

УДК 538.975

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$

© 2023 г. О. В. Стогней^{1, *}, А. Н. Смирнов¹, А. В. Ситников¹, М. Н. Волочаев²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

²Институт физики имени Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук –
обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук”, Красноярск, Россия

*E-mail: sto.sci.vrn@gmail.com

Поступила в редакцию 14.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 29.05.2023 г.

Методом ионно-лучевого распыления двух мишеней в среде аргона получены многослойные наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ отличающиеся друг от друга толщиной слоев Mg при одинаковой толщине слоев из ZrO_2 . Толщина одного бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ меняется от 3.6 до 8.5 нм. Установлено, что применение диоксида циркония предотвратило окисление фазы магния. Обнаружено наличие электрического порога перколяции при изменении морфологии магниевых слоев (переход от дискретной к сплошной морфологии) в результате увеличения толщины бислоя. Установлено изменение механизма электропереноса в многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ при переходе через порог перколяции.

DOI: 10.31857/S036767652370237X, EDN: GKJBXR

ВВЕДЕНИЕ

Водородная энергетика по-прежнему остается одним из основных альтернативных направлений развития энергетики, несмотря на ряд технических проблем, которые ограничивают область ее коммерческого применения. Одна из проблем – создание надежного метода безопасного хранения водорода в виде гидридов металла [1]. Одним из вариантов решения этой проблемы является использование наноструктурированных материалов на основе магния (легкого элемента, обеспечивающего высокую массовую долю адсорбируемого водорода в материале) [2]. Перспективными считаются многослойные наноструктуры, в которых слои магния перемежаются слоями диэлектрика-катализатора, например, системы Mg/NbO [3, 4]. К сожалению, магний, являясь химически активным элементом, окисляется в процессе формирования многослойной структуры даже при том условии, что его осаждение и осаждение оксида ниобия происходит не одновременно, а последовательно [3, 4]. Чем более тонкие слои магния (что желательно для улучшения кинетики адсорбции/десорбции водорода), тем в большей мере сказывается его окисление на свойствах структуры. Целью данной работы являлось исследование возможности получения многослойной

наноструктуры с неокисленным магнием за счет использования химически стойкого оксида – оксида циркония. При получении объектов исследования использовался оригинальный прием, позволявший плавно менять толщину магниевых слоев, поскольку оптимальной структурой для гидридообразования является многослойная структура с дискретными слоями магния, то есть со слоями, представляющими собой наноразмерные частицы магния, не контактирующие друг с другом.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Многослойные наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ (52 – количество бислоев) были получены методом ионно-лучевого распыления двух мишеней: металлической (Mg) и диэлектрической (ZrO_2). Распыляемые материалы последовательно осаждались на подложки, перемещающиеся по кругу вокруг мишеней, расположенных в центральной части вакуумной камеры. Осаждение слоев магния осуществлялось через экран с V-образным вырезом, который размещался между мишенью и подложкодержателем, что давало возможность в одном процессе напыления формировать магниевые слои различной толщины. Толщина слоев

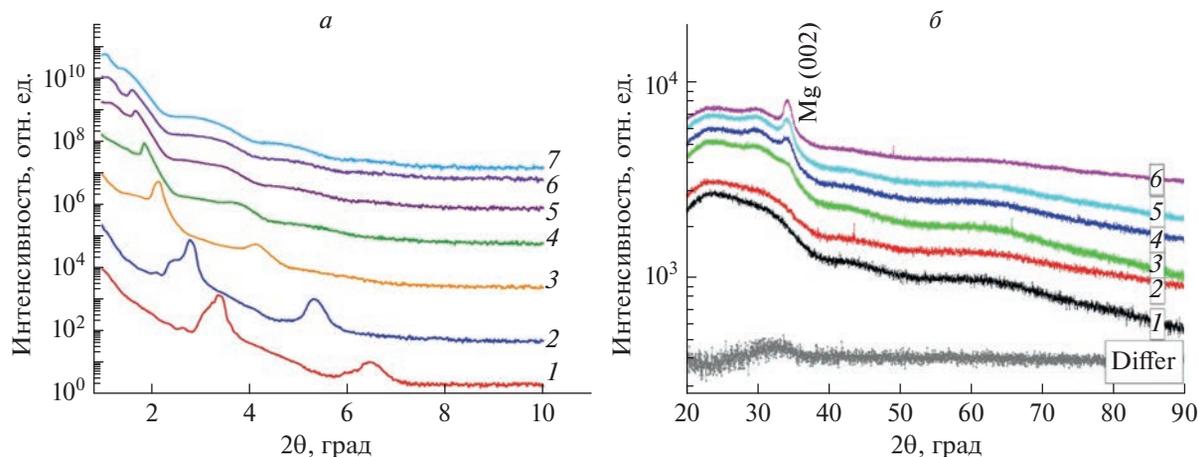


Рис. 1. Данные рентгеновской дифракции образцов многослойной структуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с различной толщиной одного бислоя. Рентгеновская малоугловая рефлектометрия (а): 3.8 (1); 4.6 (2); 5.9 (3); 6.4 (4); 7.1 (5); 7.7 (6); 8.4 нм (7). Общая рентгеновская дифракция (б): 4.2 (1); 4.9 (2); 6.2 (3); 7.4 (4); 8 (5); 8.5 нм (6). Кривая “Differ” показывает разность между кривой 1 и фоном от чистой стеклянной подложки.

магния в каждом образце определялась его положением относительно экрана с V-образным окном. Те образцы, которые располагались напротив узкой части V-образного выреза в экране, имели минимальную толщину магниевых слоев. У образцов, находящихся напротив широкой части окна, толщина магниевых слоев была максимальной. Слои оксида циркония напылялись без экрана, поэтому их толщина во всех образцах была одинакова. В течение всего процесса напыления подложки совершили 52 оборота вокруг мишеней, следовательно, полученные образцы содержали 52 бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$. Для исследований были получены образцы на подложках трех типов: ситалл, покрывное стекло и монокристаллический кремний. Образцы на ситалле использовались для исследования электрических свойств полученных многослойных наноструктур, образцы на стекле применялись для рентгеноструктурных исследований (общая дифракция), а образцы на монокристаллическом кремнии предназначались для малоугловой рентгеновской рефлектометрии.

Перед напылением камера вакуумировалась безмасляными средствами откачки до давления 10^{-6} Торр после чего напускался Ag (99.9995) до рабочего давления $8.2 \cdot 10^{-4}$ Торр. Структура полученных образцов исследовалась с помощью рентгенодифракционного анализа (дифрактометр D2 Phazer) в геометрии Брэгга–Брентано на длине волны – 0.1541 нм и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Hitachi HT7700). Утонение образцов, находящихся на ситалловой подложке, осуществлялось ионным пучком (FIB, Hitachi FB2100). Электрические свойства многослойных образцов исследовались с помощью двух-зондового потен-

циометрического метода. Зонды размещались на верхней поверхности многослойной структуры, электрический ток ориентировался вдоль слоев. Измерение температурных зависимостей электросопротивления образцов в интервале 77–273 К осуществлялось в проточном азотном криостате.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многослойность полученных образцов подтверждается совокупностью экспериментальных данных. Прежде всего, данными малоугловой рентгеновской рефлектометрии. На рис. 1а приведены результаты малоугловой рентгеновской рефлектометрии образцов многослойной наноструктуры $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с разной толщиной одного бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$. Полученные зависимости характерны для многослойных наноструктур [5]. Смещение пиков в область малых углов соответствует увеличению толщины одного бислоя за счет увеличения толщины слоя магния.

Значение толщины бислоев в полученной многослойной структуре оценивалось двумя способами. Во-первых, были использованы данные малоугловой рефлектометрии (рис. 1а). Угловое положение максимума на рефлектограмме позволяет оценить значение периода многослойной структуры, на которой происходит рефракция рентгеновского излучения. Период модуляции D может быть определен как:

$$D = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (1)$$

где λ – длина волны излучения; n – порядок отражения; θ – угол наблюдаемого максимума.

Результаты, полученные для 10 образцов, аппроксимировались полиномом, что дало возмож-

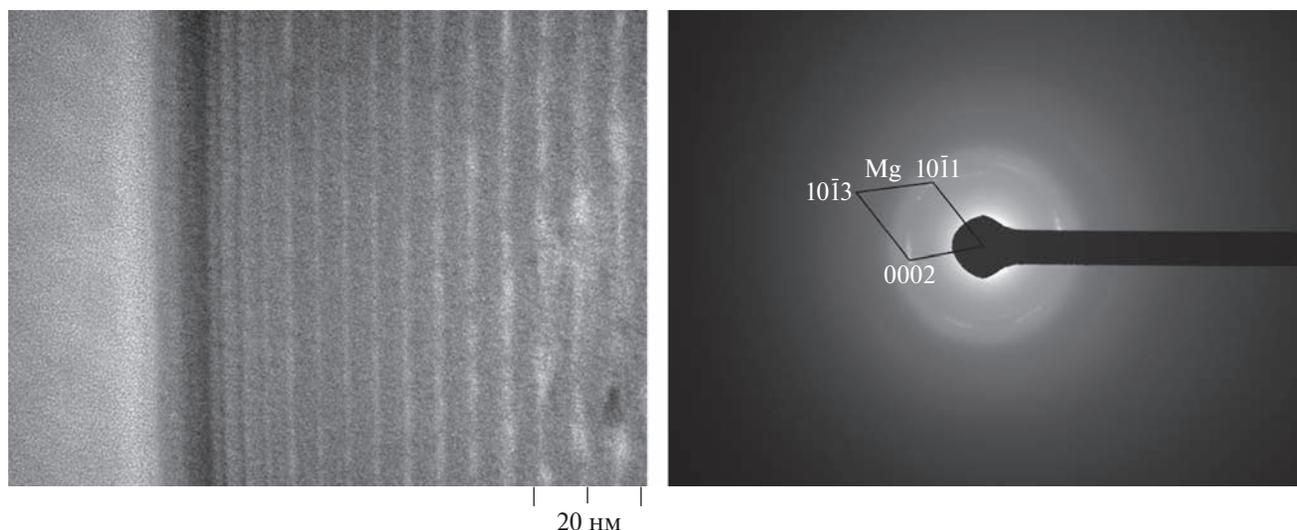


Рис. 2. Микрофотография поперечного среза и электронная дифракция многослойного образца $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с рассчитанной толщиной бислоя 8 нм.

ность определить толщину одного бислоя для каждого образца.

Во-вторых, оценка толщины одного бислоя была осуществлена на основе данных растровой электронной микроскопии, которая позволила определить толщину всего многослойного образца. Деление этой величины на число слоев (число оборотов, которые совершил подложкодержатель вокруг мишеней в процессе напыления) дает толщину одного бислоя. Различие в величинах толщины бислоя, полученных разными методами, достигает 15%, тем не менее, это позволяет оперировать полученными значениями при анализе электрических свойств многослойных образцов. В соответствии со сделанной оценкой номинальная толщина бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ меняется в интервале значений 3.5–8.5 нм.

Дополнительным подтверждением того, что полученные образцы действительно являются многослойными, служит микрофотография поперечного среза многослойного образца $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с рассчитанной толщиной бислоя 8 нм. Данные, полученные с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), также свидетельствуют о том, что оценка толщины одного бислоя проведена корректно.

На рис. 1б приведены рентгеновские дифрактограммы многослойных образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, напыленных на стеклянные подложки, в исходном состоянии. Полученные дифрактограммы можно разделить на две группы: первая — рентгенограммы, на которых отсутствуют пики; вторая — рентгенограммы с одним дифракционным пиком.

Первая группа (рис. 1б, кривые 1, 2) характеризуется наличием широкого гало. Оно является суперпозицией двух гало: одно (20° – 28°) — соответствует стеклянной подложке, второе (28° – 34°) — соответствует аморфной фазе оксида циркония. На рис. 1б приведена кривая, обозначенная как “Differ”, представляющая собой разность интенсивности излучения, отраженного от образца 1 (образец на стеклянной подложке), и излучения, отраженного от чистой стеклянной подложки — фактически это сигнал от образца за вычетом сигнала от подложки. Очевидно наличие единственного гало в интервале углов, соответствующих угловому положению пика (111) в кристаллическом оксиде циркония.

Пленки чистого нестабилизированного оксида циркония, напыляемые с помощью ионно-лучевого распыления керамической мишени, как правило, формируются с неравновесной орторомбической структурой [6–8]. Если оксид циркония содержит какие-либо стабилизирующие добавки (чаще всего это иттрий), то, в зависимости от количества этих добавок, формируется моноклинная, тетрагональная или кубическая модификация [9, 10]. В нашем случае, дифракционные пики от кристаллического оксида циркония не наблюдаются в напыленных многослойных наноструктурах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$. Более того, на электронной дифрактограмме, полученной от образца с толщиной бислоя 8 нм, также отсутствуют рефлексы от кристаллического оксида циркония (см. рис. 2). Это свидетельствует о том, что в многослойной структуре, сформированной в результате напыления, оксид циркония оказался не кристаллическим, а аморфным. Наличие аморфной структуры в напыленных пленках диоксида

циркония известный факт [11]. Для формирования неупорядоченной структуры в диоксиде циркония требуется лишь обеспечить эффективный отвод тепла от напыляемой пленки. По всей видимости, в нашем случае при напылении диоксида на вращающуюся подложку обеспечиваются условия достаточные для формирования аморфной структуры. Действительно, непосредственное осаждение атомов диоксида (кислорода и циркония), привносящих энергию на подложку, происходит в течение достаточно короткого времени (пока подложка находится в зоне распыления мишени, то есть около 52 с), при этом полный оборот подложки внутри камеры длится 420 с. Более того, формирование структуры диоксида осуществляется на металлической (магнневой) поверхности с высокой теплопроводностью, обеспечивающей быстрый отвод тепла. Что касается дифракционных пиков от фазы магния, то в образцах этой группы они не наблюдаются ввиду малой толщины металлических прослоек.

На дифрактограммах второй группы (рис. 1б, кривые 3–6) помимо гало от оксида циркония присутствует пик, угловое положение которого соответствует 34 градусам. Интерпретировать принадлежность этого пика к какой-либо фазе достаточно сложно, однако, исходя из элементного состава образцов и метода их напыления логично предположить, что наблюдаемый пик – это результат отражения от кристаллографических плоскостей (002) магния. В пользу данного предположения свидетельствуют следующие соображения. Во-первых, магний является элементом с гексагональной решеткой. При напылении тонких пленок металлов с гексагональной структурой, как правило, происходит формирование текстуры. Следствием текстурированности является подавление интенсивности отражений от одних плоскостей и усиление интенсивности рентгеновского излучения, отражаемого от других плоскостей. Текстурированность пленок магния, полученных методами напыления, достаточно часто наблюдается в экспериментах. Так, текстуру наблюдали в напыленных тонких пленках чистого магния [12], в многослойных структурах Mg/NbO [3, 4], в пленках сплавов MgNi [13], в пленках твердых растворов Pd или La на основе магния [14, 15]. Во всех случаях отмечалось значительное усиление отражения от семейства плоскостей (002) и практически полное подавление интенсивности других рефлексов. Отражение (002) в магнии как раз должно проявляться при $2\Theta = 34^\circ$. Во-вторых, как следует из дифрактограмм (рис. 1б), увеличение толщины бислоя (фактически, это происходит за счет увеличения толщины магнневых слоев) приводит к увеличению интенсивности дифракционного пика и уменьшению его ширины. В-третьих, на электронограмме от образца $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с номинальной толщиной

бислоя 8 нм присутствуют рефлекс только от металлического магния (рис. 3). Исходя из этих данных можно утверждать, что наблюдаемый на дифрактограммах (рис. 1б) единственный пик соответствует отражению от семейства плоскостей (002) магния. Важно подчеркнуть, что каких-либо других дифракционных пиков, которые могли бы соответствовать оксиду магния нет ни на дифрактограммах (рис. 1), ни на электронограмме (рис. 2). Таким образом, дифракционные исследования показали, что в многослойных образцах $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ окисления магнневых слоев при формировании наноструктур методом напыления не происходит.

Исследование электрических свойств многослойных наноструктур $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, в частности, зависимости удельного электросопротивления образцов от толщины бислоя (фактически от толщины магнневых прослоек), а также температурной зависимости сопротивления образцов при их отогреве от 77 К, позволил сделать вывод об определяющем влиянии толщины магнневых слоев на морфологию.

На рис. 3 представлена зависимость удельного сопротивления образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ от толщины бислоя. Вид этой зависимости аналогичен зависимости сопротивления от концентрации металлической фазы в изотропных нанокомпозитных средах металл–диэлектрик [16]: имеется два практически линейных участка с высоким и низким сопротивлением, разделяемых переходной областью. Высокоомный участок соответствует композитам, в которых металлическая фаза представлена наногранулами, изолированными друг от друга в объеме диэлектрика. Низкоомное состояние характерно для композитов с металлической матрицей, в объеме которой распределены наноразмерные диэлектрические области. Переходная область в нанокомпозитах соответствует порогу перколяции, то есть той концентрации металлической фазы, при которой происходит образование перколяционного кластера вследствие слияния отдельных металлических гранул в проводящие цепочки. Мы полагаем, что аналогичная ситуация реализуется и в слоях магния многослойных образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ при увеличении толщины металлических слоев.

При толщинах одного бислоя от 3.4 до 4 нм магнневые слои являются не сплошными, а дискретными (сформированными из отдельных наноразмерных гранул). В пользу этого говорит высокое удельное сопротивление образцов 10^2 – 10^3 Ом·м, а также вид температурной зависимости электросопротивления образцов этой группы (рис. 4). На рис. 4 приведены зависимости, измеренные при отогреве образцов от 77 до 273 К. Изменения сопротивления, происходящие в этом температурном интервале, обусловлены только особенно-

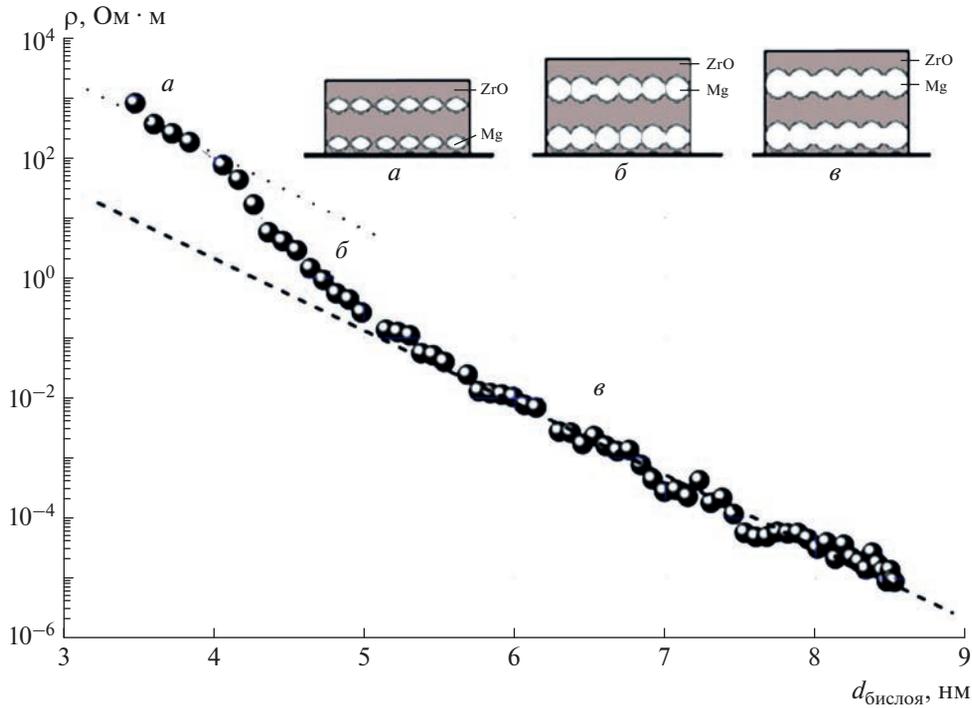


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ от толщины одного бислоя. На вставке показана схема структуры многослойных образцов (Mg/ZrO_2) : отдельно расположенные наногранулы в диэлектрическом объеме (а); гранулы магния сливаются и образуют сплошные слои с оксидными перегородками (порог перколяции) (б), образованы полностью проводящие слои магния (в).

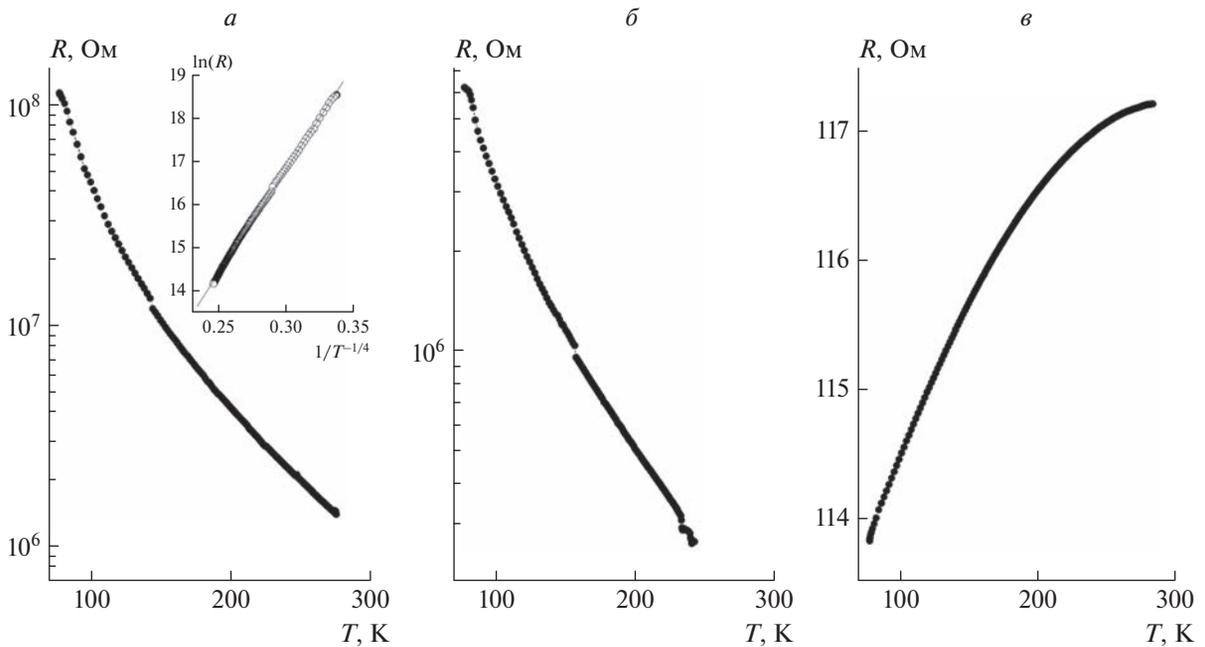


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ для разной толщины магниевых слоев: 3.6 (а); 4.4 (б); 5.9 нм (в).

стями механизма электропереноса в материале, поскольку возможные релаксационные процессы прошли во время естественного нахождения образцов при комнатной температуре. Очевид-

но, что в многослойном образце с толщиной одного бислоя 3.6 нм (рис. 4а) температурная зависимость сопротивления термоактивационная, а не металлическая. Подтверждением того, что слои магния не

являются сплошными при толщинах 3.6–4 нм является анализ температурной зависимости сопротивления в рамках модели Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [17]. Эта проводимость реализуется посредством туннелирования электронов через локализованные состояния в запрещенной зоне полупроводника или диэлектрика, с энергиями близкими к уровню Ферми. Наличие такого механизма проводимости должно приводить к экспоненциальной зависимости сопротивления от температуры $R = R_0 \exp[(T/T_0)^{-1/4}]$. На вставке на рис. 4а приведена экспериментальная зависимость, перестроенная в координатах модели Мотта ($\ln R$ от $T^{-1/4}$). Очевидно, что зависимость линеаризуется в данных координатах, подтверждая прыжковый механизм переноса. То есть в образцах данной группы отсутствуют каналы с металлической проводимостью и перенос заряда осуществляется по дефектам диэлектрической фазы. На вставке “а” на рис. 3 показана гипотетическая морфология образцов $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с минимальной толщиной бислоя. Следует подчеркнуть, что, несмотря на отсутствие дифракционных пиков от магния на рентгенограммах (кривые 1 и 2, рис. 1б), магний не растворяется в диоксиде циркония, а формирует дискретный слой с выраженной межфазной границей. В противном случае, пики на малоугловых рефлектограммах (рис. 1а) отсутствовали бы.

При толщинах бислоя больше 5 нм механизм переноса меняется принципиально и наблюдается положительный температурный коэффициент сопротивления (рис. 4в), что характерно для металлической проводимости. Это позволяет предполагать, что при таких толщинах магний формирует сплошные металлические слои, по которым и реализуется перенос заряда. На вставке “в” на рис. 3 приведена гипотетическая морфология образцов со сплошными слоями магния. Наличие сплошных слоев магния в многослойных образцах с большой толщиной бислоя (более 5 нм) подтверждается микрофотографией поперечного среза (рис. 2, светлые области).

Промежуточный интервал толщин бислоя (4–5 нм) соответствует электрическому порогу перколяции, то есть той толщине, при которой отдельные частицы магния в единичном слое начинают смыкаться друг с другом, формируя перколяционные кластеры. В этом интервале значений изменение сопротивления многослойной структуры при увеличении толщины происходит более резко, чем на линейных участках. В данном случае при увеличении толщины бислоя на один нм, удельное сопротивление уменьшается на три порядка (рис. 3) в отличие от участков “а” и “в”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате последовательного напыления магния и диоксида циркония, осуществляемого в среде аргона ($8.2 \cdot 10^{-4}$ Торр), получена многослойная наноструктура $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с неокисленными слоями магния наноразмерной толщины.

Размещение между распыляемой магниевой мишенью и подложками экрана с V-образным окном позволило напылить многослойную наноструктуру $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ с градиентом толщины магниевых слоев и постоянной толщиной слоев диоксида циркония. Толщина бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ в полученных многослойных образцах изменялась в пределах 3.5–8.5 нм.

Морфология магниевых слоев определяется их толщиной. Установлено, что при малых толщинах бислоя $(\text{Mg} + \text{ZrO}_2)$ 3.5–4 нм слои магния являются дискретными. Установлено наличие электрического порога перколяции в многослойной структуре $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$, соответствующего изменению морфологии магниевых слоев от дискретной – к сплошной.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках темы государственного задания (проект FZGM-2023-0006), а также в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037; проведение контрольных измерений).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murray P., Orehounig D., Grosspietsch K., Carmeliet J. // Appl. Energy. 2018. V. 231. P. 1285.
2. Lin X., Zhu Q., Leng H. et al. // Appl. Energy. 2019. V. 250. P. 1065.
3. Stognei O.V., Smirnov A.N., Sitnikov A.V., Semenenko K.I. // Solid State Commun. 2021. V. 330. Art. No. 114251.
4. Liu Jiangwen, Fu Yiyuan, Huang Wencheng // Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 6571.
5. Зубарев Е.Н. // УФН. 2011. Т. 181. № 5. С. 491; Zubarev E.N. // Phys. Usp. 2011. V. 54. No. 5. P. 473.
6. Sponchia G. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 3393.
7. Francisco L., Sponchia G., Benedetti A. et al. // Ceram. Int. 2018. V. 44. No. 9. P. 10362.
8. Trolliard G., Benmechta R., Mercurio D. // Acta Materialia. 2007. V. 55. P. 6011.
9. Головин Ю.И. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018. 358 с.
10. Thornton J.A. // J. Vac. Sci. Tech. 1986. V. 6. No. 4. P. 3059.
11. Ceresoli D., Vanderbilt D. // Phys. Rev. B. 2006. V. 74. Art. No. 125108.
12. Platzer-Björkman C., Mongstad T., Karazhanov S. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2009. V. 1210. Art. No. 315.
13. Ouyang L.Z., Ye S.Y., Dong H.W., Zhu M. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 90. Art. No. 021917.

14. *Ouyang L., Qin F.X., Zhu M. et al. // J. Appl. Phys.* 2008. V. 104. Art. No. 016110. терогенных системах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 352 с.
15. *Pasturel M., Slaman M., Schreuders H. et al. // J. Appl. Phys.* 2006. V. 100. Art. No. 023515.
16. *Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В.* Нелинейные явления в нано- и микроге- 17. *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в не- кристаллических веществах. Т. 1. М.: Мир, 1982. 368 с.

Structure and electrical properties of $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ multilayer nanostructures

O. V. Stognei^{a, *}, A. N. Smirnov^a, A. V. Sitnikov^a, M. N. Volochaev^b

^a*Voronezh State Technical University, Voronezh, 394006 Russia*

^b*Kirensky Institute of Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, 660036 Russia*

**e-mail: sto.sci.vrn@gmail.com*

Multilayer $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ nanostructures differing from each other in the thickness of the Mg layers and the same thickness of the ZrO_2 layers were obtained by ion-beam sputtering of two targets in an argon. The thickness of one bilayer (Mg + ZrO_2) varies from 3.6 to 8.5 nm. It was found that the use of zirconium dioxide prevented the oxidation of the magnesium phase. The presence of an electric percolation threshold was found when the morphology of magnesium layers changes (transition from discrete to continuous) as a result of an increase in the bilayer thickness. A change of the electrotransport mechanism in the $(\text{Mg}/\text{ZrO}_2)_{52}$ multilayer nanostructures upon passing through the percolation threshold has been established.