

Формирование кристаллических кремниевых структур на нановолокнистых нетканых материалах с помощью лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации

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

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
Саратов, Россия

E-mail: SerdobintsevAA@sgu.ru

Поступила в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 22 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Разработана и апробирована методика кристаллизации покрытия из аморфного кремния, нанесенного на нетканый полимерный материал. Приведены результаты экспериментальных исследований, подтверждающие формирование субмикронных кристаллизованных кремниевых структур на нановолокнистых полимерных подложках.

Ключевые слова: кристаллизация аморфного кремния, нановолокнистые нетканые материалы, лазер-стимулированная кристаллизация, субмикронные частицы, гибкая электроника.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56741.5111k

1. Введение

В настоящее время идет активное развитие микроэлектроники, одним из основных используемых материалов которой был и остается кремний. В связи с этим разработка технологических подходов для формирования кремниевых структур на новых типах подложек не теряет своей актуальности [1]. Формирование структур на гибких полимерных подложках может быть основой для реализации биосенсоров или устройств для преобразования солнечной энергии, которые с легкостью принимают необходимую форму и обладают небольшими весом и толщиной. Особый интерес представляет формирование наноразмерных и субмикронных структур на основе поликристаллического кремния [2]. Пример подобных разработок представлен в работе [3]. В ней в качестве подложки использовалась полиимидная пленка, а обработка поверхности производилась эксимерным лазером. В настоящей работе в качестве подложек выступает нетканый нановолокнистый материал, кристаллизация аморфного кремниевого покрытия производится импульсным инфракрасным лазером с использованием металлического поглощающего слоя.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе субмикронные кристаллические кремниевые структуры формировались на нановолокнистых нетканых материалах, полученных методом электроформования из раствора полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде. Использование нановолокнистого материала в качестве подложки позволяет получить кремниевое покрытие, пространственно ограниченное диаметром волокна. Затем полученная структура подвергалась лазерному отжигу, причем использовался им-

пульсный лазер с длиной волны 1064 nm для минимизации воздействия отжига на подложку, так как ПАН практически прозрачен для этой длины волны [4]. Кремний также практически не поглощает в этом диапазоне, поэтому для его кристаллизации необходимо либо повышение мощности лазера, либо использование дополнительного поглощающего слоя. Второй вариант представляется более перспективным, так как снижает энергозатраты и сохраняет ресурс лазерного источника. В рамках концепции поглощающего слоя разработана и успешно апробирована методика лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации [5], которая применена и в этой работе. Кроме того, ранее было обнаружено явление автокристаллизации кремния при совместном напылении Si и Al из двух магнетронных источников [6]. Такой подход также будет апробирован в настоящей работе.

3. Обсуждение результатов

В качестве поглощающего материала в настоящей работе использовался алюминий как хорошо известный металл, стимулирующий кристаллизацию кремния [7]. Было получено и исследовано три типа образцов: образец из чистого аморфного кремния (образец сравнения); образец, состоящий из смеси кремния с алюминием (получен совместным распылением Si и Al из двух магнетронных источников); образец, состоящий из слоя кремния, покрытого слоем алюминия (последовательное напыление Si и Al). Все слои на нетканых подложках были получены методом магнетронного распыления в среде аргона. Напыление осуществлялось в установке Angstrom Nexdep (Канада), оснащенной двумя магнетронными источниками с дисковыми мишенями диаметром 76 mm. Толщина покрытий составила 220–280 nm.

Таблица 1. Параметры лазерной обработки структур

№ режима	Наилучшая кристаллизация	Мощность, W	Скорость, mm/s
I	Двухслойная структура	0.2	400
II	Смесь кремния с алюминием	0.6	1100
III	Чистый кремний	0.8	1100

Таблица 2. Результаты исследований образцов методом КРС

Структура	Режим	Положение пика, cm^{-1}	Ширина на полувысоте, cm^{-1}	Доля кристаллизованных точек, %	Размер кристаллитов, nm
Двухслойная	I	517.7 ± 0.009	9.7 ± 0.0327	93.75	4.4
	II	–	–	0	–
	III	519.3 ± 0.0091	8.7 ± 0.0207	93.75	10.1
Смесь	I	–	–	0	–
	II	516.2 ± 0.0199	12.5 ± 0.0771	50	3.1
	III	515.6 ± 0.0354	18.2 ± 0.3258	50	2.8

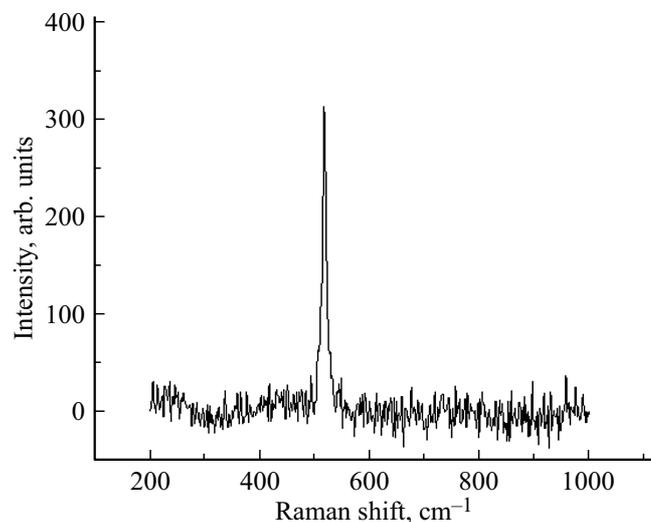
Лазерная обработка полученных образцов проводилась на установке „МиниМаркер 2“ (Россия), оснащенной импульсным лазером с длиной волны 1064 nm и гальваносканером. На предварительном этапе были определены наиболее предпочтительные режимы лазерного отжига. В результате было выделено три режима, которые затем были применены для лазерного отжига различных участков каждого из трех образцов (табл. 1). При этом частота следования (99 kHz) и длительность лазерных импульсов (4 ns) были идентичны для всех режимов. В каждом режиме на каждом образце обрабатывалась область размером 10×10 mm. Режимы были подобраны таким образом, что разрушения нановолокнистой подложки или отслоения кремниевого покрытия не происходило.

Проверка наличия кристаллизованной фазы осуществлялась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС были зарегистрированы с применением оснащенного микроскопом спектрометра Renishaw inVia (Великобритания) с использованием лазера с длиной волны 532 nm, мощность падающего излучения составила 0.025 mW. В каждой обработанной лазером области спектры КРС регистрировались в 16 точках, после чего рассчитывалась доля кристаллизованных точек в процентах. Типичный спектр КРС кристаллизованной точки приведен на рисунке. Средние параметры пика кристаллической фазы для каждой комбинации „режим-образец“ приведены в табл. 2.

Наибольшее содержание кристаллической фазы (более 93%) обнаружено в образце, состоящем из двух слоев, причем такой результат был достигнут в двух режимах отжига из трех. Стоит также отметить, что положение пика c-Si на этом образце наиболее приближено к значению 520 cm^{-1} , характерному для монокристаллического кремния. Ширина пика на полувысоте также

минимальна именно для этого образца, что говорит о лучшей упорядоченности кристаллической структуры.

Образец, являющийся смесью кремния с алюминием, кристаллизован лишь на 50%, также в двух режимах отжига. Но параметры пиков в данном случае хуже: положение пика смещено в меньшие волновые числа, что говорит о меньших размерах кристаллизованных областей. Это подтверждается расчетом в соответствии с работой [8], результаты которого также приведены в табл. 2. Следует отметить, что полученные размеры нанокристаллов хорошо согласуются с улучшенной моделью, приведенной в работе [9]. Ширина пика на полувысоте примерно в 1.5 раза больше, чем для двухслойной структуры. Таким образом, можно констатировать худшие параметры кристаллической структуры. Образец из чистого кремния не кристаллизовался вообще: кремний



Типичный спектр КРС кристаллизованной точки.

либо оставался аморфным, либо разрушалась нетканая подложка.

4. Заключение

Таким образом, использование алюминия в качестве отдельного поглощающего слоя представляется наиболее эффективным подходом к формированию кристаллических кремниевых структур на нановолокнистых нетканых подложках. Металлический слой при поглощении лазерного излучения передает энергию кремнию путем теплопередачи и частично испаряется. Полученной таким образом энергии оказывается достаточно для кристаллизации кремния, причем разрушения нановолокнистой подложки при этом не происходит. В случае смешивания кремния и алюминия в одном слое степень кристаллизации снижается примерно в два раза по сравнению с отдельными слоями. Чистый аморфный кремний без поглощающего слоя металла не кристаллизуется в режимах, не разрушающих нановолокнистую подложку.

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] Y. Do, D.Y. Jeong, S. Lee, S. Kang, S. Jang, J. Jang. *Adv. Eng. Mater.* **22**, 1901430 (2020). DOI: 10.1002/ADEM.201901430.
- [2] А.А. Настулявичус, С.И. Кудряшов, Н.А. Смирнов, Р.А. Хмельницкий, А.А. Руденко, Н.Н. Мельник, Д.А. Кириленко, П.Н. Брунков, А.А. Ионин. *Оптика и спектроскопия* **7**, 897 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.07.49558.61-20.
- [3] М.Д. Ефремов, В.А. Володин, Л.И. Федина, А.А. Гутаковский, Д.В. Марин, С.А. Кочубей, А.А. Попов, Ю.А. Минаков, В.Н. Уласюк. *Письма в ЖТФ* **29**, 13 (2003). <http://journals.ioffe.ru/articles/12925>.
- [4] Е.Л. Александрова. *ФТП* **38**, 10, 1153 (2004). <https://journals.ioffe.ru/articles/5630>.
- [5] А.А. Serdobintsev, I.O. Kozhevnikov, A.V. Starodubov, P.V. Ryabukho, V.V. Galushka, A.M. Pavlov. *Phys. Status Solidi A* **216**, 1800964 (2019). DOI: 10.1002/PSSA.201800964.
- [6] А.А. Serdobintsev, V.V. Galushka, L.D. Volkovoyanova, I.O. Kozhevnikov, E.S. Prikhozhenko, D.I. Artyukhov, N.V. Gorshkov, A.M. Pavlov, A.V. Starodubov. *Vacuum* **203**, 111304 (2022). DOI: 10.1016/J.VACUUM.2022.111304.
- [7] A. Tankut, M. Karaman, E. Ozkol, S. Canli, R. Turan. *AIP Advances* **5**, 10, 107114 (2015). DOI: 10.1063/1.4933193.
- [8] Jian Zi, H. Büscher, C. Falter, W. Ludwig, Kaiming Zhang. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 200 (1996). DOI: 10.1063/1.117371.
- [9] В.А. Володин, В.А. Сачков. *ЖЭТФ* **143**, 1, 100 (2013). <http://jetp.ras.ru/cgi-bin/r/index/r/143/1/p100?a=list>.

Редактор Т.Н. Василевская