

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ
НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ НА НАНОВОЛОКНИСТОМ НЕТКАНОМ
МАТЕРИАЛЕ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Карташовой Анастасии Максимовны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А.А. Сердобинцев

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

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. 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. Также наноструктуры из кремния представляют большой интерес в связи с их способностью к фотолюминесценции, что также может быть использовано в биомедицине и электронике [1].

Целью выпускной квалификационной работы является формирование субмикронных кристаллических частиц на основе кремния на нановолокнистом нетканом материале с помощью лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– Осуществить сбор информации и изучение литературы по темам: электроформование нетканых материалов, магнетронное напыление, лазер-стимулированная кристаллизация.

– Получить несколько серий структур, состоящих из слоя кремния, покрытого слоем металла, с помощью магнетронного напыления на подложки из полиакрилонитрила и фторопласта.

– Определить оптимальный режим лазерной обработки, приводящий к кристаллизации кремния и удалению с поверхности слоя металла.

– Проанализировать полученные результаты.

Выпускная квалификационная работа занимает 45 страниц, имеет 27 рисунков и 4 таблицы.

Обзор составлен по 21 информационному источнику.

Во введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой литературный обзор (теоретическая часть). Он содержит 4 главы:

- 1.1 Основы магнетронного распыления
- 1.2 Электроформование нетканого материала
- 1.3 Лазер-стимулированная кристаллизация
- 1.4 Рамановская спектроскопия

В данных главах рассматриваются теоретические основы применяемых в работе методов.

Во втором разделе работы представлена экспериментальная (практическая) часть. Данный раздел содержит 5 глав:

- 2.1 Электроформование подложек из полиакрилонитрила и фторопласта
- 2.2 Магнетронное напыление тонких пленок
- 2.3 Лазерная обработка структур на нетканых полимерных подложках
- 2.4 Результаты исследований спектроскопии комбинационного рассеяния
- 2.5 Результаты исследований сканирующей электронной микроскопии

Данные главы посвящены экспериментально полученным данным, их обработке и анализу.

В заключении приводятся основные результаты работы.

Основное содержание работы

Работа включала в себя несколько этапов:

1. Электроформование нетканых подложек;
2. Магнетронное напыление тонких пленок;
3. Лазерный отжиг структур;
4. Исследования спектров комбинационного рассеяния;
5. Исследования при помощи СЭМ.

Электроформование волокон (ЭФВ) – это процесс, приводящий к формированию нановолокна в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора [2]. Оно осуществлялось с помощью шприцевого насоса «SPLab02» и высоковольтного источника питания FUG НСР 140-65000.

Предварительно изготавливались растворы фторопласта и полиакрилонитрила (ПАН), с использованием в качестве растворителей бутилацетата и диметилформамида (ДМФА). Смешивание до однородности производилось при помощи магнитной мешалки с подогревом.

После полного растворения сухого вещества раствор помещался в шприц, который закреплялся на установке. Расстояние от конца иглы до подложки устанавливалось равным 20 см. Электроформование длилось 6 минут для фторопласта и 15 минут для ПАН, в каждом процессе напряжение на источнике было равно $U=53$ кВ.

Сформированный нетканый материал использовался в качестве подложки при магнетронном распылении. Магнетронное распыление – это один из методов физического осаждения тонких пленок, который основан на процессе выбивания атомов с поверхности мишени ионами рабочего газа [3].

В работе использовалась установка Angstrom Nexdep. Напыление проводилось при поочередной работе двух магнетронов. Типы их питания были различными: один из магнетронов (Si) питался от источника постоянного тока, а второй (Al) – от источника переменного тока частотой 13,56 МГц. Мощность кремниевого магнетрона была 500 Вт, мощность алюминиевого – 300 Вт. Дополнительного нагрева подложек не было, время напыления составляло 300 секунд для кремния и 120 секунд для алюминия.

Были получены две серии образцов, отличающиеся типами подложек. В первой серии напыление проводилось на подложки из ПАН. Вторая серия была выполнена на фторопластовых подложках. Также на подложках из ПАН были получены образцы, состоящие из чистого кремния и из смеси кремния с алюминием. Они были получены для проверки гипотезы о том, что лазер-стимулированная металл-индуцированная кристаллизация кремния наиболее эффективна для структур, состоящих из двух слоев.

Позже также были получены образцы на подложке из фторопласта, содержащие верхний слой не из алюминия, а из молибдена и из меди. Для напыления меди в Angstrom Nexdep была произведена замена мишени. А для

напыления молибдена после создания слоя кремния образцы переносились из установки Angstrom Nexdep в установку VSM-300.

Выбор меди и молибдена в качестве поглощающих лазерное излучение слоев обусловлен их меньшей растворимостью в кремнии, чем у алюминия.

Растворимость металлов в кремнии:

- Алюминий: $2,4 \cdot 10^{-4}$ ат.% при 720 ± 10^0 С [4]
- Молибден: нет никаких количественных данных, исчезающе мала [5].
- Медь: $8,5 \cdot 10^{-5}$ ат.% при 800^0 С [6].

Меньшая растворимость данных металлов в кремнии позволит снизить содержание металла в субмикронных кремниевых частицах после лазерного отжига структур.

Лазерная обработка полученных образцов проводилась на установке «МиниМаркер 2», оснащенной импульсным лазером с длиной волны 1064 нм.

Для подбора оптимальных параметров лазерного отжига сначала обрабатывались квадратные участки образцов размером 2x2 мм. Создавались матрицы режимов, в каждой матрице изменяемым параметром была скорость перемещения лазерного луча, а между собой матрицы отличались мощностью лазерного излучения и шагом изменения скорости (50 или 100 мм/с).

По результатам исследований образцов с отожженными квадратами 2x2 мм, были определены три режима отжига, в каждом из которых хотя бы один тип структуры показывал наилучшие результаты по кристаллизации кремния. Описание режимов представлено в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры лазерной обработки структур на подложках из ПАН

№ режима	Наилучшая кристаллизация	Мощность P, Вт	Скорость v, мм/с	Частота облучения v, кГц	Длительность импульса, нс
I	Двухслойная структура (Al)	0,2	400	99	4
II	Смесь кремния с алюминием	0,6	1100	99	4
III	Чистый кремний	0,8	1100	99	4

После подбора оптимальных параметров образцы каждого типа подвергались лазерной обработке во всех трех режимах. Для этого при создании образцов на этапе магнетронного напыления использовалась маска, позволяющая напылить 6 одинаковых квадратов. Таким образом, на каждом образце были отожжены 3 квадрата, по одному на каждый из режимов. Размер отожженных квадратов был равен 1x1 см.

Для образцов, напыленных на подложку из фторопласта, суть подбора оптимальных параметров оставалась такой же. Для образца с верхним слоем из алюминия был подобран один режим лазерной обработки. Параметры данного режима (обозначаемого в дальнейшем как IV): $P=0,2$ Вт, $v=500$ мм/с, $\nu=25$ кГц, длительность импульса 4 нс.

Для образцов с верхним слоем из молибдена наиболее эффективными оказались 2 режима лазерной обработки:

- Режим V: $P=2$ Вт, $v=800$ мм/с, $\nu=25$ кГц, длительность импульса 4 нс.
- Режим VI: $P=0,6$ Вт, $v=800$ мм/с, $\nu=50$ кГц, длительность импульса 4 нс.

При подборе режимов для образцов с верхним слоем из меди было обнаружено, что воздействие лазерного излучения на такие структуры ведет к сплавлению нитей фторопласта, но не приводит к кристаллизации кремния. Из этого был сделан вывод, что медь не подходит в качестве верхнего слоя для метода лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации кремния.

Проверка эффективности режимов лазер-стимулированной кристаллизации осуществлялась с помощью рамановской спектроскопии. Спектры снимались рамановским микроскопом inVia (Renishaw) с использованием лазера с длиной волны 532 нм с мощностью падающего излучения 0,01 мВт и линзы с 50-кратным увеличением.

На отожжённых лазером квадратах 2x2 мм спектры регистрировались в 4 точках, а на квадратах размером 1x1 см – в 16. Перед каждым измерением проводилась калибровка при помощи образца из монокристаллического кремния, чей пик находится на 520 см⁻¹. Наличие в спектрах пика, положение

которого близко к 520 см^{-1} , означает присутствие кристаллической фазы кремния в образце.

Для исследуемых структур находились: положение пика, ширина на полувысоте, площадь под пиком и процент кристаллизации. Все полученные данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Данные, полученные из спектров комбинационного рассеяния

Структура	Подложка	Режим	Положение пика, см^{-1}	Ширина на полувысоте, см^{-1}	Площадь под пиком	% кристаллизации
2 слоя	ПАН	I	$517,7 \pm 0,009$	$9,7 \pm 0,0327$	$3266,1 \pm 19,2542$	93,75
		II	–	–	–	0
		III	$519,3 \pm 0,0091$	$8,7 \pm 0,0207$	$3444,9 \pm 30,3325$	93,75
Чистый кремний	ПАН	I	–	–	–	0
		II	–	–	–	0
		III	–	–	–	0
Смесь	ПАН	I	–	–	–	0
		II	$516,2 \pm 0,0199$	$12,5 \pm 0,0771$	$1385,2 \pm 13,6298$	50
		III	$515,6 \pm 0,0354$	$18,2 \pm 0,3258$	$1938,7 \pm 2,1950$	50
2 слоя (Al)	Фторопласт	IV	$518,2 \pm 0,0108$	$10,7 \pm 0,0488$	$5577,9 \pm 34,8697$	87,5
2 слоя (Mo)	Фторопласт	V	$516,8824 \pm 0,0761$	$14,6991 \pm 0,3049$	$1558,0642 \pm 14,9636$	62,5
		VI	$518,5146 \pm 0,0108$	$7,9621 \pm 0,0276$	$1336,0668 \pm 7,9125$	100

Таким образом, анализируя данные таблицы 2, можно сделать вывод, что гипотеза об эффективности лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации кремния при использовании верхнего металлического слоя находит экспериментальное подтверждение. Кристаллизация кремния в двухслойных структурах достигает более 90% при использовании подходящих режимов лазерной обработки. В то время как структура из чистого кремния не

дала результатов ни в одном из режимов, а максимальная кристаллизация структуры, состоящей из смеси кремния с алюминием, достигла лишь 50%.

Исследования при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводились для образцов, напыленных на подложки из фторопласта и имеющих верхний слой из алюминия. Использовались образец, отожженный в режиме IV, и образец, который был обработан лазером (режим VII: $P=0,2$ Вт, $v=1100$ мм/с, $\nu=25$ кГц, длительность импульса 4 нс), но не кристаллизовался. Также были сделаны снимки образца, не подвергавшегося лазерной обработке. В ходе исследования определялись состав и размер частиц, получаемых после лазерной обработки, а также диаметр нитей нетканого волокна. Фотографии поверхности каждого из образцов с увеличением в 20 тысяч раз показаны на рисунке 1.

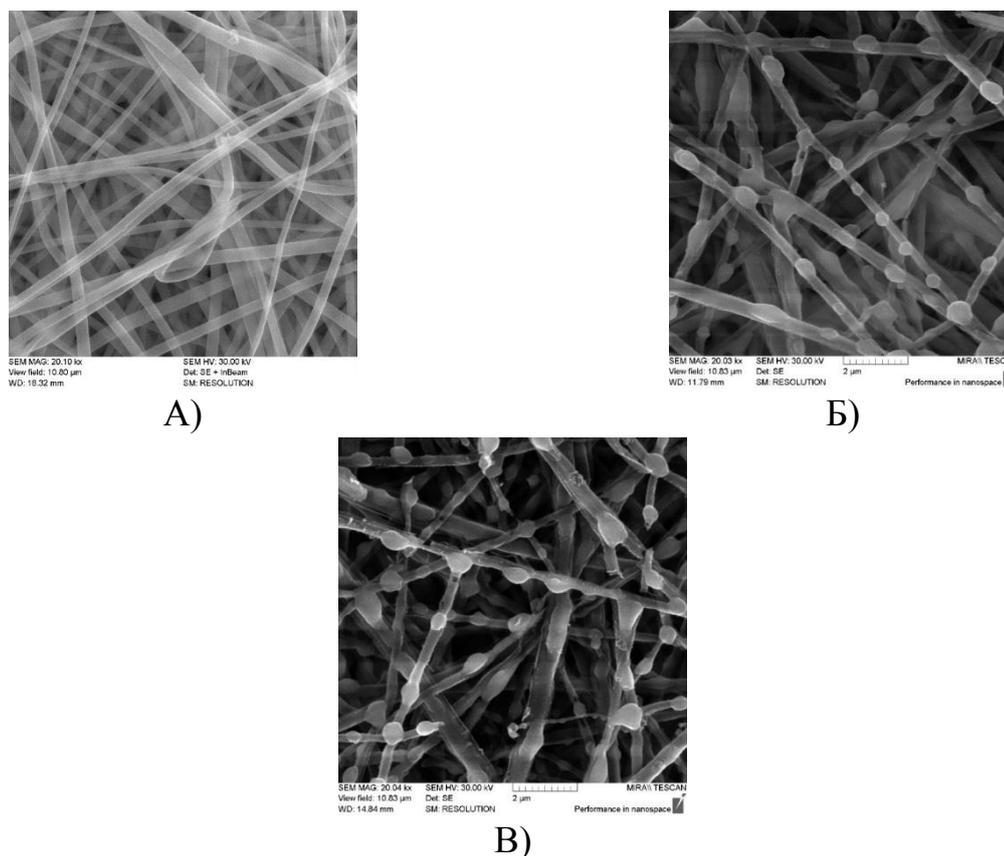


Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности образцов, где А) образец, не подвергавшийся воздействию лазерного излучения; Б) не кристаллизованный образец; В) кристаллизованный образец

Размер частиц и диаметр нитей определялись при помощи программы Atlas. Для нахождения размера частиц использовалась форма эллипса, то есть

определялись большая E_a и малая E_b оси. Средние размеры, присущие каждому из образцов, показаны в таблице 3.

Таблица 3 – Средние размеры частиц и нитей каждого образца

Образец	Среднее значение E_a , нм	Среднее значение E_b , нм	Среднее значение диаметра нити, нм
Кристаллизованный	$417 \pm 1,0406$	$287 \pm 0,4887$	$387 \pm 1,3476$
Некристаллизованный	$372 \pm 1,7314$	$258 \pm 0,7764$	$381 \pm 1,1562$
Необработанный	–	–	$322 \pm 1,2693$

Процентная разность между кристаллизованными и некристаллизованными частицами для большой оси составляет 10,7%, а для малой – 10,1%.

Для подтверждения предположения о том, что кристаллизованные частицы превосходят некристаллизованные по размеру, была найдена площадь частиц S . И, так как частицы лежат на нитях и имеют сложную форму, то для упрощения их площадь поверхности считалась как для плоских фигур, а точнее – эллипсов [7]. Среднее значение площади кристаллизованных частиц составило $0,0948 \pm 0,0003$ мкм², а для некристаллизованных это значение оказалось равно $0,0791 \pm 0,0005$ мкм². Их процентная разность составляет 16,6%.

Состав определялся только для кристаллизованного образца, чтобы выяснить, какое количество атомов алюминия остается в частицах после отжига. При рассмотрении состава без учета сторонних примесей, были получены следующие результаты: Al – $24,72 \pm 0,0468$ ат.%; Si – $75,28 \pm 0,0468$ ат.%.

Заключение. Методом лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации были сформированы субмикронные частицы кремния на нетканых подложках. Материалами для подложек выступали полиакрилонитрил и фторопласт. Создание подложек осуществлялось при помощи электроформования.

В ходе работы была подтверждена гипотеза об эффективности лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации кремния при использовании верхнего металлического слоя. Для этого были получены,

обработаны и исследованы три типа структур: слой чистого кремния, смесь кремния с алюминием и двухслойная структура (слой кремния, покрытый слоем алюминия).

В связи с подтверждением гипотезы были созданы еще несколько образцов, представляющих собой двухслойную структуру, но с верхним металлическим слоем не из алюминия, а из меди и из молибдена. После лазерной обработки выяснилось, что медь не подходит для применения в используемом методе получения кристаллических частиц, так как не приводит к их кристаллизации. Молибден показал значительно лучшие результаты и может быть использован для получения субмикронных кристаллических частиц на основе кремния.

Размеры получаемых частиц определялись на двухслойных структурах с верхним слоем из алюминия. Для этого использовался метод сканирующей электронной микроскопии, которая также послужила для определения их состава. По результатам данного исследования было выяснено, что кристаллизованные частицы в среднем имеют более вытянутую форму и большую площадь поверхности, чем некристаллизованные. Разница в площади составляет 16,6%.

Состав определялся только для кристаллизованных частиц. Было выяснено, что после лазерного отжига, ведущего к кристаллизации, в частицах остается $24,72 \pm 0,0468$ ат.% алюминия, соответственно, содержание кремния в частицах – $75,28 \pm 0,0468$ ат.%.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

- подтверждена гипотеза об эффективности лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации кремния при использовании верхнего металлического слоя;
- установлена нежелательность использования меди в качестве верхнего металлического слоя в связи с отсутствием кристаллизации кремния и сплавлением нитей подложки;

- определены размеры кристаллизованных и некристаллизованных частиц, проведено их сравнение;
- определен состав получаемых субмикронных кристаллических частиц.

Список использованных источников

1 Zaharenko, N. D. Luminescent silicon coatings prepared upon nonwoven electrospun mats and rigid glass substrates / N. D. Zaharenko, I. S. Ozhogin, A. A. Serdobintsev, A. V. Starodubov, I. O. Kozhevnikov, P. A. Demina, A. M. Pavlov // Proceedings of SPIE: Computational Biophysics and Nanobiophotonics. – 2022. – № 12194. – P. 1219418-1 – 1219418-7.

2 Матвеев, А. Т. Получение нановолокон методом электроформования / А. Т. Матвеев, И. М. Афанасов. – М. : Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, 2010. – 83 с.

3 Кузьмичёв, А. И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления / А. И. Кузьмичёв. – Киев : Аверс, 2008. – 244 с.

4 Mostafa, Ahmad Binary Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Silicon and Essential Doping Elements (Al, As, B, Bi, Ga, In, N, P, Sb and Tl) / Ahmad Mostafa, Mamoun Medraj // Materials. – 2017. – V.10, № 6. – P. 1-49.

5 Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 3 Кн.1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 2001. – 872 с.

6 Самсонов, Г. В. Силициды / Г. В. Самсонов, Л. А. Дворина, Б. М. Рудь. – М. : «Металлургия», 1979. – 272 с.

7 Шпигельман, М. Эллипсы, параболы и гиперболы в совмещенных полярно-декартовых координатах / М. Шпигельман. – М. : Б.и., 2006. – 460 с.