

УДК 621.357.8; 537.312.12

© 1991

## СТРУКТУРА, ТЕКСТУРА И СТАРЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК $ZrO_2$

Л. М. Лыньков, С. Л. Прищепя, В. В. Соловьев, Е. Н. Цейгер

На основе исследования тонких пленок диоксида циркония методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии проанализированы их свойства в зависимости от условий приготовления, наличия стабилизирующих добавок  $Y_2O_3$  и времени хранения. Подробно изучено распределение по толщине фазового состава пленок. Установлено, что степень текстурированности и ее распределение по глубине существенно зависят от наличия стабилизатора. Результаты объясняются влиянием атомов иттрия. Их присутствие вызывает механические напряжения, приводящие к пластической деформации пленок и направленной ориентации зерен на стадии их кристаллизации.

Решение ряда прикладных и фундаментальных физических проблем сверхпроводниковой микроэлектроники невозможно без использования полупроводниковых подложек. Создание новых криоэлектронных устройств, сочетающих кремниевые и сверхпроводниковые активные элементы, требует наряду со снижением температуры синтеза пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) использования тонких барьерных слоев, препятствующих растрескиванию пленок и взаимной диффузии на границе подложка—пленка.

Возросший в последнее время интерес к тонким пленкам диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) обусловлен именно возможностью их применения в качестве барьера между кремниевой подложкой и пленкой ВТСП. На структурах  $ZrO_2/Si$  получены поликристаллические пленки редкоземельных металлооксидных сверхпроводников высокого качества с  $T_c(R=0) > 80$  К. Барьерные слои  $ZrO_2$  успешно формируются золь-гель методом [1], магнетронным [2], ионно-лучевым [3], катодным распылением [4], электронно-лучевым испарением [5]. При этом температура синтеза, как правило, выше 700 °С. В [6] получены эпитаксиальные пленки  $YBa_2Cu_3O$  на эпитаксиальных структурах  $ZrO_2/Si(100)$  с  $T_c(R=0) = 84$  К.

При этом большинство авторов изучают свойства сверхпроводящих пленок, а также характер взаимодействия последних с буферным слоем. Целью данной работы является исследование методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии свойств тонких пленок диоксида циркония в зависимости от наличия стабилизирующих добавок, условий получения и времени хранения.

### 1. Эксперимент

Пленки  $ZrO_2$  получали методом термического окисления спиртового раствора тетрахлорида циркония  $ZrCl_4$ . При этом использовали свойство алкоголята циркония образовывать при нанесении его растворов на подложку (после удаления растворителя) прочные сплошные пленки [7]. В качестве подложек использовали пластины кремния ориентации (100) и (111).

Нанесение спиртового раствора  $ZrCl_4$  проводили методом центрифугирования. Температура обработки варьировалась от 500 до 1000 °С,

время выдержки при максимальной температуре 10—15 мин. Введение катиона-стабилизатора кубической модификации осуществлялось в виде концентрированного спиртового раствора солей иттрия.

Отметим, что разработанный метод приготовления пленок диоксида циркония отличается простотой, воспроизводимостью, не требует дорогостоящего оборудования. Получаются сплошные пленки кубической модификации, устойчивые к длительному хранению в различных средах.

При проведении качественного фазового анализа с целью идентификации фаз съемку дифрактограмм проводили на рентгеновском аппарате ДРОН-3.0 в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении, позволяющем получать достаточно полную информацию о наличии малого количества фаз. Образцы для съемки дифрактограмм устанавливали в одном и том же положении относительно базового среза пластин кремния, что обеспечивало съемку при одинаковом угле между кристаллографическими плоскостями подложки, падающим и отраженным рентгеновским пучками.

Степень текстурированности  $N$  пленок  $\text{ZrO}_2$  определяли из отношения интегральных интенсивностей линий  $J_{111}/J_{200}$  либо  $J_{111}/J_{220}$  (в зависимости от их наличия на дифрактограмме) для исследуемых образцов и эталонного — отожженного порошка диоксида циркония. Степень текстурированности материала в таком случае выражается в относительных единицах. При отсутствии текстуры  $N=1$ . При  $N > 1$  в исследуемых образцах преобладает текстура (111). Чем больше  $N$ , тем выше степень текстурированности пленок. В этом случае дифрактограммы снимали в монохроматизированном  $\text{CoK}_\alpha$ -излучении, что позволило в большей степени разделить линии выявляемых фаз, повысить точность определения их интегральных интенсивностей.

Определялись также фазовый состав и распределение текстуры по толщине пленок. Для этого использовался метод «скользящего пучка» [8], основанный на регистрации отраженного рентгеновского излучения при угловом сканировании детектора и фиксированных значениях угла падения луча  $\alpha$ . При изменении  $\alpha$  в диапазоне от 3 до 20° изменяется толщина информативного слоя, т. е. слоя, отражающего 90 % падающего рентгеновского излучения.

В работе исследовались пленки  $\text{ZrO}_2$  без и со стабилизирующими добавками  $\text{Y}_2\text{O}_3$  толщиной от 50 до 200 нм.

Исследование поверхности пленок проводили на сканирующем электронном микроскопе при увеличении от 10 до 100 тыс.

## 2. Результаты и их обсуждение

Установлено, что фазовый состав пленок  $\text{ZrO}_2$  изменяется и существенно зависит от толщины и наличия модификатора.

Так, для пленки без модификатора толщиной 50 нм (рис. 1, а) в поверхностных слоях (при  $\alpha=3\div 5^\circ$ ) помимо кубической модификации присутствует диоксид моноклинной структуры. Его содержание в поверхностных слоях вначале, при переходе от  $\alpha=3^\circ$  к  $\alpha=5^\circ$ , возрастает, что проявляется в увеличении интегральной интенсивности линий  $\text{ZrO}_2$  моноклинного (211 и 211) относительно  $\text{ZrO}_2$  кубического (111). В более глубоких слоях, включая слой, прилегающие к подложке ( $\alpha=15\div 20^\circ$ ), зафиксирован лишь диоксид циркония кубической структуры. При угле  $\alpha=\alpha_3$  ( $\alpha_3$  — угол дифракции) фиксируется фазовый состав пленки по всей ее толщине, включая слой, прилегающие к подложке. Отсутствие дифракционных максимумов моноклинной структуры свидетельствует о малом количестве этой фазы в общем объеме пленки.

Для пленки  $\text{ZrO}_2$  такой же толщины (50 нм) введение окиси иттрия в качестве модификатора (рис. 1, б) способствует формированию диоксида циркония кубической структуры по всей глубине пленки.

Начиная с толщины более 100 нм независимо от наличия модификатора в поверхностных слоях формируются две структурные формы диоксида —

кубическая и моноклинная. При этом в слоях, прилегающих к подложке, формируется диоксид циркония только кубической модификации, что,

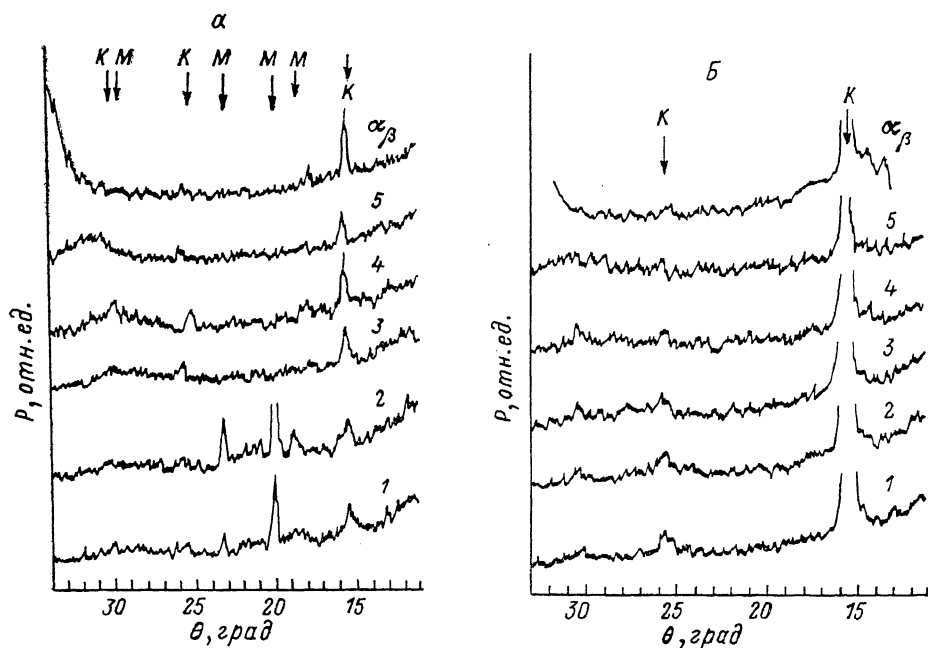


Рис. 1. Дифрактограммы ( $\text{CuK}\alpha$ ) пленок  $\text{ZrO}_2$  толщиной 50 нм, снятые при разных углах падения рентгеновского излучения.

$\alpha$ , град: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20. К — линии кубической, М — линии моноклинной модификации. а — образец 4—3, без модификатора; б — образец 9—13, модификатор 0.15 М  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

по-видимому, объясняется существенным структурным воздействием подложки на формирование кристаллической решетки в пленке  $\text{ZrO}_2$ .

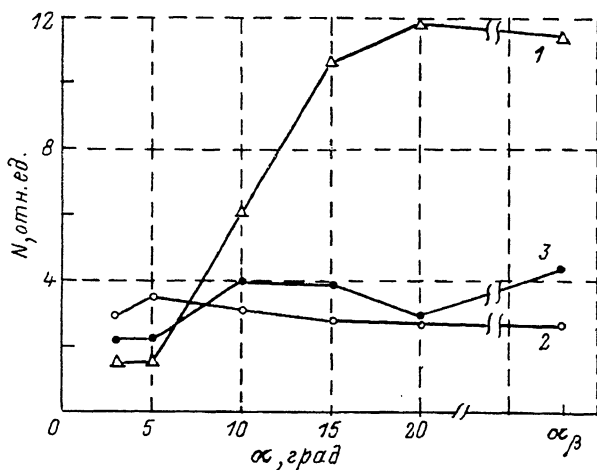


Рис. 2. Изменение степени текстурированности  $N$  пленок  $\text{ZrO}_2$  по толщине (в зависимости от угла падения  $\alpha$ ).

Важной характеристикой поликристаллических буферных слоев диоксида циркония, синтезируемых для последующего осаждения на них пленок ВТСП, является их способность образовывать в процессе кристаллизации на поверхности монокристаллических подложек пленки с опре-

деленной кристаллографической ориентацией зерен, т. е. способность к формированию текстуры.

На рис. 2 приведены распределения степени текстурированности  $N$  пленок по глубине (в зависимости от угла падения  $\alpha$ ). Кривая 1 — образец 9—13. Для образца 4—3 определение степени текстурированности проводили по соотношению линий (111) и (200) (кривая 2) и (111) и (220) (кривая 3). Выбор этих пар линий для расчета степени текстурированности обусловлен тем, что в образцах с иттрием (9—13) дифракционный максимум линии (200) практически не выявлялся. С другой стороны, в образцах без модификатора оказалось возможным оценить изменение степени текстурированности по обоим парам линий, что позволило сопоставить

результаты определения кристаллографических изменений по глубине пленок различного состава. Как видно из рис. 2, оба анализа дают близкие результаты. Это подтверждает достоверность результатов для образца 9—13, поскольку более строгим является определение степени текстурированности по линиям (111) и (200).

Из рис. 2 видно, что для пленок диоксида циркония, синтезированных без модификатора, по всей глубине характерна неярко выраженная аксиальная текстура (111). Ее величина как для поверхностных слоев, так и для глубинных, прилегающих к подложке, составляет 2.2—4.0 отн. ед. Для пленок  $ZrO_2$ , синтезированных с модификатором, наблюдается резкое различие в степени текстурированности по глубине слоев: 1.5—2.0 отн. ед. в поверхностных слоях (5—10 нм), 6—10 отн. ед. на половине толщины пленки (20—30 нм) и 11—12 отн. ед.

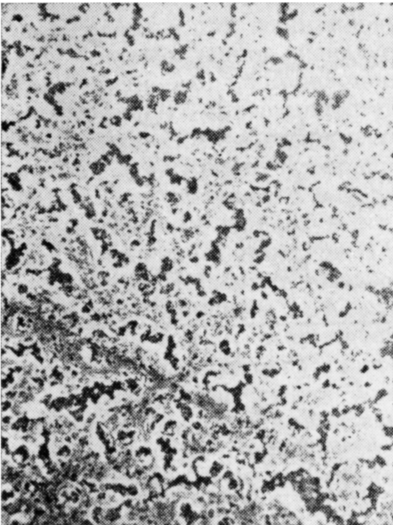


Рис. 3. Микрофотография поверхности пленки  $ZrO_2$  с 0.75 М  $Y_2O_3$ .

для слоев, прилегающих к подложке. Резкое увеличение степени текстурированности в модифицированных пленках обусловлено влиянием атомов иттрия в структуре диоксида, присутствие которых вызывает механические напряжения, приводящие к пластическому деформированию пленок и направленной ориентации зерен на стадии их кристаллизации.

В зависимости от условий отжига и вязкости наносимого раствора алкоголята циркония исследовали методом электронной микроскопии дефектность поверхности пленок  $ZrO_2$  толщиной менее 100 нм. Вязкость раствора регулировали изменением процентного содержания тетрахлорида циркония в спиртовом растворе. Оно менялось от 0.1 М до 0.75 М. Начиная с 0.3 М пленки получались несплошными, с многочисленными порами и раковинами размером  $\sim 10$  мкм (рис. 3). Оптимальная концентрация 0.1—0.2 М. Для получения сплошных пленок с кубической модификацией в пределах этой концентрации очень важен термический режим обработки. В [7] было установлено, что минимальная температура синтеза кубической модификации  $ZrO_2$   $t \approx 500$  °С. Поэтому и был выбран диапазон температур 500—1000 °С. Исследовалось окисление на воздухе и в кислородной атмосфере. Результаты приведены на рис. 4, на котором показаны микрофотографии поверхностей пленок  $ZrO_2$  с иттриевым стабилизатором при разных температурах и атмосферах окисления. Видно, что в атмосфере кислорода уже при 500 °С (рис. 4, а) проявляется зернистость пленки. С ростом температуры размер зерна растет и достигает значения 50 нм при 900 °С. Начиная с 700 °С (рис. 4, в) в пленке появляются случайно расположенные поры размером  $\sim 50$  нм. При окислении на воздухе

при температуре 500 °С (рис. 4, *г*) пленки получают сплошными, без видимых дефектов поверхности. С ростом температуры появляется зернистость, однако не в такой степени, как в случае окисления в атмосфере кислорода.

Наблюдаемые эффекты растрескивания мы связываем с возникновением больших внутренних напряжений в пленке диоксида циркония при

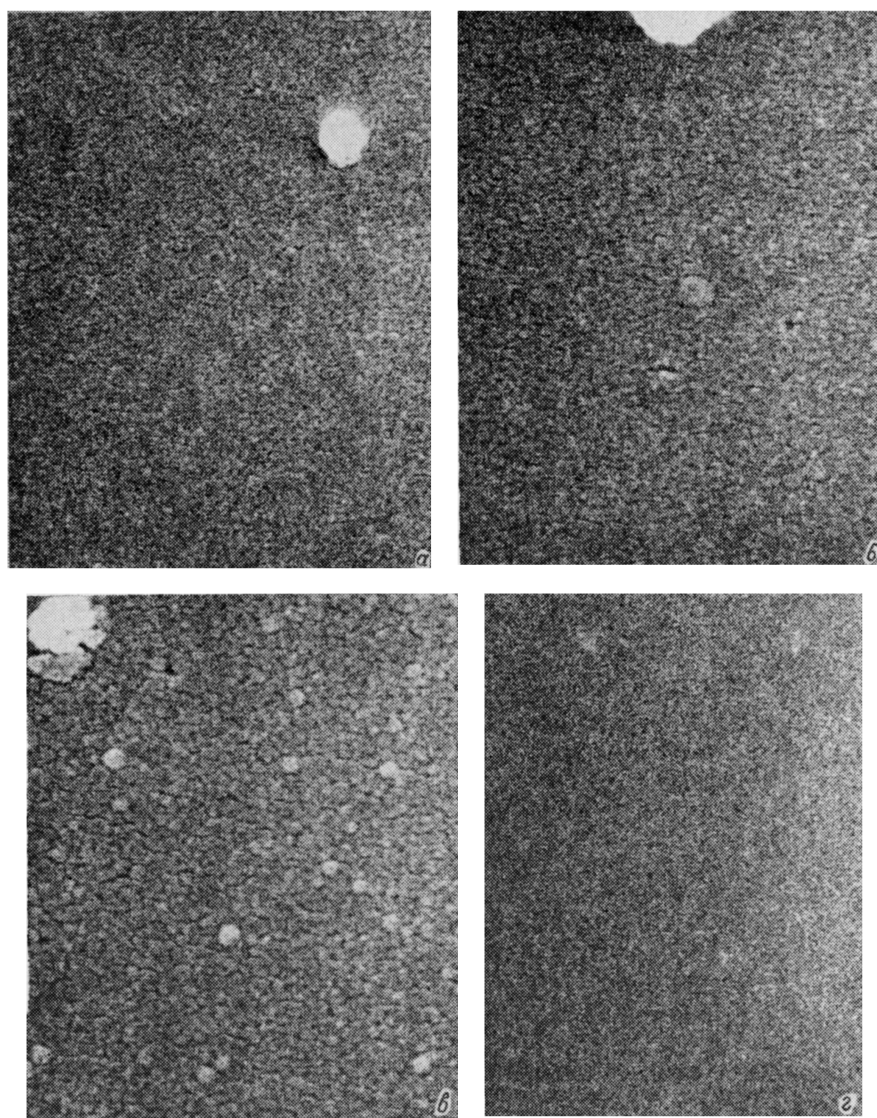


Рис. 4. Микрофотографии поверхностей пленок  $ZrO_2$  с 0.15 М  $Y_2O_3$ , отожженных при разных температурах и в разных средах: 500 °С,  $O_2$  (а); 700 °С,  $O_2$  (б); 900 °С,  $O_2$  (г); 500 °С, воздух (д).

очень большой (0.3—0.75 М) вязкости раствора алкоголята циркония. Более развитая поверхность пленки  $ZrO_2$  в случае окисления ее в атмосфере кислорода обусловлена наличием большего количества вакансий на поверхности в процессе синтеза [9].

В процессе естественного старения происходят структурные превращения фаз диоксида циркония, составляющих поверхностные слои. Это явление сопровождается перекристаллизацией моноклинного диоксида циркония в кубический. В пленках, синтезированных с иттрием, уже через 45 суток

моноклинная структура выявляется в виде следов только для толщин, больших 100 нм (на рентгенограммах поверхностных слоев присутствовали лишь слабые линии этой фазы). В пленках диоксида циркония без модификатора независимо от толщины моноклинная фаза четко сохранялась даже после 60 суток старения, а после 120 суток была видна в виде следов.

Таким образом, положительное влияние иттрия в качестве стабилизатора кубической фазы диоксида циркония подтверждается его воздействием на образующийся в процессе синтеза в поверхностных слоях моноклинный диоксид, в результате которого при естественном старении практически по всему объему пленки и во всем диапазоне исследованных толщин формируется однородная фаза кубической структуры, что особенно важно при осаждении пленок ВТСП.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Takeshi K., Shuichi S., Hisaaki O., Takao K., Youichi E. // *Jap. J. Appl. Phys.* Pt 2. 1988. V. 27. N 6. P. L1113—L1115.
- [2] Yoshiharu O., Kiichi K., Masato N., Kazumasa K., Miki K. // *Jap. J. Appl. Phys.* Pt 1. 1988. V. 27. N 7. P. 1351—1352.
- [3] Bruere J. C., Pluta J., Brunel M., Murei P., Schwebel C., Gautherin G. // *J. Less-Comm. Met.* 1989. V. 151. Pt 2. N 1—2. P. 429—433.
- [4] Greve D. W., Stamper A. K., Schlesinger T. E., Migliuolo M. // *Mat. Sci. & Eng.* A. 1989. V. 109. P. 325—328.
- [5] Myoren H., Nishiyama Y., Nasu H., Osaka Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* Pt 2. 1988. V. 27. N 6. P. L1068—L1070.
- [6] Myoren H., Nishiyama Y., Fukumota H., Nasu H., Osaka Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* Pt 1. 1989. V. 28. N 3. P. 351—355.
- [7] Алфеев В. Н., Глыбин В. П., Захаров В. И. и др. // Тез. докл. I Всес. семинара «Физика электронных структур на основе высокотемпературной сверхпроводимости». М., 1989. С. 24—25.
- [8] Колешко В. М., Белицкий В. Ф., Кирюшин И. В., Заико А. Ф., Румак Н. В. // *Поверхность.* 1987. № 12. С. 76—83.
- [9] Кукушкин С. А., Слезов В. В. // *Поверхность.* 1989. № 4. С. 38—47.

Минский радиотехнический институт

Поступило в Редакцию  
2 февраля 1990 г.