

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу
Ольховика Іллі Володимировича

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

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

Актуальність теми дисертації

На сьогодні кремній є найбільш поширеним матеріалом для виготовлення фотоелектричних перетворювачів. Серед шляхів зменшення ціни на прилади фотовольтаїки, використання дешевого аморфного кремнію та створення на його основі нанокристалічних квантових точок для каскадних сонячних елементів розглядається як комерційно привабливе. Розробка технологій передбачає наявність наукового підґрунтя стосовно умов кристалізації та використання дії лазерного опромінення. Тому напрям експериментальних досліджень та аналізу процесів трансформації кремнію з аморфного стану в нанокристалічний через стан рідкої евтектики з оловом при різних методах формування і нагріву інтерфейсу Si-Sn, обраний здобувачем Ольховиком І.В. при виконанні дисертаційної роботи, є актуальним як для поглиблення і подальшого розвитку фундаментальних уявлень про закономірності кристалізації, так і для оптимізації технологічних процесів отримання нанокристалічного кремнію із прогнозованими параметрами структури.

Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в тому, що більшість з них отримана вперше для шаруватих структур Si-Sn і суттєво доповнює відомі раніше дані стосовно процесів трансформації кремнію з аморфного стану в нанокристалічний у присутності атомів олова як своєрідного каталізатора. В дисертації Ольховика І.В. вперше:

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

2. Визначено, що стимулюючий вплив лазерного опромінення на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію має не лише теплову складову. Висунуто гіпотезу щодо механізму його дії через збільшення розчинності аморфного кремнію в олові.

3. Виявлено, що нетеплова складова впливу лазерного світла може викликати нелінійний за інтенсивністю «червоний» зсув раманівського спектра нанокристалічного кремнію, на відміну від спектра монокристалічного Si. Це може свідчити на користь гіпотези про нерівноважну заселеність оптичних фононів завдяки електрон-фононній взаємодії фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження лазерним світлом.

Вірогідність представлених у дисертації Ольховика І.В. результатів досягається за рахунок використання сучасних прецизійних методів дослідження та апаратури. Ним застосовано перевірені методи дослідження та обробки експериментальних даних і, де це було можливо, проведено порівняння з опублікованими результатами.

Загалом, поставлене в дисертаційній роботі наукове завдання виконано повністю, і здобувач повною мірою оволодів методологією наукової діяльності.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності

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

Дисертаційна робота є завершеною науковою працею і свідчить про наявність особистого внеску здобувача у науковий напрям «Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій».

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадиння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Ольховика Іллі Володимировича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело.

Мова та стиль викладення результатів

Дисертаційна робота Ольховика І.В. написана українською мовою зі вставками англійською. Вона добре структурована, стиль викладення передбачає попереднє ознайомлення з методами і стратегією досліджень та подальше визначення їхніх результатів. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та одного додатку. Загальний обсяг дисертації становить 134 сторінки, вона містить 68 рисунків, 2 таблиці та список 82 цитованих літературних джерел.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи в контексті проблем розвитку сонячної енергетики, сформульовано мету та задачі досліджень, визначено наукову новизну, практичну значимість отриманих результатів та окреслено особистий внесок здобувача, надано відомості щодо апробації матеріалів дисертаційної роботи та загальної кількості публікацій за її темою.

У **першому** розділі (огляд літератури) наведено основні проблеми щодо підвищення ефективності сонячних елементів. Розглянуто фізичні та технічні обмеження її збільшення. Зроблено наголос, що підвищення ефективності сонячних елементів можна досягти завдяки використанню сонячних елементів каскадного типу. Вказано, що однією з перешкод реалізації є недостатній розвиток технологій керування розмірами та розділення шарів з різними розмірами нанокристалів. Детально описано сучасні уявлення про механізм сприяння атомами олова переходу кремнію з аморфного у кристалічний стан. Наведено результати експериментів, які свідчать про здатність лазерного опромінення впливати на такий перехід. Обґрунтовано мету дослідження і сформульовано експериментальні задачі для її досягнення.

У **другому** розділі описано спосіб виготовлення тонко-плівкових шаруватих структур a-Si/Sn, a-Si/Sn/a-Si та Sn/a-Si та методи їх дослідження, які буде застосовано: електронна мікроскопія; атомно-силова мікроскопія; комбінаційне розсіювання світла (КРС) та рентгенівський флуоресцентний аналіз. Викладено методики обробки експериментальних даних.

У **третьому** розділі наведено результати досліджень методами електронної та атомно-силової мікроскопії із залученням рентгенівського флуоресцентного мікроаналізу рельєфу поверхні шаруватих плівок Si-Sn-Si, на яких було отримано нанокристали кремнію в результаті індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію. З'ясовано, що шаруваті плівки Si/Sn/Si, виготовлені методом термічно-вакуумного осадження, мають поверхню, рельєф якої структурований у вигляді квазісферичних утворень із 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 гронаподібних дендритів фрактального типу. Зроблено висновок, що причиною структуризації поверхні плівок Si/Sn/Si є розплавлення і розпад на мікрокраплі шару олова під час осадження олова і кремнію. Утворення мікрокрапель Sn під дією сил поверхневого натягу в умовах слабкого змочування оловом поверхні кремнієвої підкладки зумовлює квазісферичний рельєф шару рідкого олова, на якому відбувається подальше осадження атомів кремнію і формування зовнішньої поверхні. Запропоновано використання отриманих результатів як для зменшення, так і для збільшення шорсткості поверхні плівок Si/Sn/Si, а також для розробки нових способів виготовлення поруватого кремнію методом термічно-вакуумного осадження.

У **четвертому** розділі описано результати досліджень шаруватих структур a-Si/Sn/a-Si, осаджених на двох типах підкладок – боросилікатному склі та монокристалічному кремнії з електропровідністю 4,5 Ом·см. Теплопровідність кремнію на порядок більша ніж скла. Передбачається, що тепловідвід з місця дії лазерного променя на поверхні досліджуваної структури суттєво більший, а температура локального розігріву лазером суттєво менша. Виявлено збільшення на порядок швидкості індукованої оловом кристалізації аморфного кремнію при температурах вище 230 °С під впливом лазерного випромінювання потужністю 10 мВт/мкм². Експериментально виявлено чутливість до інтенсивності лазерного випромінювання спектра КРС нанокристалів кремнію

на відміну від монокристалів. Це пояснено нерівноважною заселеністю оптичних фононів, яка виникає через електрон-фононну взаємодію фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу генерації останніх при високій потужності збудження.

У п'ятому розділі викладено результати досліджень впливу потужності, тривалості і довжини хвилі імпульсного лазерного випромінювання на процеси індукованої оловом кристалізації шаруватих структур a-Si/Sn/a-Si. Виявлено стимулюючий вплив інтенсивності лазерного випромінювання на індуковану оловом кристалізацію аморфного кремнію та встановлено його пороговий характер. Останній пояснено фазовим переходом олова з твердого у рідкий стан при відповідній інтенсивності лазерного випромінювання, що може свідчити на користь механізму кристалізації через утворення евтектики Sn-Si. Запропоновано спосіб регулювання розміру та концентрації нанокристалів в аморфно-кристалічному нанокompозиті від 1,5 до 5,0 нм і від 40 до 90% відповідно шляхом зміни потужності лазерного променя в імпульсі та кількості серій одноімпульсних сканувань.

Після викладення змісту оригінальних розділів дисертації наведено **головні висновки**, в яких відображено усі найбільш важливі результати роботи. Висновки та основні результати достатньо повно відповідають задачам дослідження.

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

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи

Наукові результати дисертації висвітлені у 10 наукових публікаціях здобувача, серед яких: 2 статті у наукових виданнях, включених на дату опублікування до переліку наукових фахових видань України; 2 статті у періодичних наукових виданнях, проіндексованих у базах даних Web of Science Core Collection та/або Scopus, з яких 2 статей у виданнях, віднесених до першого — третього квартилів (Q1—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports; 0 патентів на винахід, що пройшли кваліфікаційну експертизу та безпосередньо стосується наукових результатів дисертації; 0 патентів України на корисну модель; 0 одноосібних монографій, що рекомендовані до друку Вченою радою КПП ім. Ігоря Сікорського та пройшли рецензування.

Також результати дисертації були апробовані на 8 наукових фахових конференціях. Таким чином, наукові результати, описані в дисертаційній роботі, повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

В цілому, дисертаційну роботу Ольховика І.В. виконано на високому професійному рівні. Вона містить значну кількість результатів експериментальних досліджень, які відповідають критеріям наукової новизни та практичної цінності.

Загалом, дисертаційна робота Ольховика І.В. містить багато нових фізичних результатів, написана хорошою українською мовою і добре ілюстрована, хоча до неї можна зробити і певні зауваження.

Недоліки та зауваження до дисертаційної роботи

1. У четвертому розділі дисертації передбачається, що тепловідвід з місця дії лазерного променя на поверхню досліджуваної структури суттєво більший, а температура локального розігріву лазером суттєво менша для випадку кремнієвої підкладки ніж скляної. Водночас, результати досліджень рельєфу поверхні та структури шаруватих плівок Si-Sn і Si-Sn-Si, наведені у розділі 3, вказують на те, що контакт з підкладками для обох випадків не є ідеальним.

2. В дисертації при розгляді можливих причин виявленого прискорення кристалізації при лазерному опроміненні порівняно з термічним нагрівом у темноті обговорюється лише можлива роль фотоіонізації та фотозбудження, але жодним чином не враховано швидкість нагріву аморфного матеріалу, що кристалізується. Цей параметр міг бути не менш суттєвим фактором впливу на кристалізацію.

3. Поведінка спектрів КРС, наведених на Рис. 4.2, нагадує особливості спектрів, які було спостережено при вивченні фазового переходу від кубічної до гексагональної структури в нанокристалах кремнію (V.O. Yukhymchuk et al. Materials Research Express 1 (2014) 045905, doi:10.1088/2053-1591/1/4/045905). На жаль, цей момент в дисертації не обговорюється.

4. Варто звернути увагу автора на те, що при дослідженні кристалізації аморфного кремнію окрім КРС надзвичайно інформативними були б дослідження методом електронного парамагнітного резонансу.

5. При обговоренні гіпотези про нерівноважну заселеність фононів шляхом електрон-фононної взаємодії фотоіндукованих носіїв заряду внаслідок високого темпу їхньої генерації при високій потужності лазерного збудження варто було б вказувати, що це стосується оптичних фононів.

6. На с. 102 без будь-яких пояснень наведено значення довжини дифузії фотозбуджених носіїв заряду в кремнієвих нанокристалих величиною $\sim 0.2 \text{ \AA}$, яка значно менша за ковалентний радіус атома кремнію, 1.11 \AA .

7. Перелік умовних позначень та скорочень з'являється у тексті дисертації на сторінці 19, а до цього в анотації не наведено пояснень їхнього походження, що утруднює сприйняття змісту.

8. Скорочення МІК виникло як прямий переклад англійської аббревіатури MIC (Metal-Induced Crystallization), с. 40, хоча українською воно мало б звучати як ІМК (Індукована Металом Кристалізація). Для випадку олова це мало б бути ІОК.

9. На деяких сторінках дисертації допущено технічні та стилістичні некоректності при оформленні.

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

Висновок про дисертаційну роботу

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

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

Офіційний опонент:

С.н.с. відділу Оптики і спектроскопії
Інституту фізики напівпровідників
імені В.Є. Лашкарьова НАН України,
д.ф.-м.н., с.н.с.



Віктор Братусь

В.о. заступника директора Інституту фізики
напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
НАН України,
к.ф.-м.н., с.н.с.



Сергій Мамикін



« 08 » лютого 2024 року