

БУФЕРНЫЕ СЛОИ КУБИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ

В.Н. А л ф е е в, В.П. Г л ы б и н,
В.И. З а х а р о в, Л.М. Л ы н ь к о в,
С.Л. П р и ш е п а, В.В. С о л о в ь е в,
Е.Н. Ц е й г е р

В связи с нарастающим интересом к применению пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) актуальной задачей является использование для их осаждения обычных полупроводниковых подложек (Si , $GaAs$). Из-за большого коэффициента термодиффузии Si в пленку ВТСП необходимо снижать температуру ее синтеза [1]. Альтернативный путь — использование буферных слоев на поверхности полупроводниковых подложек. В связи с этим высокотекстурированные поликристаллические тонкие пленки диоксида циркония (ZrO_2) представляют большой интерес в качестве основы для нанесения ВТСП. В настоящее время для этих целей в основном применяются монокристаллические подложки ZrO_2 со стабилизирующими добавками Y_2O_3 (YSZ) [2], получаемые кристаллизацией из расплава. Вместе с тем ведутся работы, направленные на получение ориентированных слоев ZrO_2 кубической модификации на поверхности обычных кремниевых подложек [3]. Процесс термодиффузии в этом случае затруднен из-за наличия буферного слоя диоксида циркония, растворимость которого в материалах ВТСП при высоких температурах намного ниже, чем у кремния [4]. Диоксид циркония лучше, чем MgO и BaF_2 , согласуется с редкоземельными керамическими материалами по коэффициенту термического расширения и лучше, чем BaF_2 и на уровне MgO — по постоянной решетки [5]. Значение диэлектрической постоянной у него намного ниже, чем у $SrTiD_3$.

В данном сообщении приводятся результаты исследования морфологии и структуры тонких пленок ZrO_2 с различными стабилизирующими добавками (Y_2O_3 , CaO , MgO), синтезированных методом термического окисления спиртовых растворов цирконийорганических композиций. Изучено изменение кристаллической решетки, степени текстурированности тонких пленок диоксида циркония в зависимости от состава и концентрации стабилизатора кубической модификации, режимов обработки.

Спиртовые растворы цирконийорганических композиций наносились центрифугированием на кремниевые подложки при скорости вращения центрифуги 2.5 тыс. об/мин. Формировались одно-, двух- и трехслойные покрытия ZrO_2 . При этом толщина одного слоя не превышала 0.1 мкм. Окисление проводилось в диффузионной печи как на воздухе, так и в атмосфере кислорода. Съемку дифракто-

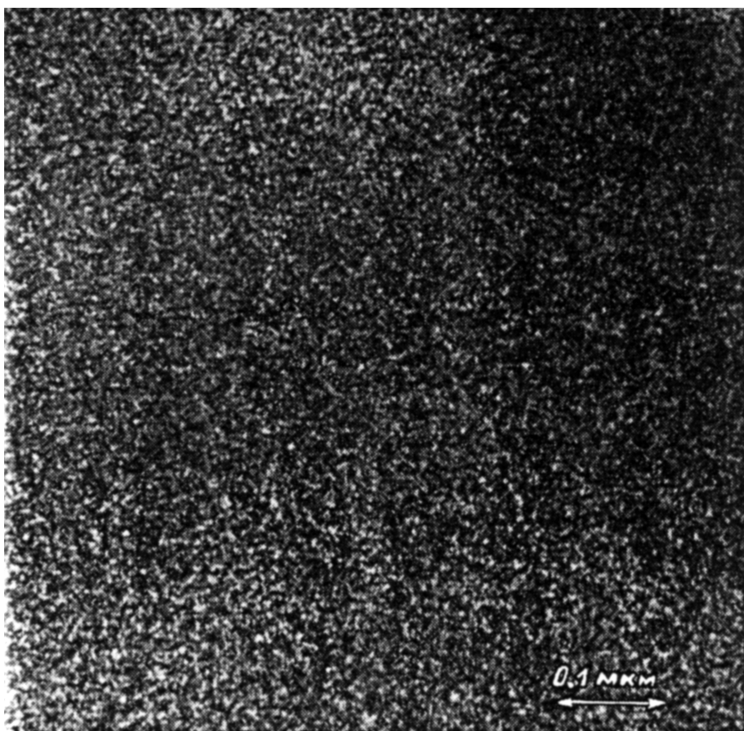


Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки YSZ.

грамм проводили на рентгеновском аппарате ДРОН-2.0 в монохроматизированном $Co - K_{\alpha}$ излучении в диапазоне углов отражения $\theta = 12.5^{\circ} \dots 75^{\circ}$. Облучаемую поверхность образцов при съемке устанавливали в положение „нормально“ относительно направления среза кремниевой пластины.

Степень текстурированности определяли из соотношения [6]

$$P = \frac{\frac{1}{1 + \frac{J_{h_1 k_1 l_1}}{J_{111}}} \times \frac{1}{1 + \frac{J^*_{h_1 k_1 l_1}}{J^*_{111}}}}{1 - \frac{1}{1 - \frac{J^*_{h_1 k_1 l_1}}{J^*_{111}}}},$$

где J и J^* - интегральные интенсивности дифракционных линий для определенных плоскостей с индексами (111), (200) или (220) текстурированного и изотропного образцов соответственно.

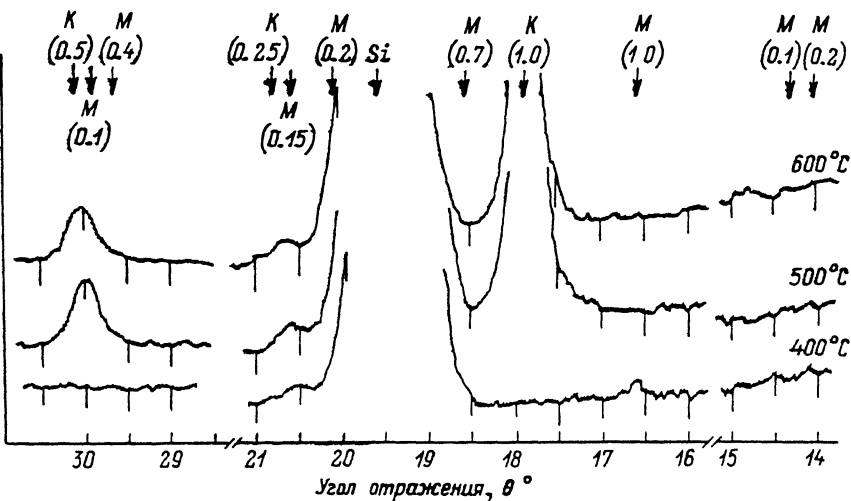


Рис. 2. Дифрактограмма образцов YSZ , синтезированных при разных температурах.

Получены сплошные пленки ZrO_2 . Микрофотография поверхности приведены на рис. 1.

Анализ дифрактограмм, характеризующих фазовый состав исследуемых оксидных пленок, расчет степени их текстурированности и параметров кристаллической решетки показал, что формирующийся диоксид циркония представляет собой кубическую модификацию с текстурой (111). На рис. 2 приведены участки дифрактограмм пленок YSZ , отожженных при разных температурах. В скобках приведены относительные интенсивности линий по стандартной структуре картотеки *ASTM*. Линии, отвечающие структуре диоксида циркония кубической модификации, обозначены индексом *K*, моноклинной — *M*.

Введение стабилизаторов кубической модификации диоксида циркония в виде солей магния, кальция или иттрия изменяет механизм образования оксидных пленок в процессе термического окисления. Установлено, что степень текстурированности пленок при введении Y^{+3} выше, чем при использовании Ca^{+2} и Mg^{+2} (табл. 1).

Изменение параметра кристаллической решетки диоксида циркония может свидетельствовать о степени насыщенности его кислородом в процессе термического окисления или о возникающих при этом напряжениях. Для однослойных оксидных пленок изменение длительности или состава среды окисления в большей степени сказывается на их насыщенности кислородом — чем больше параметр кристаллической решетки, тем выше содержание кислорода в оксиде. Для многослойных пленок такие изменения могут быть вызваны возникающими микронапряжениями в системе подложка-оксидная пленка. Так, окисление в кислороде в течение 15 минут вызывает более активное насыщение оксидных пленок кислородом, чем

Т а б л и ц а 1

Изменение степени текстурированности пленок диоксида циркония в зависимости от состава и концентрации стабилизатора кубической модификации

№	Тип модификатора	Концентрация модификатора, мольных %	Степень текстурированности, %
1	Ca^{+2}	10	45.5
2	Mg^{+2}	20	70.5
3	Ca^{+2}	20	69.3
4	Y^{+3}	15	92.7

Режим окисления: 500 °С, 15 мин. на воздухе.

Т а б л и ц а 2

Изменение постоянной кристаллической решетки пленок Y_2Zr в зависимости от среды и длительности окисления

№	Режим термического окисления			Постоянная кристаллической решетки, Å	Степень текстурированности, %
	количество слоев	длительность, мин	среда окисления		
1	1	15	воздух	5.061	92.9
2	2	15x2	воздух	5.086	91.7
3	3	15x3	воздух	5.094	90.3
4	1	30	воздух	5.063	93.3
5	1	60	воздух	5.076	94.3
6	1	15	кислород	5.079	96.6

Температура окисления 500 °С.

окисление на воздухе в течение 60 минут (образцы 1, 4-6, табл. 2). Значительное увеличение параметров кристаллической решетки в двух- и трехслойных пленках, для которых суммарное время окисления составило 30 и 45 минут соответственно, свидетельствует о значительных микронапряжениях, возникающих в них в процессе синтеза.

Незначительные изменения степени текстурированности диоксида циркония в зависимости от длительности и состава среды для однослойных образцов обусловлены равноценным структурным воздействием кремниевой подложки на оксидные пленки. Этот факт может

служить дополнительным свидетельством того, что увеличение параметров кристаллической решетки диоксида циркония для этих образцов обусловлено насыщением кислородом.

Последовательное наращивание двух или трех слоев диоксида циркония не приводит к существенному изменению текстуры пленок, тогда как значительное увеличение параметров кристаллической решетки может быть связано с возникновением икронапряжений, которые тем выше, чем толще многослойная пленка.

Таким образом, показано: а) синтез ориентированных тонких пленок ZrO_2 из спиртовых растворов цирконийорганических композиций возможен; б) стабилизирующая добавка Y^{+3} способствует формированию кубической модификации диоксида циркония с наибольшей степенью текстурированности пленок YSZ ($>95\%$).

Полученные пленки YSZ являются стабильными во времени, устойчивы к высоким (до $1000^\circ C$) температурам и могут применяться в качестве буферных слоев при осаждении пленок ВТСП на кремниевые подложки.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Андреев В.Н., Баранов И.М., Дмитриев В.А., Суворов А.В., Челноков В.Е., Чудновский Ф.А., Шер Э.М., Шумилов А.В., Янута А.Н. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 19. С. 1779-1781.
- [2] Chen I.M., Zheng Y., Chen C.L., Ran C.X., Yang J. Xil L.M. // Appl. Phys. 1989. V. A 48. P. 277-281.
- [3] Compero A., Turner L.G., Hall E.L., Burrel M.C. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 52. N 24. P. 2068-2070.
- [4] Harada K., Fujimori N., Yazu S. // Jap. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 8. P. L1524-L1526.
- [5] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия. 1978. 807 с.
- [6] Тофпинец Р.Л., Соколов Ю.В., Васильева Л.А. // Вестник АН БССР. 1981. № 2. С. 35-38.

Минский радиотехнический институт

Поступило в Редакцию
8 июня 1989 г.
В окончательной редакции
10 января 1990 г.