

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

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ВИЗУАЛИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР С ПОМОЩЬЮ
СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СУБМИКРОННЫХ
КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки магистратуры 2 курса 2291 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение 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

Саратов 2025

Введение. Гибкая электроника считается одной из передовых технологий, способных лечь в основу микро- и нанoeлектроники следующего поколения. Одними из устройств гибкой электроники являются гибкие датчики температуры, которые можно напрямую прикреплять к коже человека или к поверхностям сложной формы для непрерывного и стабильного проведения измерений. Данные датчики могут найти широкое применение в таких областях, как прогнозирование заболеваний, мониторинг здоровья, автоматизированное распознавание сигналов и измерение температуры изогнутых поверхностей. В связи с указанными выше фактами создание гибких датчиков температуры, обладающих набором определенных свойств (например, быстрым откликом, растяжимостью, низкой стоимостью) является актуальной задачей, которой посвящены многие исследования [1-3].

Целью выпускной квалификационной работы является подтверждение возможности использования кристаллизованных кремниевых структур на нетканых нановолокнистых подложках в качестве гибких датчиков температуры.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Осуществить сбор информации и изучение литературы по темам: магнетронное напыление, лазер-стимулированная кристаллизация, спектроскопия комбинационного рассеяния света, влияние температуры на спектры комбинационного рассеяния;
- Создать кристаллизованные кремниевые структуры с помощью метода лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации;
- Провести исследования зависимости параметров пика комбинационного рассеяния от температуры образца, определить чувствительность и биосовместимость исследуемых структур;
- Проанализировать полученные результаты.

Материалы исследования – кристаллизованные кремниевые структуры на двух типах подложек (полиимидная пленка и нетканый материал из

полиакрилонитрила). Методы исследований – спектроскопия комбинационного рассеяния света и инфракрасная термография.

Дипломная работа занимает 62 страницы, имеет 46 рисунков и 7 таблиц.

Обзор составлен по 35 информационным источникам.

Во введение 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 Магнетронное распыление.

1.2 Лазер-стимулированная кристаллизация.

1.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния.

1.4 Сдвиги в спектрах КРС кремния, обусловленные изменением температуры.

В данных главах рассматриваются теоретические основы применяемых в работе методов создания и исследования образцов.

Во втором разделе работы представлена экспериментальная (практическая) часть. Данный раздел содержит 6 глав:

2.1 Процесс создания образцов.

2.2 Влияние мощности зондирующего лазера на результаты измерений КРС спектров.

2.3 Зависимость параметров пика КРС от времени накопления спектров и мощности зондирующего лазера.

2.4 Зависимость параметров пика КРС от температуры образца.

2.5 Определение чувствительности и визуализация распределения температур.

2.6 Проверка биосовместимости образцов на нетканых полимерных подложках.

Данные главы посвящены созданию образцов, описанию проведения исследований, экспериментально полученным данным, их обработке и анализу.

В заключении приводятся основные результаты работы.

Научная новизна исследований заключается в использовании в качестве основы для датчиков температуры подложек из нетканого материала, обладающих высокой пористостью и связанной с этим низкой теплопроводностью.

Положения, выносимые на защиту: субмикронные кремниевые структуры, полученные методом металл-индуцированной лазер-стимулированной кристаллизации на нетканых полимерных подложках, могут быть использованы для определения температуры с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Основное содержание работы

Создание образцов осуществлялось в два этапа:

1. Магнетронное напыление тонких пленок кремния и металла.
2. Лазерный отжиг полученных на предыдущем шаге двухслойных структур для кристаллизации кремния.

Для напыления тонких слоев кремния и металла использовалась установка Angstrom Nexdep. Получение двухслойных структур осуществлялось без развакуумирования рабочей камеры. Сначала происходило распыление кремниевой мишени, а после – металлической.

Обработка лазером с целью получить кристаллизованный кремний проводилась на установке «МиниМаркер 2», оснащенной импульсным лазером с длиной волны 1064 нм. Более подробно лазер-стимулированная металл-индуцированная кристаллизация кремния объяснена в работе [4].

Первые исследования были посвящены выявлению зависимости параметров пика комбинационного рассеяния света (КРС) кремния от мощности зондирующего лазера и времени накопления спектров. Для этого использовался рамановский микроскоп inVia (Renishaw), оснащенный лазером с длиной волны 532 нм и линзой с 50-кратным увеличением. При регистрации спектров использовались мощности возбуждающего излучения, равные 0,5% (0,125 мВт) и 0,1% (0,025 мВт), и времена накопления, равные 5, 10 и 20 с. Исследовались два образца – с подложкой из полиимидной (ПИ) пленки и с подложкой из

нетканого материала (ПАН). По результатам данного эксперимента было выяснено, что время накопления спектров практически не влияет на параметры пика КРС кремния, а увеличение мощности приводит к ухудшению двух из трех показателей. Положение пика при увеличении мощности смещается в сторону меньших значений и от 480 см^{-1} , и от 520 см^{-1} (значения, характерные для пиков аморфного и кристаллического кремния, соответственно), ширина на полувысоте увеличивается, а площадь под пиком возрастает. Данное исследование позволило определить оптимальный режим регистрации спектров для дальнейшей работы.

Следующим этапом стали исследования по выявлению зависимости параметров пиков КРС от температуры. Для их проведения использовались: нагревательный элемент, источник питания, термопара, оснащённый микроскопом спектрометр Renishaw inVia. Исследовались три образца: пластина монокремния (моно-Si), образец на подложке из ПИ и образец на ПАН.

Исследуемый образец размещался на площадке нагревательного элемента, рядом с ним закреплялась термопара. Изменение температуры происходило за счет увеличения силы тока на источнике питания. Спектры регистрировались в одних и тех же точках (столик микроскопа не сдвигался на протяжении всех измерений). Для регистрации спектров использовался лазер с длиной волны 532 нм . Его мощность задавалась равной $0,1\%$, время накопления спектров составляло 10 с , расстояние между точками приравнялось 5 мкм . Всего точек было 16 . На рисунке 1 показаны зависимости параметров пиков от температуры для всех трех образцов.

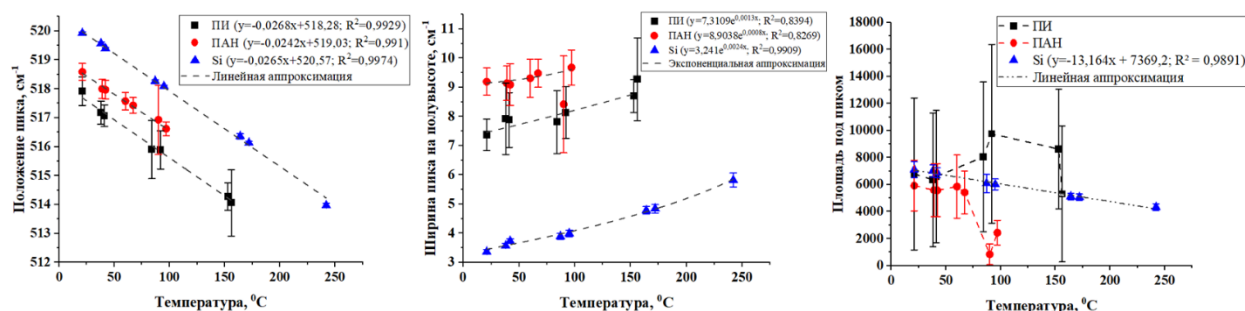


Рисунок 1 – Зависимости параметров пиков КРС кремния от температуры для всех трех образцов

Как видно из рисунка 1 увеличение температуры ведет к смещению положения пика кристаллизованного кремния в сторону меньших значений для всех трех образцов. Наилучшим образом это демонстрирует образец из монокристаллического кремния, его зависимость положения пика от температуры практически линейна, а погрешности минимальны. Ситуация с шириной пика на полувывоте сложнее. Для моно-Si зависимость становится экспоненциальной, и значения полуширины увеличиваются с ростом температуры. Графики двух оставшихся образцов не особо информативны. Увеличение температуры приводит к росту значений ширины, но этот рост незначителен. Зависимость площади под пиком от температуры наименее информативна и, соответственно, значима по сравнению с двумя предыдущими. Однако на графике для моно-Si можно заметить, что с ростом температуры площадь под пиком убывает. Для образцов на гибких подложках определить какую-либо зависимость не представляется возможным. Из этого следует, что площадь под пиком не может рассматриваться в качестве маркера изменения температуры. По результатам данного исследования был определен параметр пика КРС кремния, который лучше всего подходит для регистрации изменения температуры, – это положение пика.

Для того, чтобы понять, насколько хорошо датчик на основе двухслойных структур будет реагировать на изменения температуры, было принято решение провести исследования, позволяющие определить его чувствительность. Для этого был создан специальный образец, отличный от использовавшихся ранее. При напылении на него тонких пленок использовалась маска, позволяющая получить квадрат со стороной 22 мм, в то время как на других образцах маска представляла собой два квадрата со сторонами 10 мм. На основе предыдущих исследований [5-7] было принято решение использовать в качестве верхнего металлического слоя алюминий, так как этот металл позволяет получить хорошо кристаллизованную структуру и большая его часть аблирует с поверхности при лазерной обработке. Также для удобства измерений на образце были отождествлены не квадраты 2х2 мм, а три линии 20х2 мм в различных, ранее апробированных

режимах. Предварительная проверка кристаллизации помогла выбрать лучшую линию, которая впоследствии использовалась в эксперименте по определению чувствительности.

Для проведения измерений на 3D принтере была создана специальная оснастка. В ней закреплялась нихромовая проволока диаметром 0,5 мм, к которой впоследствии прикреплялись провода от источника питания. Помимо этого, использовались спектрометр Renishaw inVia и тепловизор InfraTec VarioCAM HD. Спектры регистрировались не по сторонам квадрата, а на одной линии при мощности зондирующего лазера 0,1% (0,025 мВт) и времени накопления 5 с. Шаг между точками был равен 200 мкм. Линия регистрации спектров пересекала проволоку оснастки, являющуюся нагревательным элементом.

Всего было проведено 4 измерения: без нагрева; с нагревом при значении силы тока на источнике питания 1 А; с нагревом при значении силы тока на источнике питания 1,5 А; без нагрева, остывший образец. Последнее измерение проводилось для проверки отсутствия перекристаллизации кремния во время нагрева. На рисунке 2 представлены распределения температуры и положения пиков КРС по поверхности образца.

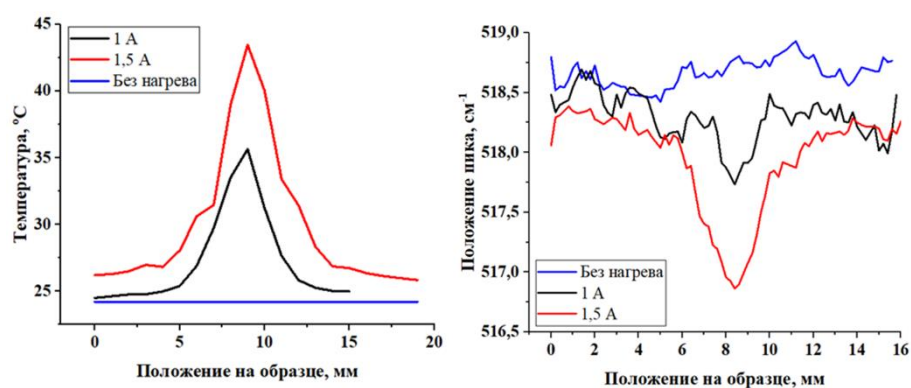


Рисунок 2 – Распределения температуры и положения пиков КРС по поверхности образца на подложке из ПАН

Как видно из левой части рисунка 2 максимум температуры приходится на ту точку, в которой образец соприкасается с нагревающей его проволокой. На расстоянии от нее температура значительно ниже, а в случае нагрева током силой 1 А практически совпадает с исходной. Здесь стоит отметить, что тепловизор

регистрирует температуру с шагом 1 мм, то есть его разрешение меньше разрешения рамановского микроскопа в 5 раз. Правая часть рисунка демонстрирует, что при увеличении температуры образца происходит смещение положения пика кремния в меньшую сторону от 520 см⁻¹. Наименьшие значения достигаются в той точке, в которой происходит соприкосновение образца с нагревательным элементом. Картина распределения пиков обратна картине распределения температур.

Расчет чувствительности структуры S производился по формуле (1) [8]:

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x}, \quad (1)$$

где Δy – изменение выходного сигнала, а Δx – изменение измеряемой входной величины.

В данном случае величина Δy будет представлять собой изменение в положении пика при нагреве по сравнению с ненагретым образцом, а Δx – изменение температуры. Положение пика при отсутствии нагрева устанавливалось равным 518,67 см⁻¹ – это усредненное по всем точкам значение. Расчет чувствительности S_1 при нагреве током силой 1 А приведен в выражении (2), а расчет чувствительности S_2 при нагреве током силой 1,5 А – в выражении (3):

$$S_1 = \frac{518,67 - 517,73}{35,64 - 24,22} = 0,08 \text{ см}^{-1}/^{\circ}\text{C}. \quad (2)$$

$$S_2 = \frac{518,67 - 516,86}{43,45 - 24,22} = 0,09 \text{ см}^{-1}/^{\circ}\text{C}. \quad (3)$$

Как видно из данных выражений чувствительность полученных структур мала, однако это может быть связано с наличием шумов в спектрах. Незначительное изменение чувствительности при увеличении нагрева также может быть обусловлено наличием шумов и являться погрешностью.

Аналогичные исследования чувствительности были проведены и для двухслойных структур на подложке из полиимидной пленки. Режим регистрации спектров, параметры нагрева и способ закрепления образца на оснастке не

изменялись. Было также проведено 4 измерения. На рисунке 3 представлены распределения температуры и положения пиков КРС по поверхности образца.

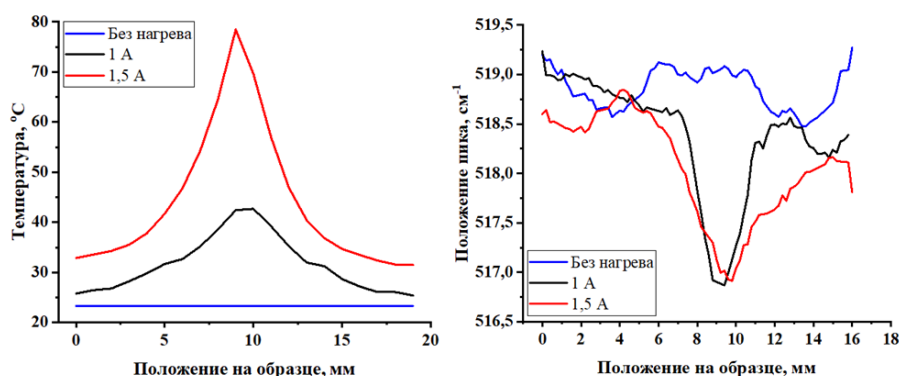


Рисунок 3 – Распределения температуры и положения пиков КРС по поверхности образца на подложке из ПИ

Представленные на рисунке 3 графики показывают, что образец с подложкой из сплошной пленки нагревается более равномерно. Пики температуры становятся значительно шире по сравнению с пиками образца на нетканой подложке. Из-за более равномерного распределения температур по поверхности графики зависимости положения пика также становятся шире, а в случае нагрева током силой 1,5 А значения положения пика даже не выходят на прежний уровень после пересечения нагревающей проволоки. Помимо этого, картина распределения положения пиков не полностью соответствует картине распределения температур по поверхности образца.

Расчет чувствительности $S_{1\text{ПИ}}$ при нагреве током силой 1 А приведен в выражении (4), а расчет чувствительности $S_{2\text{ПИ}}$ при нагреве током силой 1,5 А – в выражении (5):

$$S_{1\text{ПИ}} = \frac{518,87 - 516,87}{42,69 - 23,28} = 0,1 \text{ см}^{-1}/^{\circ}\text{C}. \quad (4)$$

$$S_{2\text{ПИ}} = \frac{518,87 - 516,91}{78,46 - 23,28} = 0,04 \text{ см}^{-1}/^{\circ}\text{C}. \quad (5)$$

где $518,87 \text{ см}^{-1}$ – среднее значение положения пика кремния при отсутствии нагрева, а $23,28^{\circ}\text{C}$ – среднее значение температуры ненагретого образца.

Как видно из данных выражений чувствительность образца с подложкой из полиимида падает, когда температура увеличивается до $78,46^{\circ}\text{C}$. Причем ее

значение уменьшается в 2,5 раза по сравнению со значением, полученным для образца при температуре 42,69°C.

Была также проведена проверка биосовместимости образцов на нетканых подложках. Для этого был использован образец, где в качестве верхнего металлического слоя выступал алюминий. На данном образце были отожжены не линии, а множество квадратов 2x2 мм. Опорными параметрами лазерной обработки выступали параметры, использованные для отжига линий. В матрицах режимов изменялась только скорость перемещения лазерного луча – она отклонялась от опорного значения как в меньшую, так и в большую стороны.

Посев клеток проводился после того, как образец был помещен в чашку Петри. Использовались раковые клетки мочевого пузыря человека. На следующий день была предпринята попытка проверить состояние клеток с помощью оптического микроскопа, однако из-за волокнистой структуры подложки образца их не удалось рассмотреть. В связи с этим было принято решение получить СЭМ-изображение поверхности. На рисунке 4 показан полученный снимок.

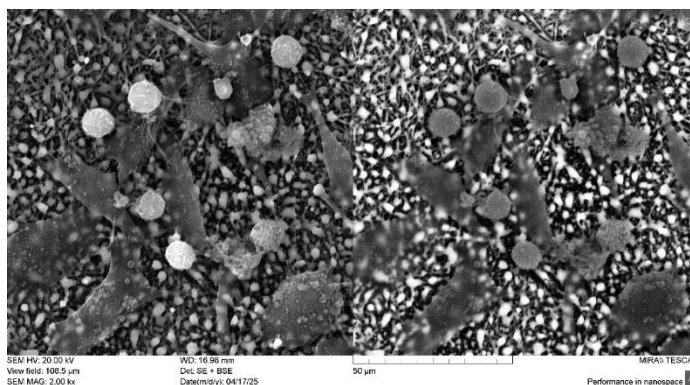


Рисунок 4 – Снимок СЭМ с увеличением в 2000 раз, полученный в режимах SE (слева) и BSE (справа)

На рисунке 4 видно, что на поверхности образца есть как закрепившиеся клетки, так и те, что недавно поделились и не успели прикрепиться. Закрепившиеся клетки выглядят более плоскими, распластанными по поверхности, а клетки, которые только поделились, имеют шарообразную форму. Таким образом, можно сделать вывод, что двухслойные структуры на нетканых гибких подложках не только являются биосовместимыми, но и за счет

зависимости положения пика кристаллизованного кремния от температуры могут послужить для исследования процессов, протекающих в клетке и сопровождающихся выделением тепла.

Заключение. Были проведены исследования для подтверждения возможности использования кристаллизованных кремниевых структур на гибких полимерных подложках в качестве основы для датчиков температуры, обладающих способностью принимать форму практически любой сложной поверхности. Кристаллизация кремния осуществлялась при помощи технологии лазер-стимулированной металл-индуцированной кристаллизации, а в роли подложек выступали нетканый материал из полиакрилонитрила и полиимидная пленка.

Первые исследования были нацелены на выявление взаимосвязи между мощностью возбуждающего излучения, временем накопления и параметрами получаемых спектров. Выяснилось, что наибольшее влияние на изменение параметров пика оказывает увеличение мощности зондирующего лазера, а время накопления спектров практически не влияет.

Дальнейшие исследования заключались в выявлении зависимости параметров пика КРС от температуры образца. Для этого использовались пластина монокремния, образец с подложкой из ПИ и образец с подложкой из ПАН. Данные, полученные при работе с пластиной монокремния, оказались близки к литературным, а вид зависимостей оставшихся двух образцов схож с видом зависимости для монокремния. По результатам исследования был определен параметр пика КРС кремния, который лучше всего подходит для регистрации изменения температуры, – это положение пика.

Также были проведены исследования, нацеленные на визуализацию распределения температур и положения пиков на поверхности образца. Для этого были использованы специально подготовленный образец на нетканой подложке и образец на полиимидной пленке. Визуализация показала, что для образца на нетканой подложке картина распределения положения пиков КРС кремния обратна картине распределения температур. Для образца на сплошной

пленке при высоких температурах распределение температур и положения пиков совпадают не полностью. Это не только подтверждает возможность использования структур на нетканой подложке в качестве датчиков температуры, но и показывает преимущества данного типа подложек над другими, обладающими большей теплопроводностью. Стоит также отметить, что пространственное разрешение с использованием спектроскопии КРС будет выше примерно в 5 раз, чем при использовании тепловизора.

Вычисленные значения чувствительности образца на нетканой подложке показали, что при изменении температуры на 1°C положение пика смещается всего на 0,08 или 0,09 cm^{-1} в зависимости от величины нагрева. Однако данные значения сильно зависят от соотношения «сигнал-шум» в спектрах, и, вероятно, их можно скорректировать, увеличив время накопления при регистрации. Чувствительность образца, напыленного на подложку из полиимида, незначительно отличается от чувствительности образца на ПАН при небольшом нагреве, однако резко падает, когда температура поверхности становится выше 70°C . Данный факт также служит обоснованием вывода, что двухслойные структуры на нетканых подложках лучше подходят для создания гибких датчиков температуры.

Проверка биосовместимости образца, напыленного на подложку из ПАН, показала, что клетки способны закрепляться на обработанных лазером участках.

В ходе выполнения практики были получены следующие результаты:

- Изменение температуры образцов приводит к смещению положения пика КРС кристаллической фазы кремния.

- При регистрации спектров КРС возбуждающее излучение способно нагреть образец и исказить получаемые результаты, что следует учитывать при проведении измерений.

- Полученные в ходе работы результаты подтверждают потенциал использования кристаллизованных плёнок кремния на нетканых подложках в качестве датчиков температуры.

- Картина распределения положения пиков КРС кремния обратна картине распределения температур при использовании подложек из нетканого материала (что еще раз подтверждает возможность использования структур на нетканой подложке в качестве датчиков).

- Пространственное разрешение при определении температуры с использованием спектроскопии КРС выше примерно в 5 раз, чем при использовании тепловизора.

- Чувствительность полученных структур мала, однако это может быть связано с наличием шумов в спектрах.

- Образцы на нетканых подложках являются биосовместимыми.

Список использованных источников

1 Liu, L. Recent Advances in Flexible Temperature Sensors: Materials, Mechanism, Fabrication, and Applications / L. Liu, Y. Dou, J. Wang, Y. Zhao, W. Kong, C. Ma, D. He, H. Wang, H. Zhang, A. Chang, P. Zhao // Advanced Science. – 2024. – V. 11, №36. – P. 2405003.

2 Gong, Xue Directly writing flexible temperature sensor with graphene nanoribbons for disposable healthcare devices / Xue Gong, Long Zhang, Yinan Huang, Shuguang Wang, Gebo Pan, Liqiang Li // RSC Adv. – 2020. – №10. – P. 22222-22229.

3 Сергеев, В. А. Гибкий датчик влажности и температуры на основе пленочных структур полимерных нанокомпозитов с углеродными нанотрубками / В. А. Сергеев, С. В. Васин, М. С. Ефимов // РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии. – 2023. – Т. 15, №1. – С. 13-20.

4 Kartashova, A. M. Laser-stimulated tin-induced crystallization of silicon on flexible nonwoven substrates / A. M. Kartashova, A. A. Serdobintsev, L. D. Volkovoynova // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2024. – V. 17, № 3.1. – P. 261-265.

5 Карташова, А. М. Сравнение верхних поглощающих слоев из алюминия и олова при лазер-стимулированной металл индуцированной кристаллизации кремния / А. М. Карташова, Л. Д. Волковойнова // Перспективные материалы и высокоэффективные процессы обработки: сб. материалов III Всерос.

молодежной конф. Саратов, 22-23 мая 2024 г. / Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2024. – С. 108-111.

6 Сердобинцев, А. А. 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 // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65, №12. – С. 2132-2134.

7 Сердобинцев, А. А. 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 // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94, №3. – С. 497-506.

8 Шерстобитова, А. С. Датчики физических величин / А. С. Шерстобитова. – СПб : Университет ИТМО, 2017. – 57 с.