. *Nano Letters*, 12, 6126–6132. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl303801u>.
- [38] Ferri, F. A., Zanatta, A. R., Chambouleyron, I. (2006) Metal-induced nanocrystalline structures in Ni-containing amorphous silicon thin films. *Journal of Applied Physics*, 100, 094311. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2362877>.
- [39] Yoon, S. Y., Park, S. J., Kim, K. H., Jang, J. (2001) Metal-induced crystallization of amorphous silicon. *Thin Solid Films*, 383, 34–38. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01790-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01790-9).
- [40] Lee, S. W., Jeon, Y. C., Joo, S. K. (1995) Pd induced lateral crystallization of amorphous Si thin-films. *Applied Physics Letters*, 66, 1671–1673. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.113888>.
- [41] Gordon, I., Cernel, L., Van Gestel, D., Beaucarne, G., Poortmans, J. (2008) Fabrication and characterization of highly efficient thinfilm polycrystalline-silicon solar cells based on aluminium-induced crystallization. *Thin Solid Films*, 516, 6984–6988. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.12.114>.
- [42] V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, C. Claeys, E. Simoen, B. Svensson, A. Kuznetsov. Influence of tin impurities on the generation and

annealing of thermal oxygen donors in czochralski silicon at 450° C. J. Electrochem. Soc.- 2000. -V.147, № 7.- P.2727-2733. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1393596>.

[43] В.Б. Неймаш, А.М. Крайчинський, М.М. Красько, О.О. Пузенко, О.М. Кабалдін. Вплив домішки олова на генерацію й відпал низькотемпературних термодонорів в n-Si. УФЖ.- 2000.- Т.45, В.3.- С.342-349.

[44] C. Claeys, E. Simoen, V. Neimash, A. Kraitichinskii, M. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, P. Clauws. Tin Doping of Silicon for Controlling Oxygen Precipitation and Radiation Hardness. J.Electrochem.Soc.- 2001.- V.148, N12.-P.G738-G745. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1417558>.

[45] E. Simoen, C. Claeys, V.B. Neimash, A. Kraitichinskii, N. Kras'ko, O. Puzenko, A. Blondeel, P. Clauws. Deep levels in high-energy proton-irradiated tin-doped n-type Czochralski silicon. Appl. Phys. Lett.- 2000.- V.76, № 20.- P.2838-2840. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.126490>.

[46] E. Simoen, C. Claeys, A.M. Kraitichinskii, M.M. Kras'ko, V.B. Neimash, L.I. Shpinar. Radiation Defects and Carrier Lifetime in Tin-Doped n-Type Silicon. Solid State Phenomena.- 2002.-V.82-84.-P.425-430. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.82-84.425>.

[47] M.L. David, E. Simoen, C. Claeys, V. Neimash, M. Kras'ko, A. Kraitichinskii, V. Voytovych, A. Kabaldin, J.F. Barbot. Electrically active defects in irradiated n-type Czochralski silicon doped with group IV impurities. J. Phys.: Condens. Matter.- 2005.- V.17, № 22.- p. S2255-S2266. DOI: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/22/013>.

[48] И.Г. Конозенко, А.К. Семенюк, В.И. Хиврич. Радіаційні ефекти в кремнії. Київ, Наукова думка, - 1974.-199 с.

[49] D. Girginoudi, N. Georgoulas, F.J. Thanailakis. Optical and electronic properties of sputtered hydrogenated amorphous silicon tin alloys. J. Appl. Phys. – 1989 66, 354 – 357. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.343881>.

[50] A. Mohamedi, M.L. Thèye, M. Vergnat, G. Marchal, M. Piecuch. Optical studies of bonding in coevaporated amorphous silicon-tin alloys. Phys. Rev. B – 1989 39, 3711. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.3711>.



- [51] G.N. Parsons, J.W. Cook, G. Lucovsky, S.Y. Lin, M.J. Mantini. Deposition of a Si<sub>3</sub>Sn:H alloy films by reactive magnetron sputtering from separate Si and Sn targets. *J. Vac. Sci. Technol.* – 1986 A 4, 470. DOI: <https://doi.org/10.1116/1.573910>.
- [52] D.L. Williamson, C.R. Kerns, S.K. Deb. Properties of amorphous hydrogenated silicon-tin alloys prepared by radio frequency sputtering. *J. Appl. Phys.* – 1984 55, 2816 – 2824. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.333320>.
- [53] M. Jeon, C. Jeong, K. Kamisako. Tin induced crystallisation of hydrogenated amorphous silicon thin films. *Materials Science And Technology* – 2010 26, № 7, 875. DOI: <https://doi.org/10.1179/026708309X12454008169500>.
- [54] Md. Ahamad Mohiddon, M. Ghanashyam Krishna. Growth and optical properties of Sn–Si nanocomposite thin films. *Journal of Materials Science* 47(19):6972-6978. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6647-0>.
- [55] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten Gesell.*, Vol. 2, 1918, p 98.
- [56] В.В. Войтович, В.Б. Неймаш, Н.Н. Красько, А.Г. Колосюк, В.Ю. Поварчук, Р.М. Руденко, В.А. Макара, Р.В. Петруня, В.О. Юхимчук, В.В. Стрельчук. Влияние примеси Sn на оптические и структурные свойства тонких кремниевых пленок // ФТП. - 2011 45, 1281-1285.
- [57] V. B. Neimash, V. M. Poroshin, A. M. Kabaldin, V. O. Yukhymchuk, P. E. Shepeliavyi, V. A. Makara and S.Y. Larkin, Microstructure of thin Si–Sn Composite Films, *Ukr. J. Phys.* **58**, 865 (2013). DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe58.09.0865>.
- [58] Neimash, V. B., Goushcha, A. O., Shepeliavyi, P. E., Yuhymchuk, V. O., Dan'ko, V. A., Melnyk, V. V., & Kuzmich, A. G. (2018). Mechanism of Tin-Induced Crystallization in Amorphous Silicon. *Ukrainian Journal of Physics*, 59(12), 1168. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe59.12.1168>.
- [59] V. Neimash, V. Poroshin, P. Shepeliavyi, V. Yuhymchuk, V. Melnyk, A. Kuzmich, V. Makara, A. Goushcha. Tin Induced a-Si Crystallization in Thin Films of Si-Sn Alloys. *J. Appl. Phys.* – 2013 V.113. №12. P.213104-1 – 21314-6. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4837661>



- [60] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. The Pb–Si (Lead–Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* – 1984 5, 273.
- [61] Thompson, M. O., Galvin, G. J., Mayer. J. W., Peercy, P. S., Poate, J. M., Jacobson, D. C., Cullis, A. G., Chew, N. G. (1984) Melting temperature and explosive crystallization of amorphous silicon during pulsed laser irradiation. *Physical Review Letters*, 52, 2360–2363. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-237-165>.
- [62] Wickersham, C. E., Poole, J. E. (1988) Explosive crystallization in zirconium/silicon multilayers. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum. Surfaces, and Films*, 6, 1699–1702. DOI: <https://doi.org/10.1116/1.575315>.
- [63] H. Richter, Z. P. Wang, and L. Ley, The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Communications*, vol. 39, no. 5, pp. 625–629, 1981. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9).
- [64] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Communications*, vol. 58, no. 10, pp. 739–741, 1986. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2).
- [65] B. Stoib, S. Filser, N. Petermann, H. Wiggers, M. Stutzmann, and M. S. Brandt. Thermal conductivity of mesoporous films measured by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 16, Article ID 161907, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4873539>.
- [66] V. Neimash, P. Shepelyavyi, G. Dovbeshko, A. O. Goushcha, M. Isaiev, V. Melnyk, O. Didukh, A. Kuzmich, "Nanocrystals Growth Control during Laser Annealing of Sn:( $\alpha$ -Si) Composites", *Journal of Nanomaterials*, vol. 2016, Article ID 7920238, 8 pages, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1155/2016/7920238>.
- [67] Her, Y. C., Wu, C. L. (2004) Crystallization kinetics of Cu/a-Si bilayer recording film under thermal and pulsed laser annealing. *Journal of Applied Physics*, 96, 5563–5568. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1803606>.

- [68] Ю. І. Якименко, А. Т. Орлов, В. М. Співак, О. В. Богдан, В. М. Коваль. Електронний підручник. URL: <https://docplayer.net/84546610-Elektronniy-pidruchnik-z-grifom-zatverdzheno-mon-ukrayini-list-1-vid-r.html>. – К: НТУУ «КПІ», 2016. – 350 с.
- [69] Спасьонова Л. М., Яценко А. П. Інструментальні методи досліджень в технології кераміки та скла [Електронний ресурс: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/44569>] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів». – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 85 с.
- [70] Thomas Schmid and Petra Dariz. Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants in Historical Mortars Reveals Processing Conditions. *Heritage* 2019, 2(2), 1662-1683; DOI: <https://doi.org/10.3390/heritage2020102>.
- [71] E. Bustarret, M. A. Hachicha and M. Brunel. Experimental determination of the nanocrystalline volume fraction in silicon thin films from Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 52, 1675–1677 (1988). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.99054>.
- [72] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communications* Volume 39, Issue 5, August 1981, Pages 625-629. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90337-9](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90337-9).
- [73] I.H. Campbell, P.M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communications* Volume 58, Issue 10, June 1986, Pages 739-741. DOI: [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(86\)90513-2](https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90513-2).
- [74] Wei Cheng and Shang-Fen Ren. Calculations on the size effects of Raman intensities of silicon quantum dots. *Phys. Rev. B* 65, 205305 – Published 25 April 2002. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.205305>.
- [75] S. Périchon, V. Lysenko, B. Remaki, D. Barbier, B. Champagnon. Measurement of porous silicon thermal conductivity by micro-Raman scattering. *J. Appl. Phys.* 86, 4700–4702 (1999). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.371424>.

- [76] Ольховик, І. В. Вплив лазерного випромінювання на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію : магістерська дис. : 105 Прикладна фізика та наноматеріали / Ольховик Ілля Володимирович. – Київ, 2019. – 50 с. URI: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/61685>.
- [77] Raphael Tsu, Jesus Gonzalez Hernandez. Temperature dependence of silicon Raman lines. Appl. Phys. Lett. 41, 1016–1018 (1982). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.93394>.
- [78] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, and Benjamin Lax. Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon. Phys. Rev. B 1, 638 – Published 15 January 1970. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.638>.
- [79] A. S. Nikolenko. Temperature Dependence of Raman Spectra of Silicon Nanocrystals in Oxide Matrix. Vol. 58 No. 10 (2013). DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe58.10.0980>.
- [80] Bruno P. Falcão, Joaquim P. Leitão, Maria R. Correia, Maria R. Soares, Hartmut Wiggers, Andrés Cantarero, and Rui N. Pereira. Light-induced nonthermal population of optical phonons in nanocrystals. Phys. Rev. B 95, 115439. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.115439>.
- [81] Dries Van Gestel, Ivan Gordon and Jef Poortmans. Aluminum-induced crystallization for thin-film polycrystalline silicon solar cells: Achievements and perspective. Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 119, December 2013, Pages 261-270. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.08.014>.
- [82] Ольховик, І. В. Вплив лазерного випромінювання на формування нанокристалів при індукованій оловом кристалізації аморфного кремнію : дипломна робота бакалавра : 105 Прикладна фізика та наноматеріали / Ольховик Ілля Володимирович. – Київ, 2017. – 40 с. URI: <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/61493>

## ДОДАТОК А

### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

За матеріалами дисертації опубліковано 10 наукових робіт, у тому числі 2 статі у фахових міжнародних наукових журналах та 8 тез доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

Матеріали дисертаційної роботи, що представлені публікаціями у наукових журналах, які входять до переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора наук, кандидата наук та ступеня доктора філософії та входять до періодичних наукових видань, проіндексованих у базі Scopus та WoS і належать до третього квартилю(Q3):

1. V. B. Neimash, A. S. Nikolenko, V.V. Strelchuk, P. Ye. Shepeliavyi, P. M. Litvinchuk, V. V. Melnyk, I. V. Olhovich. 2019. Formation of nanocrystals and their properties during tin induced and laser light stimulated crystallization of amorphous silicon (SCOPUS/WoS Q3). Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 22 (2), P. 206-214 (2019). DOI: <https://doi.org/10.15407/spqeo22.02.206> .

Особистий внесок здобувача полягає в участі у виготовленні досліджуваних зразків та отриманні експериментальних результатів комбінаційного розсіювання світла та оптичної мікроскопії. Аналізі спектрів комбінаційного розсіювання світла для якісної та кількісної оцінки фазового складу досліджуваних зразків.

2. В.Б. Неймаш, П.Є. Шепелявий, А.С. Ніколенко, В.В. Стрельчук, В.І. Чегель, І.В. Ольховик, С.О. Воронов. 2023. Роль олова у формуванні мікро- і наноструктури поверхні шаруватих плівок Si–Sn–Si

(SCOPUS/WoS Q3). Український фізичний журнал. Том 68 № 4 (2023), 284. DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe68.4.284>.

Особистий внесок здобувача полягає в участі у виготовленні досліджуваних зразків та аналізі результатів експериментів растрової електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії і рентгено-флуоресцентного мікроаналізу. Учасі в обговоренні результатів експериментальних досліджень.

Матеріали дисертаційної роботи представлені у вигляді доповідей на міжнародних/вітчизняних наукових конференціях:

3. Neimash, V., Shepelyavyi, P., Nikolenko, A., Strelchuk, V., Chegel, V., Olkhovyk, I., Voronov, S. Study of surface roughness depending on the thickness of the Sn layer in Si-Sn-Si layered structures. International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. 16-19 of August 2023 Bukovel, UKRAINE. Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 16–19 August 2023, Bukovel. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: LLC APF POLYGRAPH SERVICE, 2023. – P. 640.
4. І. В. Ольховик, В. Б. Неймаш, П. Є. Шепелявий, А. С. Ніколенко, В. В. Стрельчук, В. І. Чегель, С. О. Воронов. Роль олова у формуванні структури поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si. IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН–9». Ужгород, Україна 22 - 26 травня 2023 року. Матеріали конференції. – Ужгород: ТОВ "Рік-У", 2023. – 396 с.
5. І. В. Ольховик, В. Б. Неймаш, П. Є. Шепелявий, А. С. Ніколенко, В. В. Стрельчук, В. І. Чегель, С. О. Воронов. Дослідження структури шаруватих плівок SI\SN\SI виготовлених методом термічно-вакуумного осадження. Міжнародна конференція студентів і

молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "ЕВРИКА-2023". Тези доповідей. Львів – 2023.

6. Illia Olkhovyk, Vladimir Neimash. Formation of nanocrystals during tin induced and laser light stimulated crystallization of amorphous silicon and their properties. International Conference of Students and Young Scientists in Theoretical and Experimental Physics «HEUREKA-2020». Abstracts of reports. Lviv, 2020.
7. Неймаш В. Б., Ніколенко А. С., Шепелявий П. Є., Стрельчук В. В., Литвинчук П. М., Мельник В. В., Ольховик І. В. Лазерна стимуляція індукованої оловом нанокристалізації аморфного кремнію. VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-8». Матеріали конференції. – Ужгород: Видавець ТОВ "Рік-У", 2018. – 554 с.
8. Ілля Ольховик, Віктор Мельник, Володимир Неймаш. Індукована оловом кристалізація аморфного кремнію під лазерним опроміненням. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика-2017": Тези доповідей. Львів – 2017.
9. Olkhovv I., Neimash V. Sn induced crystallization of the amorphous Si under laser radiation. The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations”. Book of abstracts of young scientists and lecturers of the International Summer School, 19-26 August, 2017. Edited by Dr. Olena Fesenko. - Lviv: Eurosvit, 2017. -P. 108.
10. Nikolenko, A., Strelchuk, V., Shepelyavyi, P., Neimash, V., Olkhovyk, I. Tin-induced crystallization of amorphous silicon by pulsed laser irradiation. INTERNATIONAL RESEARCH AND PRACTICE CONFERENCE “NONOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS” (NANO-2017). Abstract Book of participants of the International research and practice conference, 26 August 2017, Chernivtsi. Edited by Dr. Olena Fesenko. – Kyiv: SME Burlaka, 2017. – P. 854.