

05.4; 06.2

© 1991

БУФЕРНЫЕ СЛОИ АНОДНЫХ ПЛЕНОК  
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА КРЕМНИЕВЫХ  
ПОДЛОЖКАХЛ.М. Лыньков, Ю.К. Карелин,  
Е.Н. Цейгер

Формирование пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) на кремниевых подложках представляет большой интерес для различных применений от межсоединений в больших интегральных схемах до гибридных полупроводник/сверхпроводник приборов. При этом для подавления нежелательной миграции на границе раздела пленки и подложки, следствием которой является слабая адгезия пленки и диффузия кремния в ВТСП, наряду с поиском методов, исключающих высокотемпературную обработку в цикле формирования ВТСП пленок, ведется исследование материалов буферных слоев, используемых в качестве барьера между пленкой и подложкой. Уже имеются сообщения об опробовании пленок  $Ag$ ,  $MgO$ ,  $BaTiO_3$  [1],  $BaZrO_3$  [2],  $AlN$  [3],  $BaF_2$  [4],  $Al$  [5], и диапазон таких материалов постоянно расширяется. В настоящее время  $ZrO_2$  оценивается как наиболее эффективный буферный материал при получении пленок  $Y-Ba-Cu-O$ , имеющих  $T_C$  (критическую температуру нулевого сопротивления) выше 77 К [6, 7].

Одним из наиболее простых методов получения тонких пленок диоксида циркония является электролитическое анодирование металлической пленки циркония, которая может быть нанесена как на проводящую, так и на изолирующую подложку. Характерной особенностью этого метода является возможность контроля электрических параметров (тока или напряжения), свойств электролита, длительности анодирования, низкая температура процесса. Все это приводит к возможности получения пленок, однородных по структуре и физическим свойствам.

В настоящей работе проведено исследование структурных изменений в анодных пленках диоксида циркония в зависимости от технологических режимов их синтеза и последующего отжига.

Синтез оксидных пленок циркония проводили на подложках кремния КЭФ 4.5 ориентации (100). Подложки обрабатывались в смеси  $H_2SO_4 + H_2O_2$ , а затем в смеси  $NH_4OH + H_2O_2$  с последующей отмывкой в деионизированной воде. Пленка циркония наносилась магнетронным распылением при  $P_{Ar} = 9 \cdot 10^{-3}$  Тор, перед нанесением циркониевых пленок подложка нагревалась до температуры 200 °С и далее выдерживалась около 70 с для более равномерного нагрева. Распыление велось в циркониевой мишени с чис-

Фазовый состав, постоянная решетки и степень текстурированности окисных пленки в зависимости от условий получения

N	Напря- жение формо- вки, $U_{\phi}, B$	Тол- щина окис- ла, нм	Темпе- ратура отжига, °C	Вре- мя отжи- га, мин	Фазо- вый состав окисных пленок	$J_K/J_M$	Посто- янная крис- таллич. решет- ки	Степень текстури- рованнос- ти, %	
								у под- лож- ки	у по- верх- нос- ти
1	40	80	550	10	K >> M	6.1	5.077	78	46
2	40	80	800	10	M > K	0.6	5.082	46	24
3	120	240	550	10	K >> M	7.1	5.067	27	17
4	120	240	800	10	M > K	4.4	5.071	73	31
5	40	80	б/отж.	-	а м о р ф н а я				
6	120	240	б/отж.	-	а м о р ф н а я				

Примечание. 1) К - кубическая, М - моноклинная модификация диоксида циркония. 2) Параметр кристаллической решетки и степень текстурированности определены для диоксида кубической модификации. 3) Относительное изменение общего содержания модификаций диоксида в пленках определяли из соотношения интенсивностей линий (Ш) для каждой структуры.

тотой материала 99,98; скорость нанесения металла составляла 0.1 мкм/мин.

Анодирование циркониевой пленки проводилось в 0.1 % растворе лимонной кислоты. Для задания электрических режимов использовался потенциостат П-5827, который обеспечивал поддержание заданных значений потенциала и тока поляризации рабочего электрода, а также изменение этих параметров по линейному закону с различными скоростями. В основном применялся режим линейной развертки напряжения до определенного наперед заданного значения  $U_{\phi}$  (40 или 120 В, см. таблицу). Часть образцов выдерживалась при этом напряжении в течение 10 мин, ток, проходящий через анодируемую пленку, значительно уменьшался. Величина  $U_{\phi}$  определяла толщину анодной пленки диоксида циркония, при этом коэффициент роста при анодировании принимался равным 20 Å/В. После анодирования и отмывки от следов электролита проводился отжиг полученных пленок диоксида циркония в диффузионной печи для удаления остатков воды и продуктов реакции, а также для стабилизации структуры пленок. Получены сплошные пленки  $ZrO_2$ . Микрофотография поверхности приведена на рис. 1 (образец 3).



Рис. 1. Микрофотография поверхности пленки диоксида циркония (образец 3).

Фазовый состав анодных оксидных пленок, степень текстурированности и параметры кристаллической решетки определялись из анализа дифрактограмм, которые снимались на аппарате ДРОН-3.0 по ранее описанной методике [8].

Установлено, что формируемый диоксид циркония после отжига переходит из аморфного состояния в кристаллическое и содержит как кубическую, так и моноклинную фазу (рис. 2).

С увеличением температуры отжига от 500 до 800 °C происходит увеличение доли оксида циркония моноклинной модификации, причем такие изменения в структуре диоксида более существенны для тонких пленок (образцы 2 и 4). Увеличение параметра кристаллической решетки кубического диоксида с ростом температуры

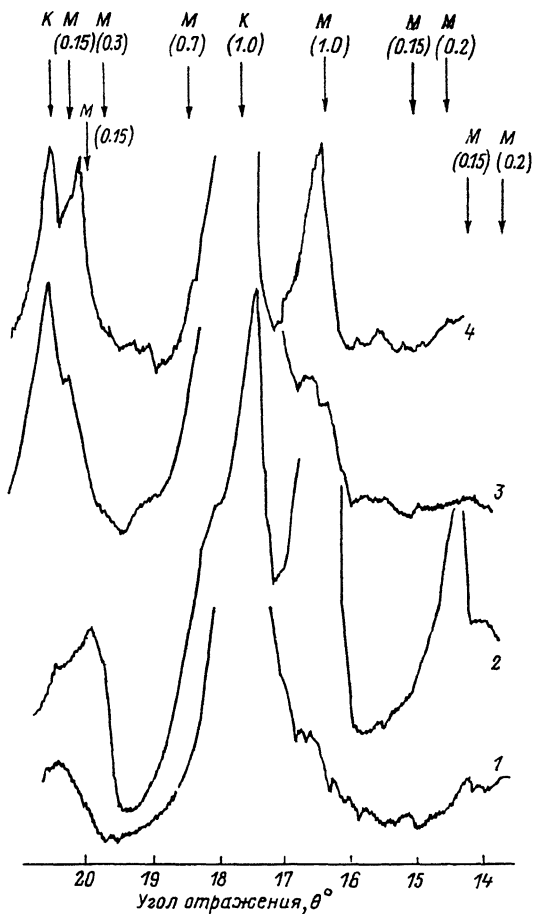


Рис. 2. Дифрактограммы образцов диоксида циркония, полученных в различных условиях (образцы 1-4).

отжига свидетельствует о повышении насыщенности этой фазы кислородом. Для толстых пленок этот эффект ниже, чем для тонких, что определяется проникновением кислорода вглубь пленок.

Изучение структуры пленок по их толщине методом „скользящего пучка“ показало, что в глубинных слоях, кристаллизующихся непосредственно на монокристаллической кремниевой подложке, содержание кубической модификации диоксида циркония несколько выше, чем в поверхностных слоях. Это явление в большей степени проявляется в тонких пленках. При повышении температуры отжига до  $800^{\circ}\text{C}$  в этих пленках формируется преимущественно моноклинный диоксид по всей глубине (образец 2). Очевидно, в процессе анодной обработки в синтезируемый оксид встраиваются компонен-

ты, стабилизирующие его кубическую модификацию. Чем выше температура отжига и меньше их толщина, тем с большей глубины удаляются стабилизирующие компоненты, тем меньше кубической модификации диоксида в структуре пленки.

Изучено изменение степени текстурированности кубического диоксида по толщине пленок. Монокристаллическая подложка кремния обуславливает кристаллизацию кубического диоксида преимущественно ориентации (111). Увеличение содержания моноклинной структуры в поверхностных слоях способствует разориентировке кристаллитов кубического диоксида, и его степень текстурированности снижается для всех синтезированных пленок. При этом максимальная степень текстурированности кубического диоксида для тонких пленок достигается при отжиге при  $550^{\circ}\text{C}$ , а для толстых — при  $800^{\circ}\text{C}$ . Это явление может быть связано как с величиной анодного напряжения, формирующего пленку, так и с диффузионной подвижностью кислорода, участвующего в кристаллизации диоксида определенной модификации.

Таким образом, показано: а) формирование ориентированных тонких пленок  $\text{ZrO}_2$  возможно анодным окислением металлической пленки циркония с последующим высокотемпературным отжигом; б) с увеличением толщины в структуре тонких пленок  $\text{ZrO}_2$  преобладает кубическая модификация; в) степень текстурированности пленок зависит от толщины пленок и температуры отжига.

Полученные пленки  $\text{ZrO}_2$  были применены в качестве буферных слоев при осаждении пленок ВТСП на кремниевые и арсенидгаллиевые подложки.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] W i t a n a ' c ' h c h i S., P a l e t S., S h a w D.T., K w a k H.S. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 55. N 5. P. 295-297.
- [2] C h e n I.M., R e n C.X., C h e n G.L., Y a n g J., Z h a o X., X i e L., Z o n S. // Appl. Phys. 1990. V. A50. N 2. P. 165-168.
- [3] B o u t e l o u p E., H e r v i e u M., M e r c e y B., M u r r e y H., P o u l l a i n G., R a v e a u B., R o u i l l o n T. // J. Cryst. Growth. 1988. V. 91. N 3. P. 418-419.
- [4] R a d p o u r F., S i n g h R., S i n h a S., T u l p u l e A.M., T h a k u r R.P.S., R a h m a t i M., H s u N.J., K u m a r A. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 24. P. 2479-2480.
- [5] A s a n o T., T r a n K., B y r n e A.S., R a h m a n M.M., Y a n g C.Y., R e a r d o n J.D. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 13. P. 1275-1277.

- [6] M o r g o - C a m p e r o A., T u r n e r L.G., H a l l E.T. and B u r e l l M.C. // Appl. Phys. Lett. V. 52. N 24. P. 2068-2070.
- [7] M o r g o - C a m p e r o A. and T u r n e r L.G. // Appl. Phys. Lett. V. 52. N 14. P. 1185-1187.
- [8] 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 ш е п а С.Л., С о л о в ь е в В.В., Ц е й г е р Е.Н. // П и с ь м а в Ж Т Ф. Т.16 В. 4. С. 19-23.

Поступило в Редакцию  
3 июня 1991 г.