

05.4; 12

© 1993

## АНОДНЫЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ИТТРИЕМ, ДЛЯ БУФЕРНЫХ СЛОЕВ НА КРЕМНИИ

Л.М. Лыньков, Ю.К. Карелин,  
Е.Н. Цейгер

Формирование купратных сверхпроводников, подобных  $YBaCuO$ , на кремниевой подложке вызывает проблемы, связанные с высокой подвижностью кремния и меди при высоких температурах используемых технологических процессов. При этом присутствие кремния в ВТСП приводит к деградации сверхпроводящих свойств, а диффузия меди в кремний изменяет его полупроводниковые свойства.

Предотвратить взаимодиффузию позволит введение промежуточного буферного слоя. Из широкого диапазона исследуемых материалов наилучшие результаты получены на буферных слоях диоксида циркония, стабилизированного иттрием ( $YSZ$ ) [1]. Основным методом получения таких слоев является распыление мишени в вакууме, содержащей оксиды циркония и иттрия в соотношении  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1}$  [2].

Цель настоящей работы – исследование структурных и буферных свойств пленок диоксида циркония, стабилизированного иттрием, полученных электрохимическим окислением тонкой (100 нм) металлической пленки циркония с 10% содержанием иттрия, равномерно распределенного по объему.

Подложкой служили пластины монокристаллического кремния КЭФ-4.5 ориентации (100). Методика обработки исходных пластин кремния и электрохимического окисления описаны в [3]. Нанесение пленки циркония с иттрием проводилось на установке электронно-лучевого испарения из двух источников при температуре подложки  $200 \pm 10^\circ C$ , скорости осаждения циркония  $1.2 \pm 0.1$  нм.с<sup>-1</sup> и остаточном давлении газа 8–10 Па. Термическое окисление пленки циркония на кремнии проводилось при температурах 550 и 800 °C на воздухе в течение 15 мин с последующим быстрым охлаждением образцов до комнатной температуры.

Для изучения фазового состава оксидных пленок циркония использовали рентгеноструктурный метод анализа; съемку дифрактограмм проводили на аппарате Дрон 3.0 в монохроматизированном  $Co-K\alpha$ -излучении. Образцы для съемки устанавливали в одном и том же положении относительно базового среза пластин монокристаллического кремния, на которых формировались оксидные пленки, что обеспечивало съемку при одинаковом угле между кристаллографическими плоскостями подложки, падающим и отраженным рентгеновскими пучками. С целью определения фазового со-

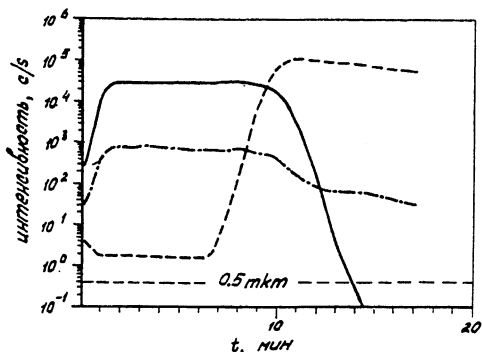
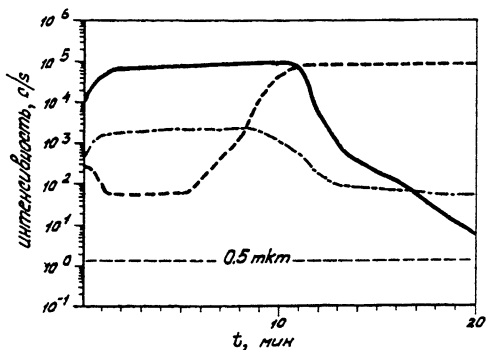
става и распределения текстуры оксидных пленок по их толщине использован метод „скользящего пучка” [4], основанный на регистрации отраженного рентгеновского излучения при угловом сканировании детектора и фиксированных значениях угла падения луча. При изменениях от 10 до 20 град изменяется толщина информативных слоев от поверхностных до глубинных, и при угле  $\beta$ , где  $\beta$  – угол дифракции, фиксируется фазовый состав пленки по всей ее толщине, включая слои, прилегающие к подложке.

Анализ дифрактограмм, полученных с оксидных пленок (см. таблицу), показал, что структура пленок представлена диоксидом циркония преимущественно кубической модификации. Для пленок, полученных анодированием, с увеличением их толщины (соответственно напряжения формовки) содержание кубического  $ZrO_2$  увеличивается (соотношение „к”, равное  $J_k/J_m$ , растет), причем это увеличение значительно при повышении температуры отжига до 800°C. Для термических пленок содержание кубической фазы меньше и не растет с повышением температуры окисления от 500 до 800°C.

Интересно провести сравнение результатов исследований фазового состава и текстурированности пленок диоксида циркония в настоящей работе с результатами, полученными на образцах, не содержащих иттрия [3]. Содержание кубической модификации повышается с увеличением толщины пленок (ростом напряжения формовки) и с повышением температуры отжига в отличие от образцов без иттрия, где доля кубической модификации уменьшалась с повышением температуры. Ранее предполагалось, что в образцах без добавки иттрия с повышением температуры удалялись остатки электролита, играющие стабилизирующую роль, в результате чего происходило увеличение доли моноклинного диоксида. В настоящей работе преобладает механизм стабилизации за счет добавки иттрия, причем его влияние настолько сильно и устойчиво с ростом тем-

Изменение степени текстурированности в зависимости от режимов формования и температуры отжига

№	Напряжение формовки $U$ , В	Толщина окисла, нм	Температура отжига, °С	$J_k$  $J_m$	Степень текстурированности, %			
					Угол дифракции, град			
					$\beta$	20	15	10
1	40	80	500	14.3	81.8	76.9	87.9	94.1
2	80	160	500	16.7	91.5	91.2	81.4	96.0
3	120	240	500	22.3	87.0	86.7	80.1	56.3
4	Термический окисел	250	500	12.3	86.1	81.7	81.9	62.1
5	40	80	800	16.2	80.3	74.5	88.7	94.2
6	80	160	800	17.9	91.6	91.1	77.7	32.2
7	120	240	800	27.5	93.4	84.9	77.6	20.9
8	Термический окисел	250	800	12.9	79.8	69.9	76.2	60.7



ВИМС распределение кремния, циркония и кислорода по толщине пленок диоксида циркония. Сплошная линия -  $Zr$ , штриховая -  $Si$ , штрихпунктирная -  $O$ , а - термическая пленка, б - анодная пленка.

пературы, что подавляет предположенный ранее механизм временной стабилизации остатками электролита, приводя к увеличению доли кубической фазы.

Степень текстурированности пленок  $ZrO_2$  определяли для кубической модификации по соотношению линий (111) и (200) [5]. В слоях, прилегающих к подложке, все оксидные пленки независимо от способа получения показали высокую степень текстурированности в направлении (111) от 80 до 93%. При увеличении толщины с удалением от подложки степень текстурированности снижается, у термических пленок это снижение наиболее выражено. Оптимальное соотношение кубической модификации в  $YSZ$  и степени текстурированности наблюдается у пленок толщиной порядка 80–160 нм.

Буферные свойства оценивались по распределению кремния, циркония и кислорода по толщине пленок диоксида циркония, снятом на вторично-ионном масс-спектрометре CAMECA IMS4F. На рисунке, а и б, приведены эти распределения соответственно для пленок термического и анодного оксидов после термического отжига

в течение 30 мин при температуре  $800^{\circ}\text{C}$ . Из рисунка видно, что количество кремния, проникшего через пленку диоксида, ничтожно мало у анодных пленок и на полтора порядка меньше, чем у термических.

Таким образом, можно сделать вывод, что пленки  $\text{YSZ}$ , полученные методом электрохимического анодирования, могут быть использованы в качестве буферных слоев ВТСП структур.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] O s k e n f u s s G., B a n d e n b a c h e r F., P r u s s e i t - E l f f r o t h W., H i r a t a K., B e r b e r i c h P., K i n d e r H. // Physica C. 1991. V. 180. P. 30-33.
- [2] F o r k D.K., F e n n e r D.B., B a r t o n R.W., P h i l l i p s J u l i a M., C o n n e l G.A.N., B o y c e J.B., G e b a l l e T.H. // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 57. P. 1161-1163.
- [3] Л ы н ь к о в Л.М., К а р е л и н Ю.К., Ц е й г е р Е.Н. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 16. С. 40-45.
- [4] Г о р е л и к С.С., Р а с т о р г у е в Л.И., С к и с о в Ю.А., Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия. 1970. С. 266.
- [5] А л ф е е в В.Н., Г л ы б и н В.П., З а х а р о в В.И., Л ы н ь к о в Л.М., П р и щ е п а С.Л., С о л о в ь е в В.В., Ц е й г е р Е.Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. В. 4. С. 19-23.

Минский  
радиотехнический институт

Поступило в Редакцию  
17 декабря 1992 г.  
В окончательной редакции  
21 апреля 1993 г.