

Лазер-стимулированная металл-индуцированная кристаллизация кремниевых покрытий на пленочных и нановолокнистых полимерных подложках

© А.А. Сердобинцев, А.М. Карташова, П.А. Демина, Л.Д. Волковойнова, И.О. Кожевников, В.В. Галушка

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: loris.volkoff@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 января 2023 г.

В окончательной редакции 16 января 2023 г.

Принято к публикации 16 января 2023 г.

Представлены результаты по получению нанокристаллических кремниевых покрытий на гибких полимерных подложках различной природы. Покрытия получены путем лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации. Показана возможность получения с помощью данной методики полностью кристаллизованных кремниевых пленок на площади $30 \times 30 \mu\text{m}$ на пленочной полиимидной подложке. Продемонстрирована применимость используемой методики на нановолокнистой полимерной подложке, полученной методом электроформования из раствора. Проведена работа по оптимизации режима лазерной обработки, определен диапазон значений лазерного флюенса, использование которого ведет к кристаллизации кремния с минимальными повреждениями нановолокнистых подложек. Оценка степени повреждения подложек проведена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие формирование кристаллизованных кремниевых покрытий на нановолокнистых полимерных подложках.

Ключевые слова: гибкая электроника, металл-индуцированная кристаллизация кремния, индуцированная лазером кристаллизация кремния, инфракрасный лазер, нановолокнистые нетканые материалы.

DOI: 10.61011/JTF.2024.03.57390.319-23

Введение

В настоящее время полупроводниковые нано- и субмикронные материалы, например, тонкие пленки, находят свое применение во многих сферах человеческой деятельности, что оказывает влияние на рост количества исследований их свойств и способов повышения функциональности [1–3]. Области применения полупроводниковых нано- и субмикронных материалов очень широки, например, они используются в микро- и нанoeлектронике [4], в солнечной энергетике [5], сенсорике [6]. В большинстве своем эти материалы в исходном виде являются аморфными. И, хотя их аморфная форма также широко используется в различных областях [7], применение полупроводниковых материалов в кристаллическом состоянии часто позволяет создать более эффективные приборы, сенсоры и преобразователи [8]. В связи с этим возникает потребность в методах, позволяющих получить кристаллизованные полупроводниковые материалы. Существует множество способов преобразования аморфных материалов в кристаллические, однако практически все они предполагают достаточно интенсивное тепловое воздействие на кристаллизующий материал. Это обстоятельство существенно сужает круг материалов, которые могут быть использованы в качестве подложек для нанесения кремниевых покрытий. В частности, полимерные материалы практически полностью

исключаются из-за низкой температурной стойкости, что, в свою очередь, существенно затрудняет создание гибких сенсорных систем и солнечных элементов на основе поликристаллических кремниевых покрытий.

В настоящее время большой интерес вызывает разработка новых методов формирования пленок poly-Si на легкоплавких подложках [9]. Использование полимерных подложек дает возможность создавать гибкие электронные устройства на основе кремния, что позволит расширить область применения данных устройств. Кремний часто кристаллизуют с помощью эксимерных [10] и фемтосекундных лазеров [11]. Для упрощения и удешевления процесса кристаллизации был разработан оригинальный метод металл-индуцированной лазер-стимулированной (МИЛС) кристаллизации аморфного кремния на легкоплавких подложках [12], применимый и к кремниевым покрытиям, нанесенным на полимерные пленки [13]. Суть МИЛС процесса заключается в кристаллизации кремниевого аморфного покрытия импульсным инфракрасным лазером с использованием металлического поглощающего слоя. Применение определенных металлов (алюминий, олово, золото [14]) позволяет снизить температуру кристаллизации кремния за счет образования эвтектической фазы. Полимерная подложка прозрачна для инфракрасного излучения, как и кремниевое покрытие, что позволяет практически

исключить ее нагрев и деградацию в процессе лазерной обработки.

В настоящей работе в качестве подложек выступают полиимидная (ПИ) пленка и нетканый нановолокнистый материал, полученный методом электроформования из раствора полиакрилонитрила (ПАН).

1. Методы создания и исследования образцов

Нетканые подложки были получены методом электроформования из раствора полиакрилонитрила (ПАН, $(C_3H_3N)_n$) в диметилформамиде (ДМФА, C_3H_7NO). Электроформование осуществлялось с помощью шприцевого насоса „SPLab02“ и высоковольтного источника питания FUG HCP 140–65000. Для изначального раствора ПАН использовалось 0.661 g сухого вещества и 5.046 ml ДМФА. Смешивание до однородности производилось при помощи магнитной мешалки с подогревом. Температура выставлялась равной 323 K, а время, затраченное на растворение, составило 3 h. Первый час интенсивность перемешивания была равна 350 rpm, второй — 500 rpm, третий — 650 rpm. После 2 h перемешивания был добавлен еще 1 ml ДМФА. После полного растворения сухого вещества раствор заливался в шприц, который закреплялся на установке. Расстояние от конца иглы до коллектора с подложкой устанавливалось равным 25 cm. В качестве подложки использовалась цветная плотная бумага. Скорость выдавливания раствора из шприца устанавливалась 1 ml/h. Процесс длился 15 min, при этом напряжение на источнике было равно $U = 53$ kV. Игла в процессе электроформования была заземлена, а на коллектор подавался отрицательный потенциал.

Образцы создавались путем последовательного напыления кремния, а затем алюминия на полимерные подложки (пленочный ПИ и нановолокнистый ПАН). Напыление производилось в установке магнетронного напыления Nexder (Angstrom, Canada) в среде аргона. Остаточное давление составляло $2.6 \cdot 10^{-3}$ Pa, рабочее давление после напуска аргона $4.5 \cdot 10^{-1}$ Pa. В вакуумной камере установки смонтированы два магнетронных источника под дисковые мишени диаметром 76.2 mm, что позволяет производить напыление обоих слоев без развакуумирования камеры. Использовались мишени из кремния чистотой 99.999% и алюминия чистотой 99.9% производства ООО „Гирмет“ (Россия). Толщина обеих мишеней составляла 6 mm. Подложки закреплялись с применением теневой маски с шестью отверстиями в виде квадратов размерами 12×12 mm. Маска необходима для предотвращения изгибания полиимида, которое может привести к неравномерному покрытию и искажению при лазерной обработке. Таким образом, в одном цикле напыления на полиимидной подложке было получено шесть идентичных двухслойных образцов в форме квадратов 12×12 mm.

В процессе напыления мощность магнетронных источников поддерживалась на постоянном уровне. Для кремния это 500 W, для алюминия — 300 W. Толщина напыляемых слоев контролировалась с помощью установленных в вакуумной камере пьезокварцевых датчиков и системы контроля скорости напыления (Sycon, USA). Для образцов на ПИ толщина слоя алюминия составила 100 nm, толщина слоя кремния — 900 nm. В случае использования электроформованных ПАН подложек, толщина слоев была уменьшена до 150 nm (Si) и 30 nm (Al) по следующей причине: предпочтительно, чтобы толщина кремниевого покрытия не превышала его ширину, определяемую диаметром волокна. С учетом того что средний диаметр волокон нетканого материала составил порядка 500 nm, представляется целесообразным работать со слоями кремния примерно в 3 раза меньшей толщины. Толщина слоя алюминия была также уменьшена соответствующим образом. Толщина ПИ подложки составила 500 μ m, толщина ПАН подложки составила 200 μ m. Дополнительный нагрев подложки в процессе напыления не применялся.

Лазерная обработка образцов осуществлялась с помощью установки МиниМаркер 2 (Лазерный центр, Россия), оснащенной импульсным волоконным лазером с длиной волны 1064 nm (YAG:Nd) и оптическим сканатором. Отжиг осуществлялся со стороны пленки алюминия. На каждом пленочном образце на ПИ в режиме сканирования был обработан квадратный участок размером 10×10 mm при фиксированном значении флюенса, который варьировался в диапазоне от 8.42 до 28 J/cm² от образца к образцу. Для образцов на нетканом ПАН также в режиме сканирования обрабатывались квадраты 2×2 mm, флюенс варьировался в диапазоне от 0.279 до 0.457 J/cm², при больших флюенсах наблюдалось расплавление нетканой подложки. Флюенс менялся в обоих случаях посредством изменения скорости перемещения лазерного луча, так как с изменением скорости изменяется количество импульсов, приходящихся на одну точку поверхности образца, а также площадь их перекрытия. Это обусловлено тем, что скорость обработки имеет решающее значение при промышленном производстве, поэтому именно эта характеристика была выбрана в качестве варьируемой. Другие параметры лазерной обработки были постоянны: мощность излучения 0.2 W, частота импульсов 99 kHz, длительность импульса 100 ns.

Структура образцов исследовалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) с помощью микроскопа InVia (Renishaw, Великобритания). Для исследования использовался лазер с длиной волны 532 nm. Время накопления сигнала составляло 10 s в каждой точке при мощности излучения 0.125 mW, размер пятна лазера составил 1.3 μ m. Такие параметры зондирующего излучения позволяют, с одной стороны, избежать кристаллизации аморфного кремния непосредственно в процессе измерения, с другой позволяют получить результаты с высоким соотношением „сигнал/шум“.

Измерения проводились в 900 точках на каждом образце (матрица 30×30 точек) на пленке ПИ, расстояние между соседними точками составляло $1 \mu\text{m}$. Затем полученные спектры усреднялись для каждого образца с целью минимизации погрешностей.

Для образцов на нетканом ПАН количество измеренных точек было существенно меньше ввиду волокнистой структуры образца. На каждом отожженном лазером участке спектры КРС регистрировались в 4 точках, после чего результаты также усреднялись.

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась с использованием микроскопа Tescan Mira II (Чехия).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Образцы на полиимидной пленке

При облучении двухслойной структуры алюминий-кремний, нанесенной на гибкую полимерную подложку, поглощение инфракрасного лазерного излучения происходит фактически только слоем алюминия. Поглощенная алюминием энергия частично затрачивается на абляцию алюминиевого слоя, а оставшаяся часть передается нижележащему слою кремния посредством теплопередачи [15]. Эта часть энергии, переданная кремниевому слою, и способствует его кристаллизации.

На рис. 1 приведены усредненные по девятистам измеренным точкам спектры КРС для исследованных образцов на ПИ пленке. Регистрация спектров КРС производилась со стороны пленки кремния. Спектр исходной пленки аморфного кремния, зарегистрированный в указанном выше режиме сразу после напыления, получен с дополнительно напыленного образца с одним слоем аморфного кремния толщиной 900 nm , так как слой алюминия экранирует кремниевый слой от зондирующего лазерного луча при регистрации КРС. Следует отметить, что для обработанных лазером образцов экранировки не возникает, поскольку в процессе обработки происходит преимущественная абляция алюминиевого слоя [12,13].

В спектре хорошо различимы характерные для аморфной фазы кремния ТА (154 cm^{-1}) и LO+TO (433 и 477 cm^{-1}) моды [16]. Пиков кристаллической фазы не наблюдается, таким образом, непосредственно после напыления кремниевый слой был полностью аморфным.

При флюенсе 8.42 J/cm^2 в спектре появляется пик в районе 514 cm^{-1} , соответствующий TO моде кристаллической фазы кремния. Интегральная интенсивность пика TO моды аморфной фазы сравнима с интегральной интенсивностью TO моды кристаллической фазы, что говорит о значительной доле аморфной компоненты в кремниевом покрытии. Таким образом, можно сделать вывод о недостаточной величине флюенса для полной кристаллизации кремния.

При повышении флюенса лазерной обработки в спектрах КРС интенсивность TO моды кристаллической фазы кремния растет, а интенсивность аморфных мод

снижается. При флюенсе 18.2 J/cm^2 полученный спектр показывает наличие только кристаллической фазы кремния; пики, соответствующие аморфной компоненте, выделить не представляется возможным, несмотря на усреднение по девятистам точкам (график *c* на рис. 1). Пик TO моды кристаллического кремния, расположенный в районе 518 cm^{-1} , практически симметричен, и его ширина на половине высоты (полуширина) сравнима с полушириной образца монокристаллического кремния (7.7 и 3.9 cm^{-1} соответственно), что указывает на хорошее качество кристаллической структуры в образце [17]. Сдвиг положения пика относительно табличного значения для монокристаллического кремния обусловлен малыми размерами кристаллитов, что будет детально рассмотрено далее. Стоит заметить, что пиков полиимида (наиболее интенсивные для используемой подложки расположены в районе 1786 и 1392 cm^{-1}) в спектре КРС данного образца не наблюдается, следовательно, полученная пленка кристаллизованного кремния является сплошной.

Дальнейшее повышение флюенса приводит, в конечном итоге, к разрушению кремниевого покрытия. Так, спектр образца, обработанного при флюенсе 28 J/cm^2 , не содержит пиков, соответствующих аморфной или кристаллической фазам кремния. Следует отметить, что при лазерной обработке с таким высоким флюенсом на поверхности образца наблюдается формирование покрытия черного цвета. Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что КРС спектр этого покрытия содержит только характерные пики, соответствующие углероду (D-мода при 1346 cm^{-1} и G-мода при 1594 cm^{-1}) [18]. Вероятнее всего, при столь высоком флюенсе произошла полная абляция не только алюминиевого слоя, но и кремниевого. При этом приповерхностный слой полиимидной подложки подвергся карбонизации [19], что подтверждается измерениями КРС. Вышеприведенные рассуждения позволяют сделать вывод о явной избыточности такого значения флюенса для кристаллизации слоя аморфного кремния толщиной $1 \mu\text{m}$ на ПИ подложке.

На основе усредненных спектров КРС была рассчитана объемная доля кристаллической фазы кремния по формулам (1) и (2) в соответствии с работой [20]:

$$\rho_c = I_c / (I_c + yI_a), \quad (1)$$

где I_c — интенсивность пика кристаллического кремния, I_a — интенсивность пика аморфного кремния, y — соотношение интегральных сечений комбинационного рассеяния для кристаллической и объемной фаз.

$$y(L) = 1 + L/50 \cdot \exp(-L/250), \quad (2)$$

где L — размер кристаллита, выраженный в ангстремах.

Размер кристаллитов для определения соотношения сечений рассеяния в аморфной и кристаллической фазах рассчитывался в соответствии с работой [21]:

$$L = \alpha(-A/\Delta\omega)^{1/\gamma}, \quad (3)$$

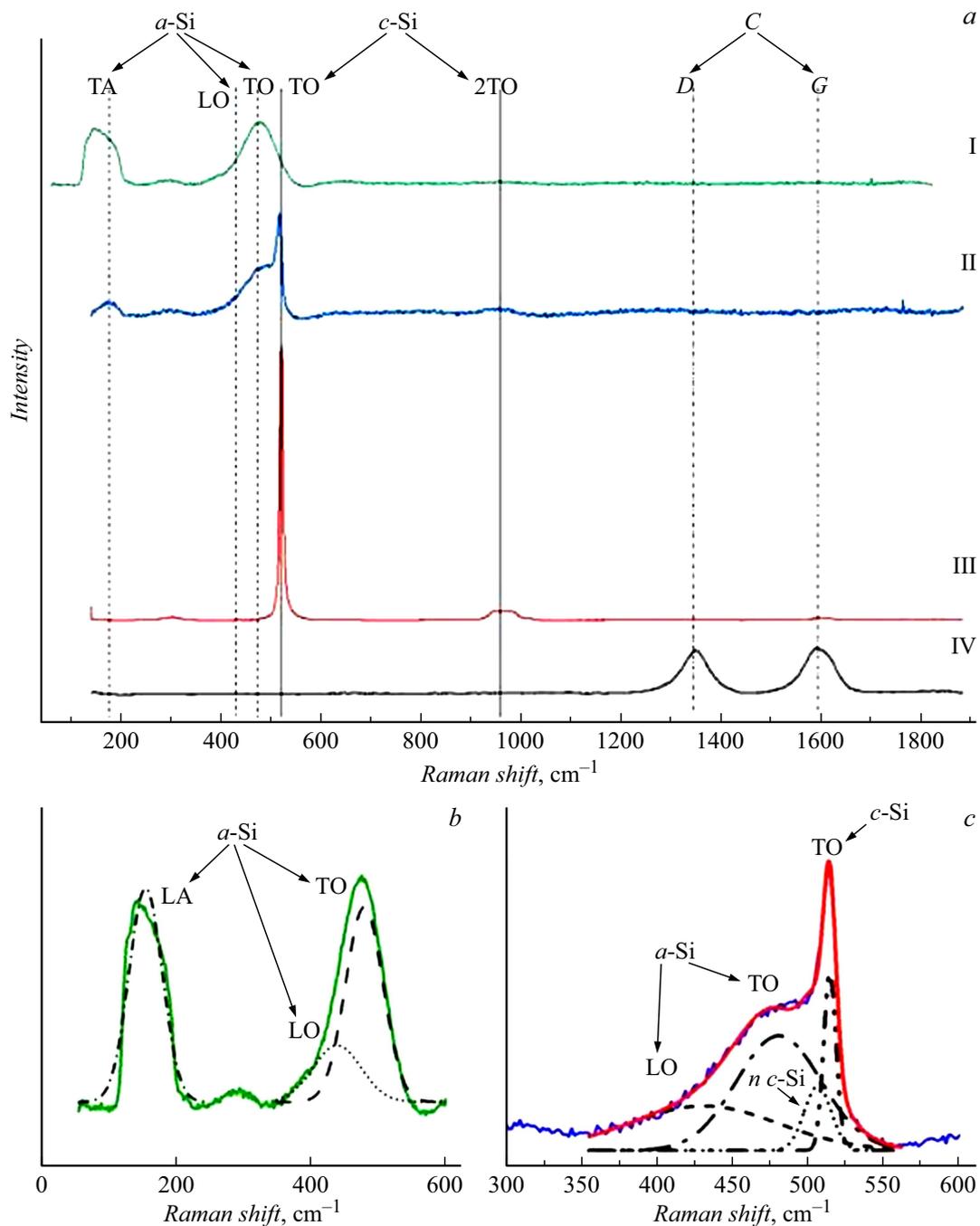


Рис. 1. Усредненные спектры КРС для исследуемых образцов на полиимидных подложках: *a*–I — исходная пленка аморфного кремния (значение интенсивности увеличено в 10 раз), II — лазерная обработка с флюенсом 8.42 J/cm^2 (значение интенсивности увеличено в 20 раз), III — 18.2 J/cm^2 , IV — 28 J/cm^2 ; *b* — область $50\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ графика I с разложением на составляющие; *c* — область $400\text{--}600 \text{ cm}^{-1}$ графика II с разложением на составляющие.

где α — постоянная решетки кремния, она равна 0.543 nm , γ и A описывают колебания в нанокристалле с учетом размерного ограничения, $\Delta\omega$ — комбинационный сдвиг положения пика нанокристалла относительно значения положения пика монокристаллического кремния.

Рассчитанные значения среднего размера кристаллитов и доли кристаллической фазы в исследуемых образцах представлены в табл. 1.

Для сравнения приведены значения размеров кристаллитов, определенные по результатам расчетов из работы [22]. Определенные по двум различным методикам размеры кристаллитов достаточно близки, но расчет по формуле (3) дает несколько меньшие значения. Наблюдаемое расхождение в размерах может быть обусловлено расхождением в значениях констант γ и A , значения которых были взяты из работы [21] без какой-либо корректировки. Тем не

Таблица 1. Средний размер кристаллитов и доля кристаллической фазы в образцах на ПИ подложках, обработанных при различных флюенсах

Флюенс, J/cm^2	Доля кристаллизованного кремния	Размер кристаллита, nm	Размер кристаллита по [22], nm
18.2	1	4.6	6.0
10.2	0.34	4.3	5.9
8.42	0.15	2.3	2.8

менее оба подхода дают возможность оценить средний размер кристаллитов в образцах и выявить тенденцию к его увеличению с ростом флюенса лазерной обработки.

По результатам измерений видно, что с ростом флюенса растет объемная доля кристаллизованного кремния, а также размер кристаллитов. Флюенс $18.2 J/cm^2$ следует признать оптимальным для данного соотношения толщин кремниевого и алюминиевого слоев (9:1). Как уже говорилось выше, из усредненного спектра соответствующего образца выделить пики, соответствующие модам аморфной компоненты, не представляется возможным, следовательно, расчет по формуле (1) дает долю кристаллической компоненты, равную единице. При этом все полученные покрытия являются нанокристаллическими, даже для полностью кристаллизованного образца средний размер кристаллитов не превышает $4.6 nm$. Анализ полученных результатов был бы неполным без оценки пространственной однородности кристаллической структуры исследуемых образцов. Для визуализации распределения аморфной и кристаллической фаз в обработанных лазером кремниевых покрытиях бы-

ли построены двумерные карты поверхности образцов, сформированные по результатам измерений КРС. На рис. 2 приведена карта для образца, обработанного при флюенсе $18.2 J/cm^2$. Каждая точка карты на рис. 2, *a* представляет собой интегральную интенсивность КРС в диапазоне от 500 до $525 cm^{-1}$ для кристаллической фазы кремния, а на рис. 2, *b* значение полуширины для пика ТО-моды кристаллической фазы.

Поскольку карта на рис. 2, *a* сгенерирована для диапазона от 500 до $525 cm^{-1}$, она иллюстрирует интенсивность ТО-моды кристаллического кремния и соответственно яркие участки соответствуют сигналу кристаллической фазы кремния с наибольшей интенсивностью. По рисунку видно, что сигнал во всех точках карты отличен от нуля, т.е. образец не содержит не кристаллизованных участков, что подтверждает вышеприведенные результаты.

Карта на рис. 2, *b* фактически повторяет карту интенсивности кристаллической ТО-моды, но в инвертированном виде. Такой результат вполне логичен, так как чем лучше упорядочена кристаллическая структура кремния в точке анализа, тем интенсивнее и уже пик КРС за счет лучшей синхронизации фононных колебаний.

На рис. 3, *a* приведена карта интенсивности пика ТО моды кристаллической фазы кремния для образца, обработанного при флюенсе $8.42 J/cm^2$. Однородность здесь гораздо хуже, кристаллическая фаза обнаруживается лишь в некоторых точках. Размер кристаллизованных областей имеет порядок единиц микрометров. На рис. 3, *b* приведена карта интегральной интенсивности КРС этого же образца в диапазоне от 200 до $490 cm^{-1}$. В этом диапазоне интенсивность сигнала в основном определяется LO- и ТО-модой аморфного кремния. Аморфная фаза визуализируется в виде достаточно обширных областей с равномерной интенсив-

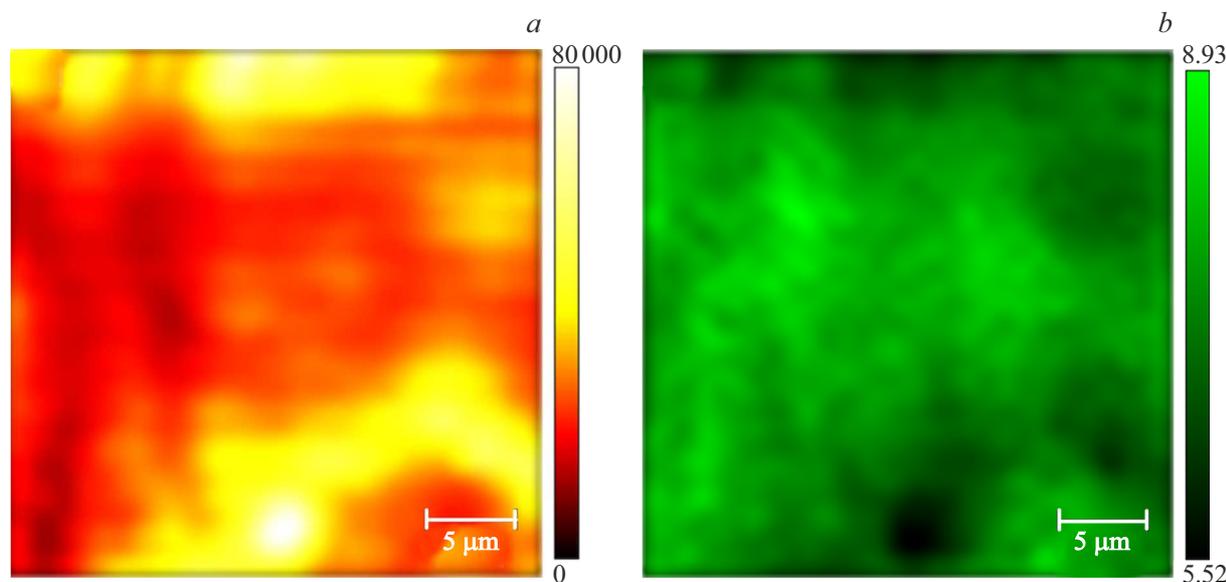


Рис. 2. Карты КРС для кристаллической фазы кремния образца на ПИ подложке: *a* — площадь пика, *b* — ширина на половине высоты. Образец обработан при флюенсе $18.2 J/cm^2$.

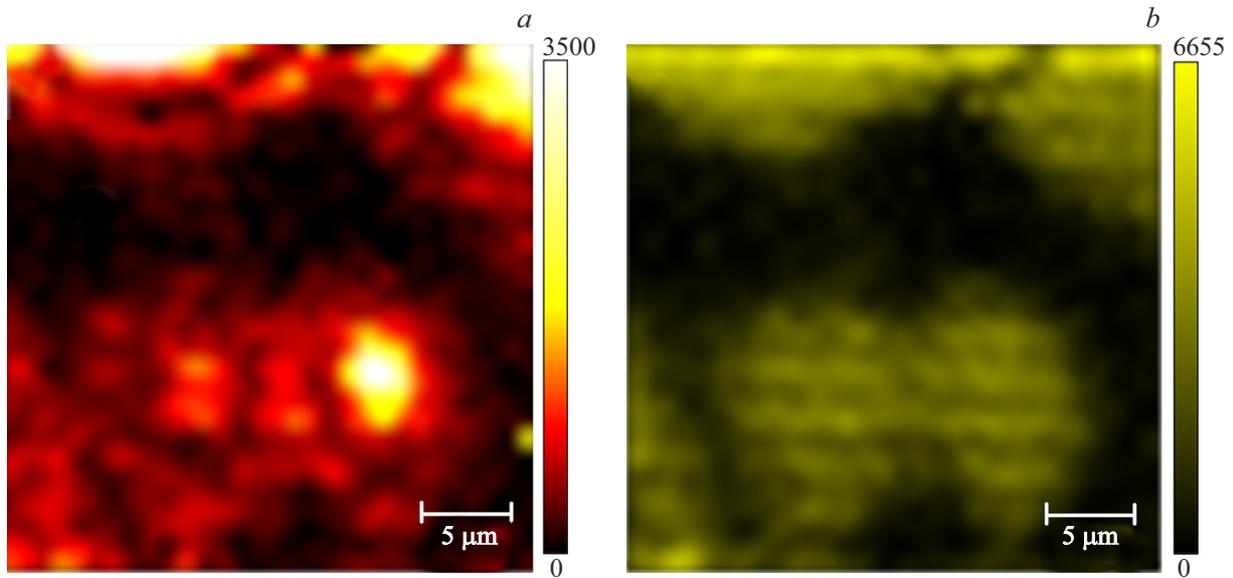


Рис. 3. Карты площади пика для образца на полиимидной подложке (флюенс 8.42 J/cm^2): *a* — в диапазоне от 500 до 525 cm^{-1} , *b* — в диапазоне от 200 до 490 cm^{-1} .

ностью КРС сигнала, причем эти области включают области с сигналом от кристаллической фазы. Однако на обеих картах есть области, в которых отсутствует сигнал как от аморфной, так и от кристаллической фаз. Вероятнее всего, эти области покрыты остаточным алюминием, который экранирует расположенный под ним кремниевый слой от зондирующего лазерного луча. Таким образом, при малых флюенсах лазерной обработки алюминий аблирует с поверхности кремния лишь частично [23]. При этом даже в областях с удаленным слоем алюминия формирование кристаллической фазы происходит ограниченно.

2.2. Образцы на нетканом ПАН

Для образцов на подложках из нетканого ПАН было апробировано большее число режимов ввиду волокнистой структуры подложки и отсутствия в научной литературе сведений о механизмах воздействия лазерного излучения на материалы такого рода с покрытиями, претерпевающими фазовый переход.

Результаты спектроскопии КРС для изученных образцов приведены в табл. 2.

Следует отметить, что положение пика ТО-моды кристаллического кремния для всех режимов превышает 519 cm^{-1} , что существенно ближе к монокристаллическому кремнию, чем для образцов на ПИ подложках. Полуширина также в целом меньше, чем для более толстых образцов на ПИ пленках. Данный факт может свидетельствовать о более однородной кристаллизации тонких и пространственно ограниченных полимерными волокнами кремниевых покрытий, чем толстых и макро-размерных по площади.

Таблица 2. Результаты исследований образцов на нетканых подложках методом КРС

Флюенс, J/cm^2	Положение пика, cm^{-1}	Ширина на полувысоте, cm^{-1}	Интегральная интенсивность пика
0.457	519.8	5.52	25281.3
0.426	519.8	5.38	25056.81
0.4	519.88	5.94	22638.23
0.377	520.08	5.06	30911.18
0.364	519.94	5.81	17983.82
0.352	519.57	6.07	24182.07
0.341	519.64	6.41	19821.13
0.331	519.23	6.7	13924.57
0.32	519.51	6.57	18882.55
0.293	519.27	7.99	10778.78
0.285	519.1	6.92	9822.67
0.279	519.14	7.08	16417.18

Результаты, приведенные в табл. 2, дополнительно проиллюстрированы с помощью рис. 4.

Спектры также указывают на наличие кристаллизации, причем для всех трех флюенсов не обнаруживаются пики аморфной фазы. Интегральная интенсивность пика снижается по мере уменьшения лазерного воздействия, а ширина, наоборот, растет. Это говорит о том, что по мере уменьшения флюенса качество кристаллической

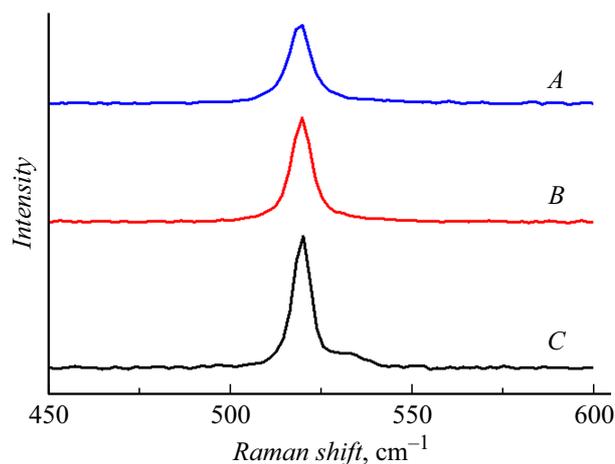


Рис. 4. Спектры КРС образца на нетканой подложке, где *A* — спектр участка образца, обработанного с флюенсом 0.279 J/cm^2 ; *B* — спектр участка образца, обработанного с флюенсом 0.341 J/cm^2 ; *C* — спектр участка образца, обработанного с флюенсом 0.457 J/cm^2 .

структуры кремниевого покрытия ухудшается. Тем не менее значительно увеличивать флюенс не представляется возможным. Температура стеклования волокон ПАН, полученных методом электроформования, равна 377 K [24]. Если во время отжига будет достигнута или превышена указанная температура, то после его завершения волокна утратят гибкость и станут хрупкими, что в дальнейшем приведет к их повреждению при изгибе образца.

Вышеприведенное соображение было подтверждено с помощью СЭМ. Полученные с помощью СЭМ изображения поверхности исследуемых образцов, иллюстрирующие изменение состояния покрытия и подложки в зависимости от флюенса лазерного излучения, показаны на рис. 5.

Из рисунка видно, что при лазерной обработке некоторая часть волокон ломается либо разрушается полностью, после чего остаются лишь пустые полуоболочки, на поверхности которых образуются частицы, возрастающие при увеличении флюенса. Средние диаметры волокон, полуоболочек и частиц приведены в табл. 3.

Наименьший средний диаметр имеют волокна с напылением, которые не подвергались лазерному отжигу (493 nm). Относительно небольшой диаметр имеют и волокна на участках образца, лазерная обработка которых проводилась с большими значениями флюенса. А по мере уменьшения флюенса наблюдается тенденция к увеличению диаметра волокна, что может быть объяснено его термическим расширением [25]. В работе [26] показано, что по мере увеличения температуры происходит увеличение плотности волокон ПАН. Этим может быть объяснено поведение волокон при лазерном отжиге. Температура в отжигаемом пятне зависит от флюенса чем он больше, тем больше нагрев. Соответственно при лазерной обработке происходят два конкурирующих процесса: термическое расширение волокон и уплотнение их структуры. В результате при больших флюенсах диаметр волокон начинает стремиться к исходному диаметру волокон до лазерной обработки.

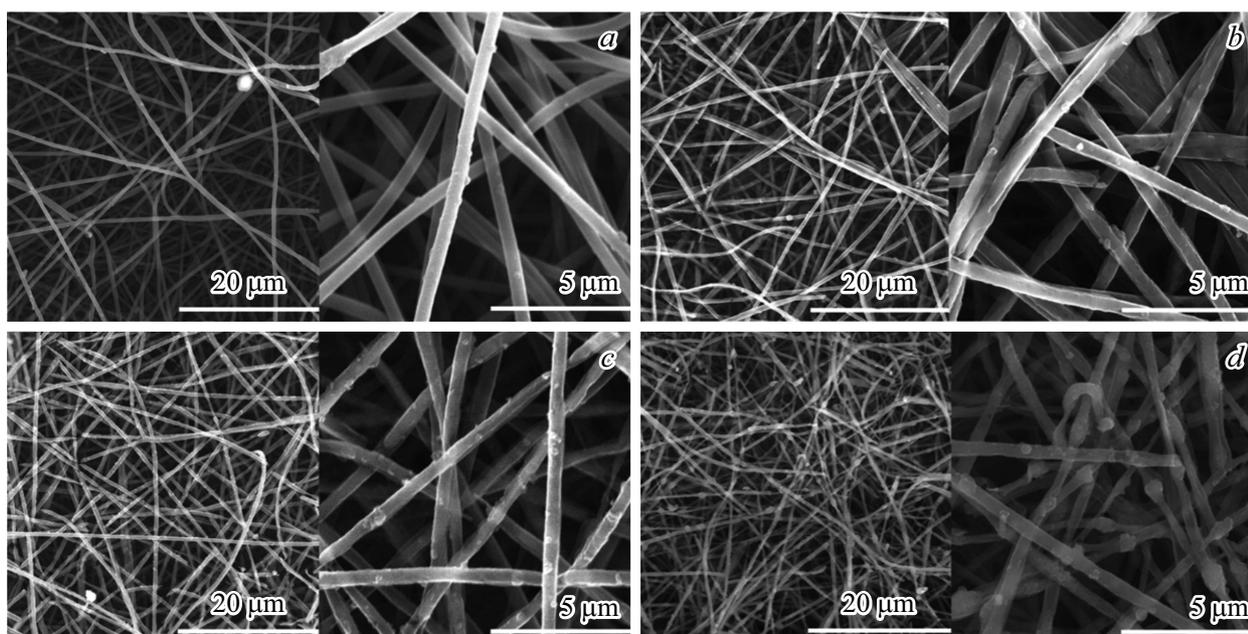


Рис. 5. СЭМ изображения различных участков образца на нетканой подложке с нанесенными слоями кремния и алюминия: *a* — не обработанный лазером участок; *b* — участок, обработанный лазером с флюенсом 0.279 J/cm^2 ; *c* — участок, обработанный лазером с флюенсом 0.341 J/cm^2 ; *d* — участок, обработанный лазером с флюенсом 0.457 J/cm^2 .

Таблица 3. Результаты исследований образцов на нетканых подложках с помощью СЭМ

Флюенс, J/cm ²	Диаметр, nm			Количество поврежденных нитей, шт.
	Волокна	Полуболочки	Частицы	
0.457	534	352	502	99
0.426	540	441	386	96
0.4	596	397	344	92
0.377	637	394	361	62
0.364	640	458	327	58
0.352	688	440	327	52
0.341	608	434	385	49
0.331	685	424	372	51
0.32	591	399	354	51
0.293	677	389	335	38
0.285	617	385	350	29
0.279	712	423	354	27

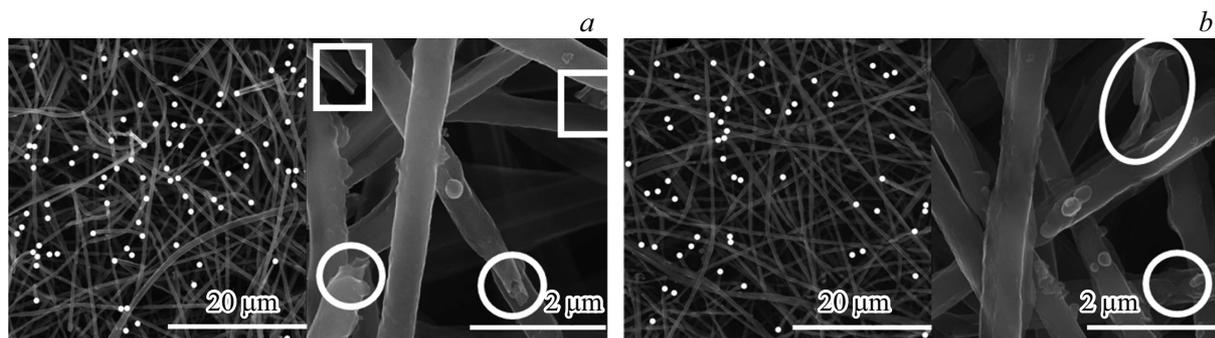


Рис. 6. СЭМ снимки образца на нетканой подложке с отмеченными поврежденными нитями: *a* — участок, обработанный лазером с флюенсом 0.4 J/cm²; *b* — участок, обработанный лазером с флюенсом 0.36 J/cm². Овалами отмечены поврежденные волокна, квадратами — участки с отсутствующими волокнами.

Для оценки состояния нетканой подложки после лазерного отжига было подсчитано количество поврежденных волокон на СЭМ снимках. Результаты также приведены в табл. 3.

Как видно из таблицы, при снижении флюенса всего на 0.04 J/cm² количество поврежденных волокон заметно уменьшается. Так, при флюенсе, равном 0.4 J/cm², на СЭМ изображении зарегистрировано 92 поврежденных волокна, а при флюенсе, равном 0.364 J/cm², — 58 поврежденных волокон. На рис. 6 белым отмечены волокна, поврежденные в результате лазерной обработки образца. При этом можно заметить, что на образце, обработанном при флюенсе 0.4 J/cm², есть пустые полуболочки (отмечены квадратами). Таким образом, можно предположить, что при превышении граничного значения флюенса (0.4 J/cm²) происходит разрушение полимерных волокон.

При выборе оптимального режима лазерной обработки следует учесть, что количество поврежденных волокон должно быть минимальным с целью сохранения целостности подложки. В то же время режимы лазерной обработки с наименьшими флюенсами нельзя рассматривать как наиболее оптимальные, так как они по результатам КРС уступают другим режимам в кристалличности получаемого кремниевого покрытия.

2.3. Предполагаемый механизм кристаллизации

Учитывая вышеприведенные результаты, можно предположить следующий механизм кристаллизации кремния. В работе [27] показано, что появление D- и G-мод углерода в спектре КРС полиимида возможно с температуры 833 К. При этом на образце, обработан-

ном при 18.2 J/cm^2 , пиков углерода в спектре КРС не возникало, что говорит об отсутствии карбонизации подложки, а кристаллизация кремния при этом произошла. С другой стороны, известно [28], что алюминий может снизить температуру образования кристаллической фазы до 623 К. Следовательно, кристаллизация кремния на ПИ подложках, вероятнее всего, протекает в диапазоне 623–833 К, что ниже температуры эвтектики для системы Si–Al (850 К). Таким образом, наиболее вероятен механизм твердофазной кристаллизации, описанный в недавней работе [29]. Слой кремния оказывается ограничен, с одной стороны, „холодной“ ПИ подложкой, с другой — „горячим“ слоем алюминия, поглотившим энергию лазерного излучения. В слое кремния формируется резкий температурный градиент, способствующий формированию значительных механических напряжений, происходит размягчение межатомных связей. За этим следует дестабилизация и разупорядочение решетки, напоминающее плавление, хотя еще и на холодной решетке. В процессе релаксации напряжений происходит обратный процесс упорядочивания, приводящий к структуре с минимальной потенциальной энергией, т.е. кристаллической. При этом быстрое остывание кремниевого слоя приводит к формированию множества мелких нанокристаллитов.

Алюминиевый слой не только поглощает лазерное излучение, но и обеспечивает более равномерное распределение тепловой энергии по поверхности кремния, что позволяет получить равномерно кристаллизованный кремниевый слой (рис. 2, а). В то же время нельзя не принимать во внимание возможность внедрения алюминия в кремниевое покрытие за счет диффузии [30].

Схожая ситуация наблюдается и в случае кристаллизации на нетканых ПАН подложках. Здесь ограничение еще больше усиливается, размеры кремниевого покрытия ограничены не только по толщине, но и диаметром волокна. В результате кристаллизация проходит еще успешнее, хотя значения необходимых для этого флюенсов меньше на порядок. Кроме того, наблюдается интересное явление: на волокнах образуются субмикронные частицы. Вероятно, эти частицы формируются из остатков алюминия, которые не подверглись абляции. Можно предположить, что это застывшие капли, двигавшиеся по волокнам в процессе лазерной обработки. Стоит отметить, что кремниевое покрытие при этом остается сплошным и без изломов.

Заключение

В ходе исследования были получены и исследованы образцы кристаллизованных кремниевых покрытий на гибких пленочных и волокнистых полимерных подложках. Проведенные исследования подтверждают перспективность использования методики МИЛС кристаллизации для получения нанокристаллических кремниевых покрытий на легкоплавких подложках.

Для образцов на ПИ пленке был получен полностью кристаллизованный кремний на площади $30 \times 30 \mu\text{m}$. Также стоит отметить, что толщина слоя кристаллизуемого кремния составила $1 \mu\text{m}$. Такие результаты позволяют говорить о перспективах применения МИЛС кристаллизации в промышленном производстве микроэлектронных приборов и солнечных элементов.

В случае нетканых подложек на основе ПАН можно говорить об определенном диапазоне интенсивности лазерного излучения, при котором возможно достичь оптимального соотношения кристалличности кремния и целостности подложки. Этот диапазон составил $0.341\text{--}0.377 \text{ J/cm}^2$.

На основании полученных экспериментальных результатов предложен механизм формирования нанокристаллических кремниевых покрытий, поясняющий образование кристаллической фазы при температурах, не превышающих температуры плавления кремния и формирования эвтектики в системе алюминий-кремний.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00047, <https://rscf.ru/project/23-22-00047/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] M. Benelmekki, A. Erbe. *Front. Nanosci*, **14**, 1 (2019). DOI: 10.1016/B978-0-08-102572-7.00001-5
- [2] H.Y. Xu, M.K. Akbari, S. Zhuiykov. *Nanoscale Res. Lett.*, **16** (1), 94 (2021). DOI: 10.1186/s11671-021-03551-w
- [3] R. Zhang. *Appl. Comput. Eng.*, **23** (1), 96 (2023). DOI: 10.54254/2755-2721/23/20230618
- [4] A.J. Lovett, V. Daramalla, D. Nayak, F. N. Sayed, A. Mahadevegowda, C. Ducati, B.F. Spencer, S.E. Dutton, C.P. Grey, J.L. MacManus-Driscoll. *Adv. Energy Mater.*, **13** (38), 2302053 (2023). DOI: 10.1002/aenm.202302053
- [5] T.M. Mazur, V.V. Prokopiv, M.P. Mazur, U.M. Pysklynets. *Phys. Chem. Solid State*, **22** (4), 817 (2021). DOI: 10.15330/pcss.22.4.817-827
- [6] L. Feng, S. Song, H. Li, R. He, S. Chen, J. Wang, G. Zhao, X. Zhaol. *Metals*, **13** (4), 792 (2023). DOI: 10.3390/met13040792
- [7] S. Sreejith, J. Ajayan, Sreedhar Kollem, B. Sivasankari. *Silicon*, **14**, 8277 (2022). DOI: 10.1007/s12633-021-01644-w
- [8] J. Hou, B. Yang, X. Li, C. Ma, B. Wang, H. Long, Ch. Yang, Sh. Chen. *J. Nanophoton.*, **14** (1), 016008 (2020). DOI: 10.1117/1.JNP.14.016008
- [9] N. Vouroutzis, J. Stoemenos, N. Frangis, G.Z. Radnóczy, D. Knez, F. Hofer, B. Pécz. *Sci. Rep.*, **9**, 1, (2019). DOI: 10.1038/s41598-019-39503-9
- [10] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, Л.И. Федина, А.А. Гутаковский, Д.В. Марин, С.А. Кочубей, А.А. Попов, Ю.А. Миначков, В.Н. Уласюк. *Письма в ЖТФ*, **29** (13), 89 (2003).

- [11] Т.Т. Корчагина, В.А. Володин, А.А. Попов, К.С. Хорьков, М.Н. Герке. Письма в ЖТФ, **37** (13), 62 (2011). [T.T. Korchagina, V.A. Volodin, A.A. Popov, K.S. Khorkov, M.N. Gerke. Tech. Phys. Lett., **37** (7), 622 (2011). DOI: 10.1134/S1063785011070091]
- [12] А.А. Serdobintsev, I.O. Kozhevnikov, A.V. Starodubov, P.V. Ryabukho, V.V. Galushka, A.M. Pavlov. Phys. Status Solidi A, **216** (11) 1800964 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201800964
- [13] А.А. Serdobintsev, V.A. Luzanov, I.O. Kozhevnikov, P.V. Ryabukho, D.M. Mitin, D.N. Bratashov, A.V. Starodubov, A.M. Pavlov. J. Phys. Conf. Ser., **1400**, 1, (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055034
- [14] Ф.А. Самохвалов, Н.И. Смирнов, А.А. Родионов, А.О. Замчий, Е.А. Баранов, Ю.Г. Шухов, А.С. Федотов, С.В. Старинский. Теплофизика и аэромеханика, **2**, 381 (2023). [F.A. Samokhvalov, N.I. Smirnov, A.A. Rodionov, A.O. Zamchiy, E.A. Baranov, Yu.G. Shukhov, A.S. Fedotov, S.V. Starinskiy. Thermophys. Aeromechan., **30** (2), 361 (2023). DOI: 10.1134/S0869864323020178]
- [15] L.D. Volkovoyanova, I.O. Kozhevnikov, A.M. Pavlov, A.A. Serdobintsev, A.V. Starodubov. Proceed. 8th Intern. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2022), **8**, 916 (2022). DOI: 10.56761/EFRE2022.C3-P-005701
- [16] V.A. Terekhov, E.I. Terukov, Yu.K. Undalov, K.A. Barkov, N.A. Kurilo, S.A. Ivkov, D.N. Nesterov, P.V. Seredin, D.L. Goloshchapov, D.A. Minakov, E.V. Popova, A.N. Lukin, I.N. Trapeznikova. Symmetry, **15** (9), 1800 (2023). DOI: 10.3390/sym15091800
- [17] K. Shrestha. Mater. Res. Society, **1757**, 6 (2014). DOI: 10.1557/opl.2014.962
- [18] K. Fabisiak, K. Wielki, W. Franków, P. Popielarski, A. Dychalska. Walter de Gruyter GmbH, **33**, 7 (2015). DOI: 10.1515/msp-2015-0067
- [19] F. Raimondi, S. Abolhassani, R. Brütsch, F. Geiger, T. Lippert, J. Wambach, J. Wei, A. Wokaun. J. Appl. Phys., **88** (6), 3659 (2000). DOI: 10.1063/1.1289516
- [20] D.M. Zhigunov, G.N. Kamaev, P.K. Kashkarov, V.A. Volodin. Appl. Phys. Lett., **113**, 5 (2018). DOI: 10.1063/1.5037008
- [21] J. Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, K. Zhang. Appl. Phys. Lett., **69**, 200 (1996). DOI: 10.1063/1.117371
- [22] В.А. Володин, В.А. Сачков. ЖЭТФ, **143** (1), 100 (2013). DOI: 10.1134/S1063776112130183 [V.A. Volodin, V.A. Sachkov. J. Experiment. Theor. Phys., **116** (1), 100 (2013). DOI: 10.1134/S1063776112130183]
- [23] Л.Д. Волковойнова, А.А. Сердобинцев. ФТТ, **12**, 2177 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56753.5004k
- [24] W.S. Khan, M. Ceylan, A. Jabarrania, L. Saeednia, R. Asmatulu. J. Thermal Eng., **3** (4), 1375 (2017). DOI: 10.18186/JOURNAL-OF-THERMAL-ENGINEERING.330180
- [25] Б.М. Тараканов, О.А. Андреева. Высокомолекулярные соединения, **A32** (10), 2105 (1990).
- [26] L. Chen, Zh. Shen, J. Liu, J. Liang, X. Wang. RSC Adv., **10** (11), 6356 (2020). DOI: 10.1039/C9RA08881D
- [27] T. Kato, Y. Yamada, Y. Nishikawa, H. Ishikawa, S. Sato. Carbon, **178**, 58 (2021). DOI: 10.1016/j.carbon.2021.02.090
- [28] G.J. Qi, S. Zhang, T.T. Tang, J.F. Li, X.W. Sun, X.T. Zeng. Surf. Coat. Technol., **198** (1–3), 300 (2005). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.10.092
- [29] I. Mirza, A.V. Bulgakov, H. Sopha, S.V. Starinskiy. Frontiers in Nanotechnol., **5**, 1 (2023). DOI: 10.3389/fnano.2023.1271832
- [30] S.O. Solodovnikova, L.D. Volkovoyanova, A.A. Serdobintsev, A.V. Starodubov, I.O. Kozhevnikov, A.M. Pavlov. J. Phys.: Conf. Series, **2103**, 012123 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012123