

**Клунникова Юлия Владимировна**

E-mail: jklunnikova@rambler.ru.

Кафедра конструирования электронных средств; аспирант.

**Malyukov Serguei Pavlovich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: malyukov@fep.tsure.ru.

44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371603.

The Department of Electronic Apparatuses Design; the Department Head; Dr. of Eng. Sc., Professor.

**Klunnikova Yulia Vladimirovna**

E-mail: jklunnikova@rambler.ru.

The Department of Electronic Apparatuses Design; Post-graduate Student.

УДК 621.382.81

**С.П. Авдеев, Е.В. Луговой, П.В. Серба**

### **О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ $Al_2O_3$**

*Рассмотрены вопросы синтеза тонких монокристаллических пленок золь-гель технологией с рекристаллизацией электронным лучом. Пленкообразующей основой выбран изопропилат алюминия, который позволяет получить высокочистый ксерогель. Это неоднородное состояние пленки является исходным материалом для рекристаллизации электронным лучом в монокристаллическую пленку  $Al_2O_3$ . Показано, что при электронно-лучевой обработке при низкой предварительной температуре подогрева образца, могут формироваться островковые монокристаллические пленки  $Al_2O_3$ . Приведены результаты экспериментальных исследований и предложен механизм формирования полученных пленок.*

*Золь-гель технология;  $Al_2O_3$ ; электронно-лучевая обработка.*

**S.P. Avdeev, E.V. Lugovoy, P.V. Serba**

### **ABOUT THE INFLUENCE OF ELECTRON-BEAM PROCESSING ON THE SURFACE OF DIELECTRIC FILMS ON THE BASIS OF $Al_2O_3$**

*In the work questions of synthesis thin monolith films by sol-gel technology with electron beam recrystallization is considered. Aluminiumisopropoxide was selected as a film-forming basis, which allows gaining high clean xerogel. This nonuniform state of a film is a starting substance for recrystallizing by electron beam in the monolithic film  $Al_2O_3$ . It is demonstrated that at electron-beam processing at low preheating temperature of sample, insular monolithic films  $Al_2O_3$  may be formed. The results of experimental researches are given and the mechanism of obtained films formation is offered.*

*Sol-gel technology; alumina ( $Al_2O_3$ ); electron-beam processing.*

В последние несколько лет пленки оксида алюминия широко используются в микроэлектронных приборах, в качестве подзатворного диэлектрика, оптоэлектронике, датчиках, в качестве просветляющего покрытия и пассивации поверхности солнечных батарей. Пленки оксида алюминия проявляют термодинамическую устойчивость при высоких температурах, ширина запрещенной зоны и диэлектрическая проницаемость выше, чем у  $SiO_2$ , хорошая диэлектрическая прочность, химическая и радиационная устойчивость, низкая плотность поверхностных состояний.

Обзор литературы по методам синтеза показал, что пленки на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  могут быть синтезированы различными методами: химическим осаждением из паровой фазы [1], химическим осаждением из паровой фазы методом разложения металлоорганических соединений [2], послойным атомным осаждением [3, 4], импульсным лазерным осаждением [5], золь-гель технологией [6, 7].

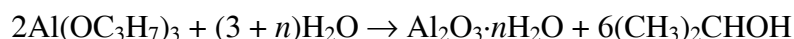
Золь-гель технология по сравнению с другими более дорогими технологиями синтеза отличается высокой чистотой применяемых материалов, процесс не требует применения высокого вакуума, низкий по стоимости и легкоконтролируемый, процесс, с помощью которого возможно получение однородных диэлектрических пленок.

В технологии микро- и нанoeлектроники широко применяются тепловые методы формирования пленок [8], в том числе и пленок оксида алюминия. Наиболее перспективным методом формирования является электронно-лучевая обработка (ЭЛО) как наиболее современный и изученный процесс. Одним из нежелательных факторов, ограничивающих электронно-лучевое формирование, являются термонапряжения, которые могут приводить к деформации и растрескиванию образца в момент облучения или к отслаиванию обработанного слоя через некоторое время. Развитие ЭЛО как метода обработки пленок требует физического обоснования и оптимизации режимов, при которых термонапряжения в диэлектрических пленках на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были минимизированы.

Целью данной работы является выявление причин, вызывающих разрушение пленки, и выработка рекомендаций по режимам ЭЛО, при которых возможно сведение к минимуму возникающих термонапряжений.

Электронно-лучевое формирование проводилось на пленках, синтезированных на кремниевые (Si) подложки по золь-гель технологии. Обзор литературы по рецептам приготовления гелей для синтеза диэлектрических пленок на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показал, что применение в качестве пленкообразующего материала изопропилата алюминия ( $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ) с точки зрения технологической целесообразности более благоприятно вследствие его высокой чистоты (99,999 %) и нейтральности для окружающей среды.

Гель готовился по рецепту, предложенному авторами статьи [7]: 22 г изопропилата алюминия растворялось в 99 мл раствора кипящей дистиллированной воды и 0,22 мл концентрированной азотной кислоты при постоянном перемешивании. Реакция гидролиза протекала следующим образом:



Далее при постоянном перемешивании почти половина воды испаряется и добавляется еще 0,88 мл азотной кислоты с целью очистки раствора и увеличения концентрации алюминия в полученном геле. После остывания получается прозрачный гель. Полученный гель затем разбавляют требуемым количеством воды для получения финишного раствора и контроля вязкости. Гель наносился на кремниевые подложки методом центрифугирования.

После нанесения геля образцы были высушены при различных температурах и разном времени (табл. 1).

Таблица 1

Режимы сушки образцов

№	Температура, °C	Длительность, мин
1	30	180
2	80	40
3	90	40
4	100	60

Процесс сушки необходим для получения пленки ксерогеля и удаления остаточного растворителя. Далее проводилось электронно-лучевое формирование в специализированной вакуумной установке. Откачка выполнялась вакуумными насосами 2НВР-5Д и Н-250 до вакуума не хуже  $10^{-2}$  Па. Электронно-лучевая обработка проводилась на установке с электронной пушкой, формирующей ленточный электронный луч. Режимы ЭЛО приведены в табл. 2.

Таблица 2

Режимы электронно-лучевого формирования

№	I, мА	U, В	v, см/с	T, °С	W, кВт/см <sup>2</sup>
1	100	3500	2	660	1,0
2	120	3500	5	700	1,3
3	160	3500	7	800	1,7
4	200	3500	9	900	2,1

Подложки кремния были очищены по следующей процедуре:

- а) чистка в КАРО и травление в  $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=10:1$ ;
- б) промывка в дистиллированной воде.

На сформированных электронным лучом пленках  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были обнаружены различного вида сформированные структуры. Фотографии сформированных электронным лучом поверхностей пленок, полученные с помощью оптического микроскопа и СЗМ Ntegra Vita, представлены на рис. 1. Физические процессы и явления, приводящие к появлению данных структур, требуют глубокого и детального анализа.



Рис. 1. Состояние пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на кремниевой подложке после ЭЛО

Мы считаем, что дефекты в поверхностном слое пленки вызваны генерацией термонапряжений под электронным лучом. Ранее авторы статьи [9] проводили анализ процесса разрушения образца после ЭЛО. Было показано, что процесс разрушения является кинетическим с характерным периодом, длительность которого зависит от действующих в стекле напряжений и температуры образца. Опираясь на кинетическую теорию прочности (КТП) твердых тел, ими показано, что разрушение поверхностного слоя образца происходит из-за обрывов химических связей, когда время действия растягивающих напряжений достаточно для накопления предельной концентрации обрывов.

Таким образом, если рассматривать процесс разрушения пленки с точки зрения кинетической теории прочности, можно предполагать, что при ЭЛО диэлектрических пленок на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  по причине высокого перепада температуры между фоновой температурой подогрева и температурой под лучом (около  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит разрыв и накопление оборванных химических связей. При

достижении их критической концентрации как непосредственно под электронным лучом, так и после ЭЛО по истечении некоторого времени, происходит разрушение поверхности пленки в виде сегментного дробления ее на отдельные квазиустойчивые области.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ruppi S., Larsson A.* Chemical vapour deposition of  $k\text{-Al}_2\text{O}_3$  // *Thin Solid Films.* – 2001. – № 388. – P. 50-61.
2. *Siddhartha K. Pradhan, Philip J. Reucroft, Yeonkyu Ko* Crystallinity of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  films deposited by metalorganic chemical vapor deposition // *Surface and Coatings Technology.* – 2004. – № 176. – P. 382-384.
3. *Nobuyuki Kawakami, Yoshihiro Yokota, Takeshi Tachibana, Kazushi Hayashi, Koji Kobashi* Atomic layer deposition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films on diamond // *Diamond & Related Materials.* – 2005. – № 14. – P. 2015-2018.
4. *Yadong Zhang, Jacob A. Bertrand, Ronggui Yang, Steven M. George, Y.C. Lee.* Electroplating to visualize defects in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films grown using atomic layer deposition // *Thin Solid Films.* – 2009. – № 517. – P. 3269-3272.
5. *Gottmann J., Kreutz E.W.* Pulse laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coating // *Surface and Coating Technology.* – 1999. – № 116-119. – P. 1189-1194.
6. *Chengbin Jing, Xiujian Zhao, Yongheng Zhang* Sol – gel fabrication of compact, crack-free alumina film // *Materials Research Bulletin.* – 2007. – № 42. – P. 600-608.
7. *Masalski J., Gluszek J., Zabrzanski J., Nitsch K., Gluszek P.* Improvement in corrosion resistance of the 316l stainless steel by means of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited by the sol-gel method // *Thin Solid Films.* – 1999. – № 349. – P. 186-190.
8. *Авдеев С.П., Милешко Л.П., Музыкаев П.Г., Чередниченко Д.И.* Перспективы применения электронно-лучевой обработки для модификации золь-гельных пленок легированного диоксида кремния // *Физика и химия обработки материалов.* – 1998. – № 2. – С. 77-83.
9. *Кравченко А.А., Лохов Ю.Д., Чередниченко Д.И.* О формировании предельно гладких поверхностей стекол // *Физика и Химия стекла.* – 1990. – № 6. – С. 923-927.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н. Е.А. Рындин

**Авдеев Сергей Петрович**

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: avdeev@tsure.ru.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; к.т.н.; доцент.

**Луговой Евгений Владимирович**

E-mail: euglugovoy@yandex.ru.

Тел.: +79604695926; 88634371940.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирант.

**Серба Павел Викторович**

E-mail: serba@tsure.ru.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; д.ф.-м.н.; профессор.

**Avdeev Sergey Petrovich**

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: avdeev@tsure.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

**Lugovoy Evgeny Vladimirovich**

E-mail: euglugovoy@yandex.ru.

Phone: +79604695926; +78634371940.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

**Serba Pavel Victorovich**

Phone: +78634371611.

E-mail: serba@tsure.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Professor; Dr. of Phis.-Math. Sc.; Professor.

УДК 621.383+539.21

**С.П. Малюков, А.В. Саенко**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА ПОГЛОЩЕНИЯ КРАСИТЕЛЯ ЭОЗИНА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ НА ОСНОВЕ $TiO_2$**

*Исследован спектр поглощения органического красителя эозина с помощью спектрофотометра для применения в качестве сенситизатора в фотоэлектрохимических солнечных элементах на основе  $TiO_2$ . Определён диапазон эффективного поглощения солнечного излучения данным красителем. В системе Matlab проведено моделирование структуры сенситизированной эозином плёнки  $TiO_2$ , соответствующей эффективному поглощению интенсивности солнечного излучения, на основе полученных коэффициентов поглощения эозина.*

*Краситель эозин; поглощение солнечного излучения; наноструктурная плёнка  $TiO_2$ .*

**S.P. Malyukov, A.V. Saenko**

### **RESEARCH THE ABSORPTION SPECTRUM OF EOSIN DYE FOR APPLICATION IN SOLAR CELLS BASED ON $TiO_2$**

*The absorption spectra of organic eosin dye with the help of spectrophotometer for use as a sensitizer in photoelectrochemical solar cells based on  $TiO_2$  is investigated. The range of effective absorption of solar radiation the given dye is defined. In the system of Matlab to simulate the structure of the eosin sensitized  $TiO_2$  film, consistent with the effective absorption of solar radiation intensity, on the basis of the absorption coefficients of eosin.*

*Eosin dye; solar radiation absorption; nanostructured  $TiO_2$  film.*

В последнее время большие усилия направлены на разработку и исследование фотоэлектрохимических сенситизированных красителем солнечных элементов (СКСЭ), которые способны непосредственно преобразовывать солнечное излучение в электричество и представляют собой техническую и экономическую альтернативу традиционным солнечным элементам на основе р-п-перехода. Основу СКСЭ составляет поглощающий солнечное излучение фотоэлектрод из нанопористого диоксида титана ( $TiO_2$ ), покрытого монослоем органического красителя. Преимуществами использования  $TiO_2$  являются его высокая химическая стабильность в растворе электролита, низкая стоимость и отсутствие токсичности. Однако  $TiO_2$  может эффективно поглощать только ультрафиолетовую область, которая составляет менее 4 % солнечного спектра. Для расширения светочувствительности  $TiO_2$  используется адсорбция на его поверхности молекул красителя, способных поглощать видимую область спектра (спектральная сенситизация), что способствует значительному улучшению фотоэлектрических характеристик солнечного элемента [1–3].