Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Воронежский государственный технический университет»

На правах рукописи

СМИРНОВ АНДРЕЙ НИКОЛАЕВИЧ

СТРУКТУРА, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУР $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$, $(Ni/ZrO_2)_{72}$

Специальность:1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Стогней Олег Владимирович

Воронеж – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1 Литературный обзор 11
1.1 Морфология многослойных наносистем металл-диэлектрик 11
1.2 Электрические свойства многослойных наноструктур 14
1.3 Основные особенности магния 15
1.4 Тонкопленочные многослойные материалы на основе магния 16
1.5 Многослойные системы Mg/NbO. 22
1.5.1 Влияние рекомбинации Nb_2O_5 на дегидридизацию Mg. 24
1.5.2 Микроструктуры многослойных пленок (Mg/NbO_x) в различных состояниях. 27
1.5.3 Переходы между модификациями оксида ниобия в дегидрированном (Mg/NbO_x) и механизм катализа 32
ГЛАВА 2 ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ 36
2.1 Получение и аттестация образцов 36
2.2 Рентгеновская рефлектометрия 38
2.3 Методика расчета толщин пленок по малоугловым зависимостям 43
2.4 Методика измерения температурных зависимостей сопротивления многослойных наноструктур в интервале от 290 до 730 К 44
2.5. Методика измерения температурной зависимости сопротивления многослойных наноструктур в интервале 77 – 300 К. 46
ГЛАВА 3 Структура и свойства тонких пленок, сформированных из чистых фаз (Mg, NbO и ZrO) в результате ионно-лучевого распыления однофазных мишеней 50
3.1 Оксид ниобия 51
3.2 Магний 53
3.3 Оксид циркония 58
3.4 Термическая устойчивость орторомбического диоксида циркония 61
ГЛАВА 4 Многослойная наноструктура $(Mg/NbO_n)_{82}$ 71

4.1 Получение многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ 71
4.2 Зависимость электрических свойств многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ от толщины бислоя 75
4.3 Термическая стабильность многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ 79
ГЛАВА 5 Многослойная наноструктура $(Mg/ZrO_2)_{52}$ 89
5.1 Общая рентгеновская дифракция многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ ... 90
5.2 Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ 93
5.3 Электросопротивление многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ 96
5.4 Термическая устойчивость многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ 98
5.5 Определение плотности электронных состояний на уровне Ферми в многослойных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ 105
ГЛАВА 6 Многослойная наноструктура $(Ni/ZrO_2)_{45}$ 115
6.1 Структура многослойных пленок $(Ni/ZrO_2)_{45}$ 115
6.2 Зависимость электрического сопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от толщины бислоя 117
6.3 Температурные зависимости электросопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ 118
6.4 Магниторезистивный эффект многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ 121
6.5 Термическая устойчивость многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ 123
6.5.1. Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с дискретными слоями никеля 125
6.5.2 Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$, находящиеся на электрическом пороге перколяции 128
6.5.2 Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ со сплошными слоями никеля . 133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 140
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 143

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Магний является одним из основных элементов, используемых при разработке материалов для хранения водорода в виде твердотельных гидридов [1,2]. Магний имеет низкий атомный вес, что позволяет обеспечивать высокую массовую долю адсорбированного водорода (до 7,6 мас. %) [1,3]. Несмотря на высокую химическую активность для образования гидрида магния необходима высокая температура (573 – 423 К) [3], однако, даже при таких условиях процессы поглощения и выделения водорода протекают медленно [3,4]. Увеличить скорость сорбции/десорбции водорода можно двумя путями: уменьшением размера магниевых частиц (увеличение химической активности) и использованием катализатора (в частности, оксида ниобия, чья эффективность в качестве катализатора хорошо изучена [5-7]). Сочетание двух этих подходов могло бы быть реализовано в нанокомпозитах Mg-NbO_n, однако, получение таких материалов традиционными методами напыления приводит к полному окислению фазы магния [8-9]. Альтернативой композитам являются многослойные наноструктуры Mg/NbO_n, в которых слои каждой фазы формируются независимо друг от друга. Такие наноструктуры были получены, однако толщина магниевых слоёв превышала 50-70 нм, что не является оптимальным с точки зрения увеличения скорости химических реакций [10-16]. Очевидно, что необходимо исследовать возможность получения многослойной структуры с более тонкими слоями магния, в пределе - с дискретными слоями, образованными из наноразмерных гранул, распределённых слоями в диэлектрической матрице. Также важным аспектом является определение критериев выбора металлической и оксидной фаз для формирования многослойной наноструктуры, в которой не происходило бы окисления металлической фазы в исходном состоянии.

Несмотря на плюсы многослойных наноструктур серьёзной проблемой является их невысокая термическая устойчивость [17-19]. Наноразмерность слоёв

или фазовых включений приводит к повышению химической активности материалов [20] вследствие чего даже незначительный нагрев, который необходим для процессов гидрирования, может инициировать межфазное (межслоевое) взаимодействие, что приводит к разрушению слоистости структуры [17-19]. Поскольку термическая устойчивость многослойной наноструктуры во многом зависит от химической активности фаз, образующих такую структуру, актуальной задачей является изучение влияния степени химической активности формирующих материалов на свойства и термостойкость наноструктур [17-19, 21].

Степень проработанности темы

Многослойные наносистемы на основе магния изучаются довольно продолжительное время, однако подавляющая часть работ направлена на изучение структуры и свойств многослойных наносистем со сравнительно большими толщинами слоёв магния (~ 50 – 100 нм). При этом практически полностью остаются невыясненными особенности формирования и свойства многослойных структур с толщинами магния менее 10 нм, а также вопросы влияния морфологии на электрические свойства и термическую стабильность таких наноструктур.

Цель работы: установить закономерности формирования многослойных наноструктур на основе магния и оксидов переходных металлов (ниобия и циркония) с толщинами бислоев не превышающих 10 нм, а также определить влияние морфологи и толщины металлических слоёв на термическую устойчивость и транспортные свойства полученных наноструктур.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1) исследовать закономерности формирования чистых фаз (Mg, Nb_2O_5 и ZrO_2), при их напылении в циклическом (нанесение на движущиеся подложки) режиме;

2) получить многослойные наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с толщинами бислоев не более 10 нм и определить влияние толщины

металлических слоёв на морфологию и механизмы электропереноса в полученных объектах;

3) установить границы термической устойчивости многослойных наноструктур в зависимости от типа оксидной фазы (стабильная, нестабильная) и толщины металлических слоёв;

4) установить влияние химической активности металлической фазы на электрические свойства многослойной наноструктуры металл/оксид, проведя исследования образцов $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$;

5) Установить закономерности влияния термического отжига на структуру и электрические свойства многослойных наноструктур с различной химической активностью металлической (Mg, Ni) и диэлектрической (Nb-O, Zr-O) фаз.

<u>Научная новизна работы</u>

1. Установлен эффект стабилизации высокотемпературной кубической модификации ZrO_2 кислородными вакансиями, формирующимися в процессе напыления беспримесного диоксида циркония.

2. Ионно-лучевым распылением двух независимых мишеней на вращающуюся подложку получены многослойные наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с градиентом толщины металлических (Mg или Ni) слоёв. Значения толщины одного бислоя в образцах (металл + оксид) варьируется от 0,95 до 8,5 нм. Установлено, что последовательное увеличение толщины металлических слоёв (Mg или Ni) в многослойных наноструктурах $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ сопровождается переходом от дискретных наночастиц металлической фазы к сплошным проводящим слоям.

3. Установлено, что температурная зависимость электрического сопротивления дискретных многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ в области низких температур описывается прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Для исследованных многослойных наноструктур сделана оценка плотности

электронных состояний на уровне Ферми и её изменение при увеличении толщины бислоя.

4. Обнаружено увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми, принимающих участие в электропереносе через ZrO_2, происходящее в результате термического отжига многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$. Предполагается, что это происходит за счёт образования кислородных вакансий в слоях диоксида циркония вследствие окисления магния.

5. Установлено, что высокотемпературные зависимости электрического сопротивления многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ со сплошными слоями металлической фазы характеризуются общей закономерностью, заключающейся в наличии резкого возрастания электросопротивления образцов на несколько порядков при увеличении температуры. Показано, что физические механизмы роста электрического сопротивления в исследованных структурах различны и определяются элементным составом многослойной структуры.

Практическая значимость

1. Определен способ стабилизации кубической высокотемпературной модификации диоксида циркония при комнатных температурах без введения в него стабилизирующей примеси.

2. Определены режимы напыления многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с толщинами металлической и оксидной фаз, находящимися в диапазоне значений нескольких нанометров.

3. Показана практическая возможность получения многослойных наноструктур Mg/ZrO_2 с дискретными металлическими слоями, сформированными из неокисленных наноразмерных частиц Mg.

4. Установлены толщины металлических слоёв в многослойных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ при которых слои являются дискретными и сформированы из наноразмерных металлических частиц.

5. Установлено, что слоистое расположение материала в исследованных

многослойных наноструктурах сохраняется до сравнительно высоких температур: 723 К для $(Mg/NbO_n)_{82}$; 673 К для $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и 723 К для $(Ni/ZrO_2)_{72}$.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Стабилизация высокотемпературной (кубической) модификации диоксида циркония за счет возникновения кислородных вакансий в пленке, формирующейся в условиях дефицита кислорода при ионно-лучевом распылении беспримесного ZrO_2 в атмосфере аргона.

2. Резкий рост электрического сопротивления более чем на два порядка при нагреве многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя превышающей 4 нм обусловлен протеканием металлотермической реакции: окисление слоев магния за счет разложения оксида ниобия и образования наночастиц чистого ниобия.

3. Нагрев многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ приводит к окислению фазы магния за счёт кислорода, содержащегося в слоях диоксида циркония. Следствием этого является увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми в диэлектрических слоях, происходящее в результате отжига.

4. В многослойных наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{72}$ при увеличении толщины никелевых слоёв наблюдается электрический порог перколяции, связанный с морфологическим переходом слоёв от дискретной структуры к сплошной. Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с дискретными никелевыми слоями проявляют туннельное магнитосопротивление.

5. Резкое уменьшение электросопротивления многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{72}$ в интервале температур 700-800 К связано с коалесценцией никелевых наногранул и образованием проводящих слоёв. Следствием этого является появление анизотропного магнитосопротивления, отсутствующего в образцах в исходном состоянии.

6. Рост электрического сопротивления многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{72}$ при температурах, превышающих 850 К, связан с процессами рекристаллизации и разрушением сплошности проводящих слоёв.

Достоверность

Достоверность полученных результатов исследований определяется применением современных высокотехнологичных и научно обоснованных методов измерения, использованием современного исследовательского оборудования, использованием компьютерных систем для анализа и обработки полученных результатов исследования.

Апробация работы

Основные результаты научно-квалификационной работы были доложены и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: VII Международной молодежной научной школе – конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2018), VIII Международной молодежной научной школе – конференции «Современные проблемы физики и технологий» (Москва, 2019), II международной научно – практической конференция «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» (Воронеж, 2020.), VII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020» (Екатеринбург, 2020 г.), Международной научно-практической конференции «Альтернативная и интеллектуальная энергетика» (Воронеж, 2018), VIII международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2021», (Екатеринбург, 2021), IX международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022», (Екатеринбург, 2022), Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2017), XXIV международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2019), XXV международной конференции «Релаксационные явления в твердых телах» (Воронеж, 2022), 59-62 Отчётной научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников, аспирантов и студентов ВГТУ (Воронеж, 2019-2022).

Личный вклад автора

Автором выполнены все измерения электрических свойств как чистых компонент (Mg, NbO, ZrO), так и многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ при различных температурах в исходном состоянии и после отжигов. Исследованы закономерности структурных изменений чистых компонент и многослойных наноструктур после термического отжига. Проведена обработка и анализ полученных результатов. Автор участвовал в обсуждении результатов экспериментов и проводил подготовку научных публикаций для печати

Связь работы с научными программами и проектами

В основу диссертации положены результаты исследований по следующим научно-исследовательским программам и проектам:

- проект «Нелинейные явления в функциональных и конструкционных гетероструктурах на основе оксидных систем» в рамках базовой части государственного задания (проект №FZGM-2020-0007, 2020-2022 гг.).

- проект «Твердофазные гетерогенные среды конструкционного и функционального назначения» в рамках базовой части государственного задания (проект №FZGM-2023-0006, 2023-2025 гг.)

- проект «Разработка водородопоглощающей ленты на основе многослойных наноструктур» (программа «УМНИК», договор № 16312ГУ/2021).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 22 печатных работы, из них 7 - в изданиях, входящих в перечень ВАК (4 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus), 1 патент.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы из 112 наименований. Основная часть работы изложена на 155 страницах, содержит 97 рисунков и 1 таблицу.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Морфология многослойных наносистем металл-диэлектрик

Многослойные (мультислойные) пленки активно исследуются с последней четверти XX века в связи с многочисленными возможностями их применения в современной аэрокосмической промышленности, радио- и электронном производстве, медицине и т. д. [22]. С момента первого упоминания об этих структурах и до настоящего времени исследователями накоплено много информации о методах осаждения, структуре, свойствах и дальнейших перспективах применения. Кроме того, многослойные покрытия демонстрируют превосходную долговечность, износостойкость и коррозионную стойкость, хорошие механические, оптические, электронные и магнитные свойства [22]. Конкретные характеристики многослойных материалов напрямую зависят от их строения и типов химических связей, образующихся между составляющими их элементами [22, 23]. Термин «мульти», происходящий от латинского «multus», означающего «многочисленный», используется как для двухслойной системы, так и для периодических структур, содержащих в себе большое количество слоев. В данной работе под термином многослойная структура подразумевается множество нанослоев металл/оксид, которые были нанесены последовательно. Однако термин «многослойность» не обязательно подразумевает периодичность, поскольку в термине «многослойность» можно выделить несколько различных внутренних форм и структур (рис.1.1).

Существуют две модели, благодаря которым можно «предсказать» структуру полученных пленок. Они широко используются, поскольку базируются на простых экспериментальных параметрах. Модель Мовчана и Демчишина [24] первоначально была предложена для методов термического испарения, тогда как модель Тортона касается, в частности, методов вакуумного (ионно-плазменного) распыления [25].

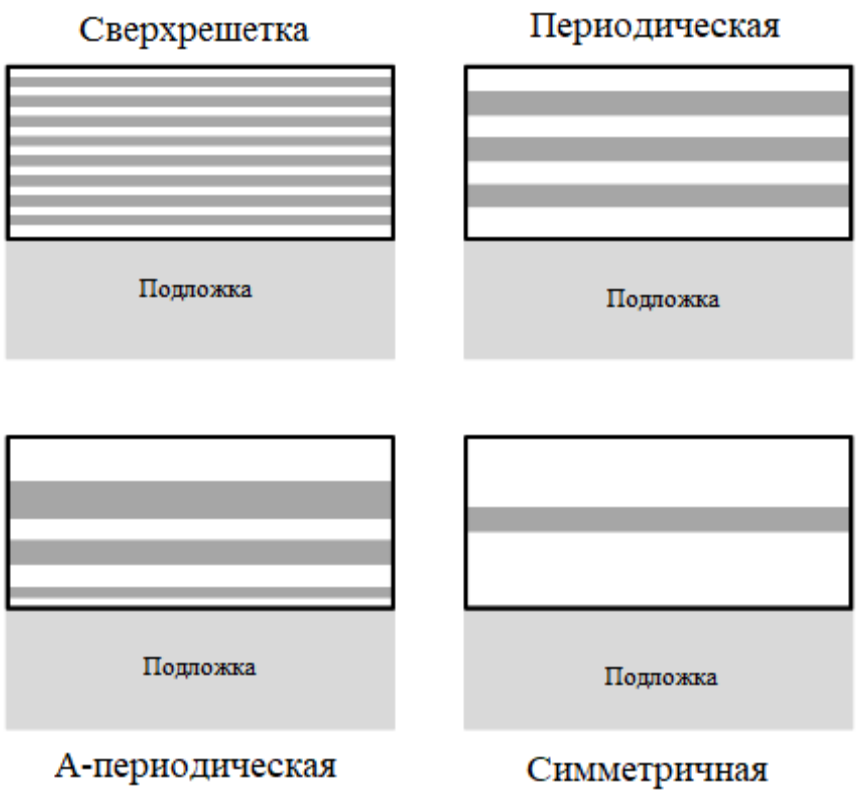


Рис. 1.1 - Схематическое представление различных многослойных наноструктур [22-23].

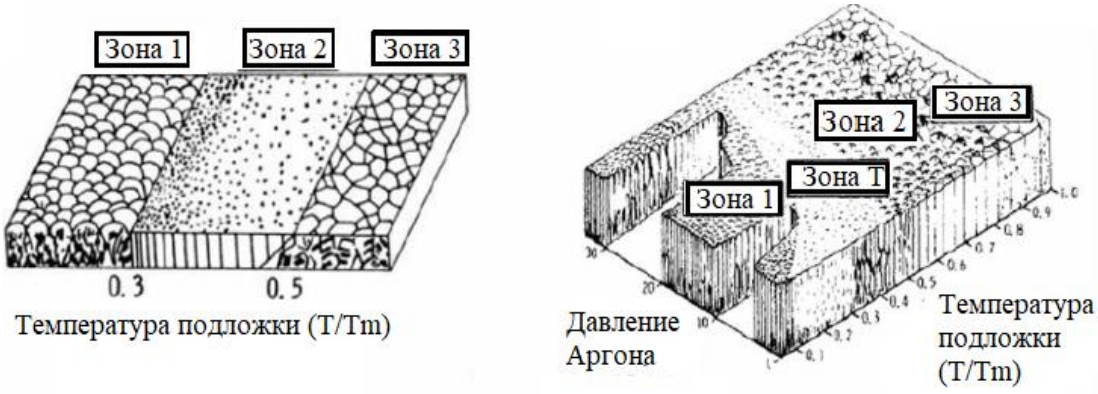


Рис. 1.2 - Структурные модели слоев в зависимости от температуры и давления аргона: а) по Мовчану и Демчишину [24], б) по Торнтону [25].

Однако, несмотря на то, что механизмы роста пленок различны, между моделями наблюдаются явные сходства независимо от выбранного метода осаждения. В обеих моделях рассматриваемые материалы кристаллизуются, поскольку в аморфном состоянии не существует никакой периодичности решетки

(отсутствует дальний порядок). Внешними параметрами, потенциально позволяющими изменять баланс в камере осаждения, являются рабочее давление и температура подложки. Таким образом, в этих моделях в зависимости от соотношения давление/температура можно получить различные структуры: от крупных зерен до мелких столбиков (рис. 1.2). В модели Торнтона давление выражается в микроторрах, а температурная шкала соответствует отношению температуры обработки (T) к температуре плавления (T_m) используемого материала. Зона 1 соответствует тонкой столбчатой структуре. Зона T представляет собой переходную зону, где рост сильно зависит от конкуренции роста между зернами. Зона 2 представлена толстыми столбиками, а третья зона – крупными равноосными зернами.

Все эти модели связывают механизмы роста с условиями осаждения пленок, что приводит к образованию различных структурных зон. Таким образом, зная ключевые параметры, влияющие на окончательную природу материала, осажденного из паровой фазы, можно более конкретно сосредоточиться на методах, используемых для структурирования и организации пленок в нанометрическом масштабе.

Например, методом реактивного газового распыления (РГР), приведенного в работе [22], были получены многослойные пленки нанометрового масштаба из трех металлических мишеней: титана, вольфрама и тантала с их оксидами, а именно пленки Ti/TiO_x, W/WO_x, Ta/TaO_x (рис. 1.3).

По мнению [22], при синтезе структур возникает необходимость контролировать рост, полностью охватывающий только одно из направлений пространства — толщину (направление z). Контроль этого параметра на наноуровне становится возможным за счет очень короткого времени впрыска кислорода (t_{on}) и отсутствия впрыска кислорода (t_{off}). Кроме того, можно управлять двумя другими направлениями пространства (x, y), комбинируя технику РГР и технику УНО (угол наклона осаждения). Попытка комбинирования этих двух методов до сих пор так и не была реализована.

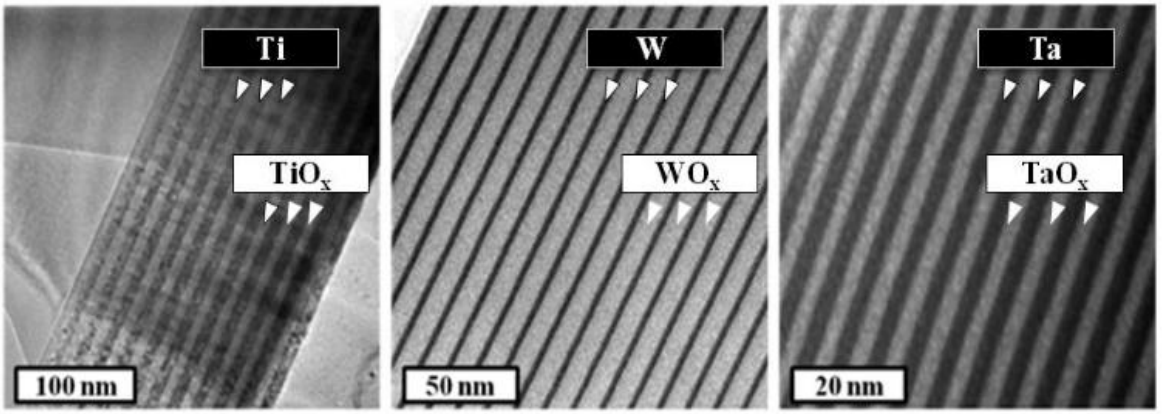


Рис. 1.3 - Микрофотографии мультислоев, полученные просвечивающей электронной микроскопией: Ti/TiO$_x$ слева, W/WO$_x$ в центре и Ta/TaO$_x$ справа, разработан по технологии РГР [22].

1.2 Электрические свойства многослойных наноструктур

Электрические свойства многослойных наносистем во многом аналогичны электрическим свойствам композитных наноструктур. В многослойных наноструктурах электронная проводимость так же варьируется в зависимости от концентрации металла (толщина металлического слоя) и размера частиц. Проводимость имеет металлический тип, когда металлические слои представляют собой сплошные проводящие среды: удельное сопротивление увеличивается с температурой. И наоборот, когда металлические слои являются дискретными и представляют собой совокупность наночастиц, хаотично расположенных в объеме диэлектрика, материал является изолирующим, и удельное сопротивление уменьшается с температурой. Между этими двумя режимами проводимости при фиксированной температуре удельное сопротивление может изменяться более чем на 10 порядков в зависимости от размера металлических гранул и сплошности металлического слоя (аналог порога перколяции в композитных материалах) (рис. 1.4 [26]).

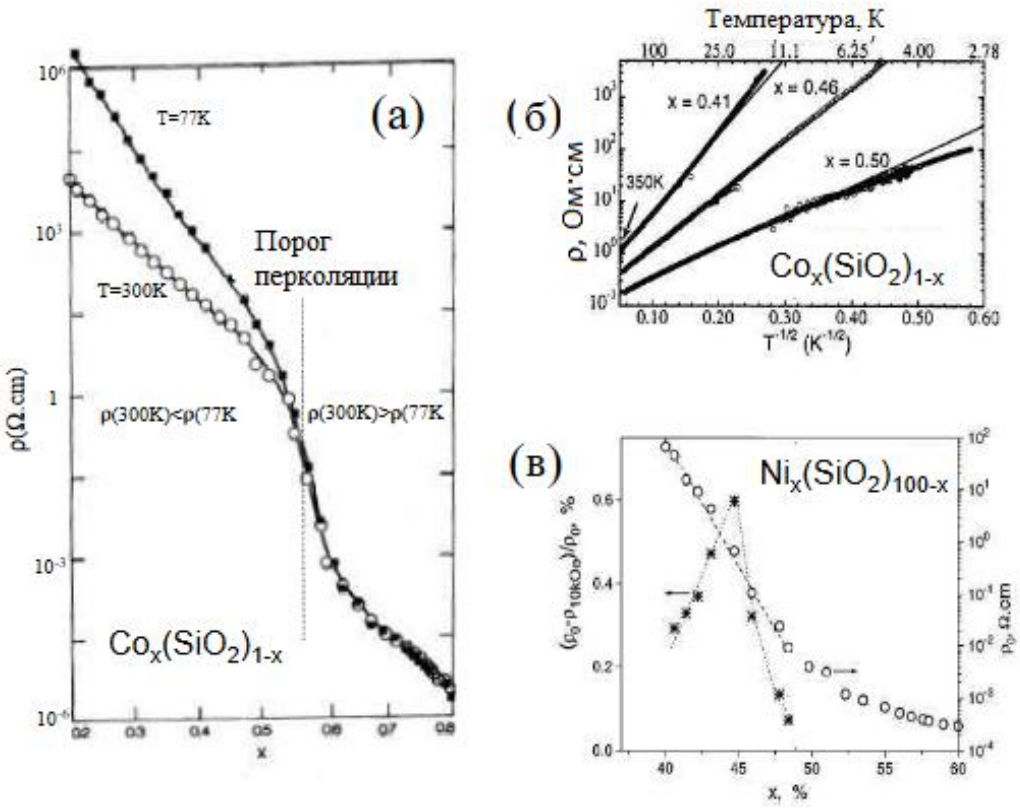


Рис. 1.4 - Основные электрические свойства композитных наноструктур: где а – концентрационная зависимость сопротивления гранулированных композитов $Co_x/(SiO_2)_{1-x}$ [27], б – температурная зависимость сопротивления гранулированных композитов $Co_x/(SiO_2)_{1-x}$ для разных значений x; в – концентрационная зависимость электро- [28] и магнитосопротивления [29] гранулированных композитов $Ni_x/(SiO_2)_{1-x}$.

1.3 Основные особенности магния

Магний широко исследовался, как возможный материал для хранения водорода, поскольку он имеет несколько уникальных характеристик, представляющих повышенный интерес для его применения. Он легкий, часто встречается в природе и стоит относительно недорого. Гидрид магния, MgH_2, представляет особый интерес из-за его высокой обратимой ёмкости по водороду, достигающей 7,6 масс. % [31]. С другой стороны, Mg образует стабильный гидрид

из-за сильных ионных связей Mg-H, что приводит к относительно высокой энтальпии образования, ΔH = -75 кДж/моль [1-4, 31, 34]. Это означает, что для достижения десорбции водорода при высоком давлении (значительно превышающим атмосферное) требуется высокая температура (порядка 400 К) [32-34]. Другая проблема при практическом применении Mg заключается в том, что он легко образует оксид (или даже гидроксид) при взаимодействии с воздухом из-за высокого сродства магния к кислороду [1-4, 31, 34]. Оксидный слой, образующийся на поверхности магния, действует как диффузионный барьер, что приводит к снижению скорости сорбции/десорбции водорода [31-35]. Кроме того, оксидный слой ограничивает количество центров диссоциации H_2, что ещё больше снижает скорость поглощения водорода [36]. Еще одной особенностью, отрицательно влияющей на кинетику сорбции, является то, что молекулы водорода плохо диссоциируют на «чистой» поверхности магния [36]. Наконец, первоначально образовавшиеся фазы гидрида магния создают «поверхностную оболочку», которая блокирует дальнейшее поглощение водорода. Это замедляет диффузию атомов водорода внутрь объема металла [35-36]. По кинетическим причинам реакция гидрирования полностью затухает, когда гидридный слой превышает 30-50 мкм [36-37]. Последняя закономерность свидетельствует о том, что полное гидрирование объемного магния практически невозможно даже при высоких давлениях и температурах.

1.4 Тонкопленочные многослойные материалы на основе магния

Производство тонких пленок магния с использованием методов магнетронного распыления (ВЧ или постоянного тока) стало новой областью исследований для решения проблем синтеза MgH_2, поскольку оно позволяет в некоторой степени контролировать структуру и толщину пленочного слоя в нанометровых масштабах [36-37]. Формирование тонких пленок предполагает другой способ достижения большой площади поверхности, которая улучшит спо-

собность магния аккумулировать водород, в то время как нанесение каталитического тонкопленочного верхнего слоя обеспечивает дополнительные преимущества за счет улучшения кинетики сорбции. Кроме того, пленки представляют собой прекрасные модельные системы для исследования взаимосвязи между микроструктурой и свойствами сплавов на основе магния, аккумулирующих водород [37].

Было показано, что образование многослойного тонкопленочного комплекса снижает температуру десорбции водорода для магния, а также повышает кинетику сорбции [37-38]. Эта структура получается путем чередования магниевого и каталитического слоев во время процедуры тонкопленочного осаждения. Особенности хранения водорода в многослойных тонких пленках достаточно широко исследовались различными авторами. Фуджи и др. сообщили о трехслойной системе хранения водорода (Pd/Mg/Pd), которая поглощает ~5 масс. % водорода при 373 К и давлении водорода 1 бар, а полная дегидрация осуществляется при температуре около 363 К [32, 39]. Авторы предположили, что пониженная температура десорбции водорода, обнаруженная в тонких пленках Mg/Pd, связана с явлением, развивающимся в нанокомпозитных интерфейсных областях между слоями Pd и Mg, и называемом кооперативным явлением [34, 38, 40].

Рис. 1.5 иллюстрирует схематическую диаграмму кооперативных явлений. При повышении температуры образца сначала происходит десорбция водорода из пленок Pd из-за более низкой температуры десорбции Pd по сравнению с Mg. Это вызывает сжатие пленок Pd, вызывая сжимающие напряжения с обеих сторон слоя Mg. Авторы утверждают, что напряжение сильно влияет на пленку Mg, дестабилизируя поглощенный водород, который затем десорбируется при более низкой температуре [34, 40].

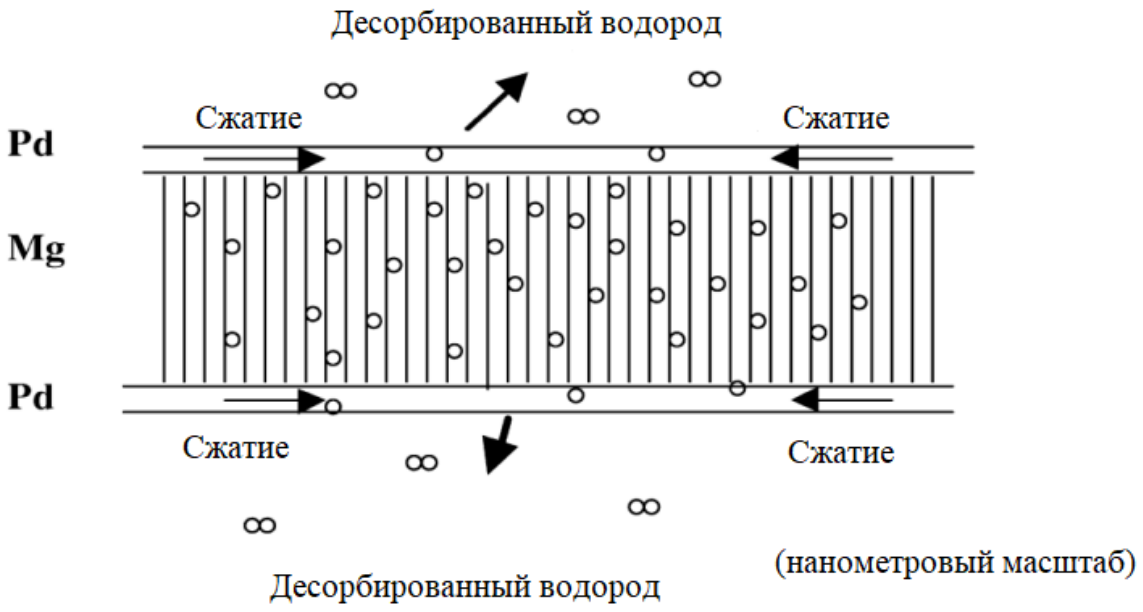


Рис. 1.5 - Схематическая диаграмма кооперативных явлений на гидрированной пленке Pd/Mg/Pd [32].

Важным параметром, который влияет на «производительность» многослойных структур хранения водорода, является толщина слоя Mg. Хигучи и др. сообщили, что увеличение толщины слоя Mg с 25 до 800 нм в образцах Pd/Mg/Pd приводит к быстрому снижению температуры дегидрирования [32]. Это подтверждается профилями термодесорбционной спектроскопии (ТДС) на рис. 1.6, которые показывают сдвиг положения пика в сторону более низких температур с увеличением толщины Mg [41]. С другой стороны, зависимости водородосорбционных свойств Mg от толщины пленки Pd не наблюдается [37].

Сообщается, что количество водорода, поглощенного трехслойными образцами Pd/Mg/Pd, составляет ~ 5 масс. % и почти не зависит от толщины Mg [32, 34-37]. Это контрастирует с результатами для двухслойных слоев Pd/Mg, напыленных методом высокочастотного напыления, которые демонстрируют снижение содержания водорода с увеличением толщины [37, 38]. С другой стороны, Имамура с соавторами сообщили об увеличении содержания водорода при увеличении толщины пленки Mg в напыленном постоянным током Pd/Mg [32, 34-37]. Эти результаты были получены в результате мониторинга измене-

ний отражательной способности образцов при гидрировании и представлены на рис. 1.7. Показано небольшое изменение кинетики сорбции с увеличением толщины Mg.

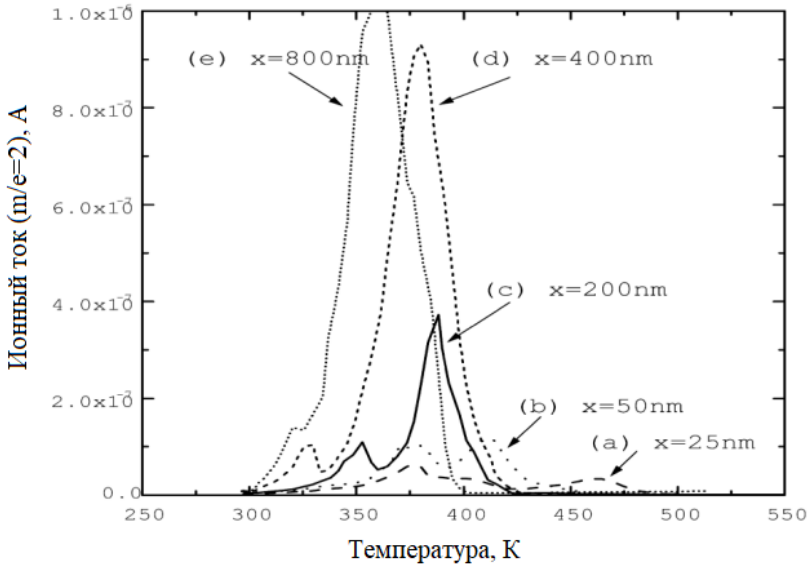


Рис. 1.6 - Спектры ТДС нескольких гидрированных пленок $Pd_{(50\ нм)}/Mg_{(x\ нм)}/Pd_{(50\ нм)}$ с x = 25, 50, 200, 400 и 800 нм [37].

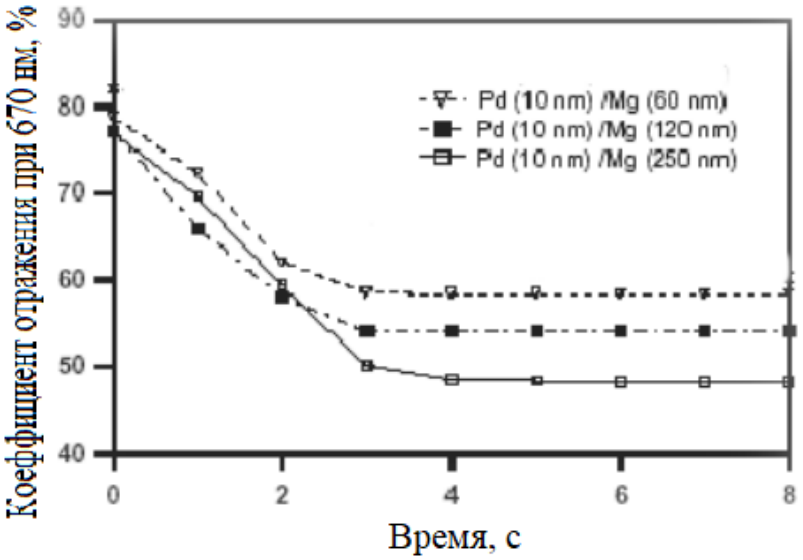


Рис. 1.7 - Изменение во времени оптического коэффициента отражения слоев Mg, покрытых Pd, различной толщины [38].

Согласно Фуджи толщина слоя Mg также влияет на уровень напряжения, индуцируемого на поверхности Mg [31]. Показано, что многослойные пленки с тонким слоем Mg не отслаиваются от подложки, вызывая анизотропную деформацию магния. Это приводит только к небольшому сжимающему напряжению в плоскости пленки Mg, уменьшая величину кооперативных явлений и, следовательно, улучшая термодинамику системы [36]. С другой стороны, тонкопленочные образцы, отслоившиеся от подложки, были подвержены деградации.

Изменение количества слоев многослойной тонкопленочной структуры изучалось как альтернативный способ улучшения характеристик хранения водорода. Крозер и Касемо обнаружили, что большинство поглощенных атомов водорода захватываются на границах раздела Pd/Mg, где сосредоточены дефекты из-за несоответствия решеток Pd-Mg [38]. Рис. 1.8 иллюстрирует резкое увеличение поглощения водорода многослойной структурой Pd/Mg/Pd/Mg по сравнению с простыми пленками Mg, покрытыми Pd. Это связано с большим количеством областей интерфейса Pd/Mg в многослойном образце. С другой стороны, сообщалось, что присутствие водорода на границе раздела Pd/Mg предотвращает взаимную диффузию водорода [38-40]. По согласованию с Крозером, Касемо и Хигучи сообщили, что поглощение водорода в пленке Mg структуры Pd/Mg/Pd почти вдвое больше, чем в бислоях Pd/Mg с такой же толщиной пленки Mg (800 нм) [32, 38].

Измерения ТДС показали зависимость температуры дегидрирования Mg от количества слоев в многослойной структуре [32]. Спектры ТДС многослойных тонких пленок Pd/Mg представлены на рис. 1.9 в зависимости от количества слоев. Температура десорбции водорода явно смещается в область более низких температур с увеличением количества слоев. Такое поведение объясняется дополнительным напряжением, приложенным к поверхности Mg со стороны пленок Pd в соответствии с множественным эффектом кооперативных явлений.

Также было показано, что наличие смешанной зоны между слоями улучшает свойства сорбции водорода с точки зрения десорбционной способности и срока службы пленки в цикле абсорбции/десорбции [39].

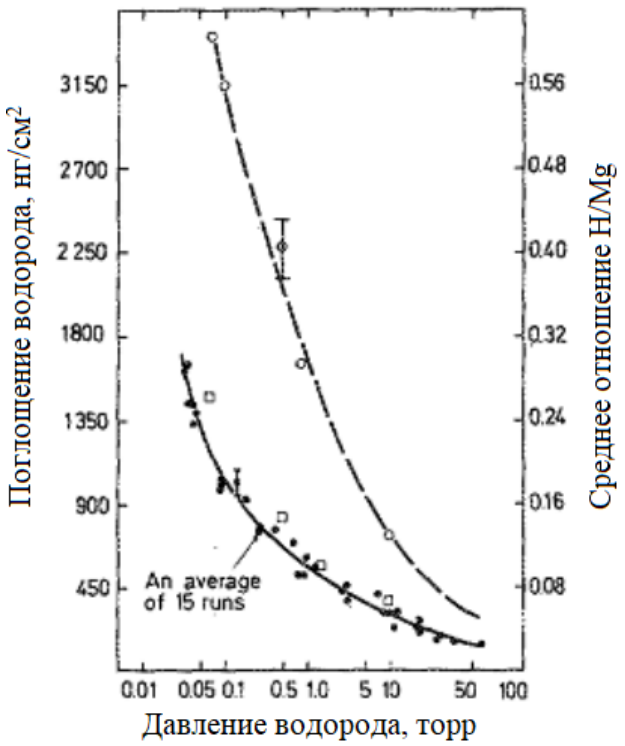


Рис. 1.8 - Общее поглощение водорода измерено с помощью кварцевых микровесов при различных давлениях при 293 К: ○ –пленка Pd/Mg/Pd/Mg/Pd с Pd = 130 Å и Mg = 3900 Å, □ - данные для Mg толщиной 390 нм, покрытые палладием, ● - данные для слоя Mg, покрытого палладием, длиной 780 нм [38].

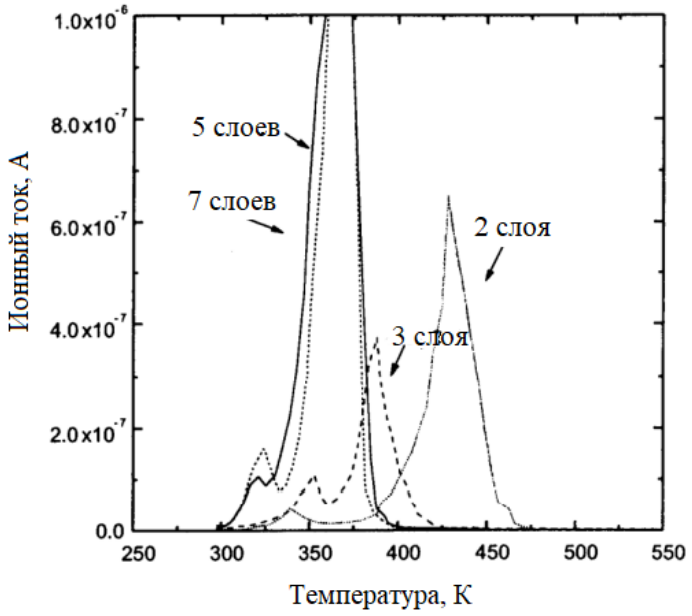


Рис. 1.9 - Профили TDS многослойных тонких пленок $Pd_{(50\ нм)}/Mg_{(200\ нм)}$ в зависимости от количества слоев [38].

Сонг и др. сообщали о сплавлении на границе раздела Pd/Mg многослойных тонкопленочных структур при температурах выше 520 К [40]. Этот результат может оказаться полезным в случае многослойных пленок Ti/Mg, если предположить, что образование такого сплава повышает сорбционные свойства Mg по водороду [41].

1.5 Многослойные системы Mg/NbO.

Сплавы на основе Mg являются многообещающими материалами для хранения водорода из-за их высокой плотности хранения (в MgH_2 до 7,6 масс. %), низкой стоимости и большим числом циклов десорбция-адсорбция. Поэтому в последние годы было предпринято много усилий для борьбы с недостатками магния путем наноструктурирования, катализа, легирования и синтеза многофазных композитов. Было доказано, что в отношении катализа переходные металлы (ПМ) и их оксиды являются примером эффективных катализаторов.

Авторами [42] было высказано предположение, что многовалентность ПМ в основном отвечает за их каталитическое влияние на систему Mg/MgH_2, и это, в основном, объясняется более легким переносом электронов в многовалентных ПМ. Например, нанопокрытие многовалентных катализаторов на основе Ti может снизить температуру десорбции и увеличить кинетику выделения водорода из MgH_2, что снижает энергию активации десорбции до 30,8 ± 1 кДж моль$^{-1}$ H_2 [41-42]. Бархардариен [43] предположил, что на каталитическую активность влияют четыре различных свойства соединения ПМ, а именно большое количество структурных дефектов, низкая стабильность, высоковалентное состояние иона ПМ и высокое сродство иона ПМ к водороду. В работе [44] было обнаружено, что дефицитные по кислороду промежуточные оксиды и тройные оксиды играют ключевую роль в катализе реакций Mg/MgH_2.

Чтобы точно определить влияние состава, структуры и поверхности раздела фазы ПМ на свойства хранения водорода, авторами [45-46] были исследованы композитные многослойные пленки Mg/ПМ и легирующая пленка. Балди [47] используя термодинамику гидрирования в пленках магния, предложил упругую модель для интерпретации изменения давления водородного «плато» [46, 48]. Хам [49] сообщил, что индуцированный напряжением орторомбический гидрид магния термодинамически дестабилизируется в мультислоях Mg/Nb, а десорбция водорода происходит при комнатной температуре в мультислоях O-$MgH_{2(10\ нм)}$/O-$NbH_{(10\ нм)}$. Хорошо известно, что слой палладия, нанесенный сверху магниевого слоя, может не только служить защитным слоем для предотвращения окисления Mg, но также может действовать как катализатор для ускорения поглощения/десорбции Mg/MgH_2 [49]. Хигучи и др. сообщили, что температура десорбции трехслойных сэндвич-пленок Pd/Mg/Pd может быть ниже 373 К из-за кооперативных явлений за счет упругих взаимодействий между наноструктурированным Mg и слоями Pd. А так же установил, что фазовый переход между Pd и Mg вдоль границы раздела во время дегидрирования в пленке Mg/Pd происходит при более низкой температуре и, было показано, что дополнительная межфазная свободная энергия в тонкой пленке и каталитический эффект Pd способствуют низкотемпературному дегидрированию композитных

пленок Mg/Pb [49]. Ксин [46] сообщил, что трехслойные пленки Mg-Pd могут обратимо дегидрироватся при комнатной температуре за счет изменения толщины прослоек Ti и Al, соответственно.

Таким образом, добавление 3d-переходных металлов и их оксидов (Nb_2O_5, TiO_2, Al_2O_3) в качестве катализаторов может улучшить свойства дегидрирования. Однако эффект, обусловленный кинетикой, в тонких пленках достоверно не разделяется от эффекта, связанного с термодинамикой слоистой структуры. Кроме того, чрезвычайно редко проводились подробные исследования реакции гидрирования/дегидрирования, протекающие на поверхности раздела между Mg и ПМ (включая их оксиды). Также редко исследовались синергетические катализирующие эффекты ПМ и оксидов ПМ на реакции Mg/MgH_2.

1.5.1 Влияние рекомбинации Nb_2O_5 на дегидридизацию Mg.

На рис. 1.10а показана кинетика гидрирования пленок Mg/Nb, Mg/Nb_2O_5 и $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ соответственно, измеренная при давлении водорода 3 МПа при 473 К. Емкость хранения водорода и кинетика всех трех типов пленок Mg/NbO_x заметно превосходят чистый Mg при тех же условиях. Пленка $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$, очевидно, демонстрирует наилучшие кинетические свойства гидрирования: всего за 15 мин достигается емкость более 4 масс. % при 473 К. Для пленок Mg/Nb_2O_5 и Mg/Nb способность поглощать водород составляла около 3,7 масс. %, в то время как кинетика Mg/Nb_2O_5 превосходила кинетику Mg/Nb.

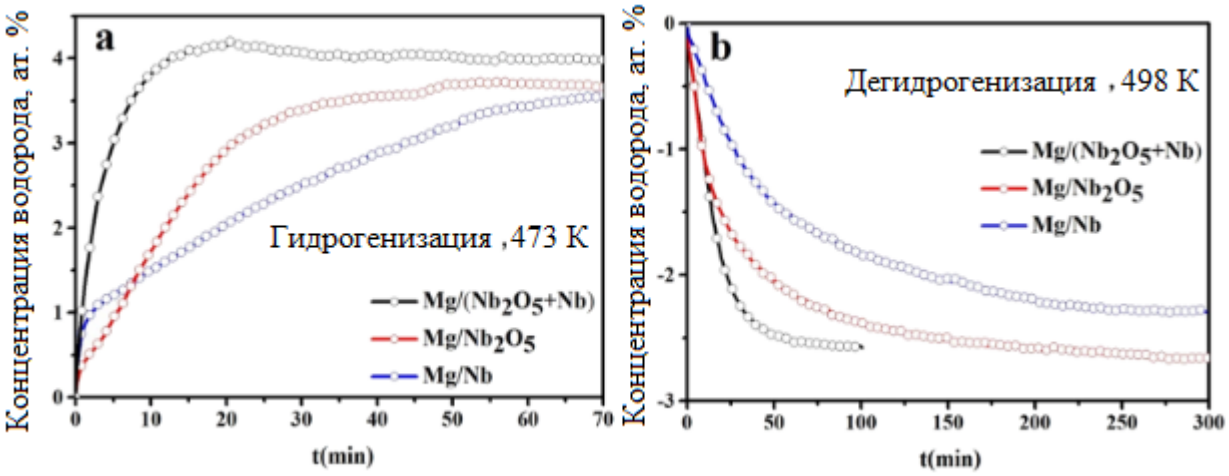


Рис. 1.10 - Кривые изотермического поглощения водорода пленками Mg/NbO_x при давлении водорода 3 МПа при 473 К (а). Кривые изотермической десорбции водорода пленками Mg/NbO_x при 498 К (б) [50].

Кроме того, кинетика десорбции водорода этих трех пленок была измерена при 498 К в вакууме, как показано на рис. 1.10b. Пленка $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ показала наилучшую кинетику, и потребовалось всего 50 минут для выделения 2,6 масс. % и 2,2 масс. % H_2 соответственно. То есть каталитический эффект находится в последовательности $(Nb_2O_5 + Nb)>Nb_2O_5>Nb$, и очевидно, что гибридные катализаторы $(Nb_2O_5 + Nb)$ проявляют превосходный каталитический эффект как для кинетики десорбции, так и для кинетики абсорбции.

Чтобы сравнить температуры дегидрирования трех пленок, были проведены исследования термодесорбционных масс-спектров (ТДМС), которые показаны на рис. 1.11. Для каждого образца имеется только один очевидный пик дегидрирования, который возникает в результате дегидрирования MgH_2.

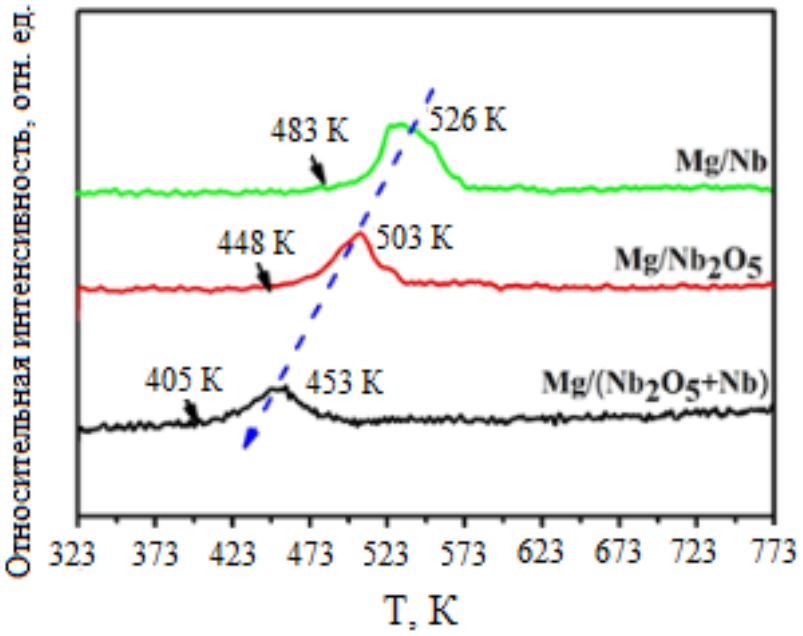


Рис. 1.11 - Профили ТДМС пленок Mg/NbO_x после гидрирования [50].

Потенциально, в пленке Mg/Nb может образовываться гидрид Nb. Однако из-за его чрезвычайно малого содержания он не показывает пик реакции дегидрирования гидрида Nb на кривой ТДМС. Можно видеть, что температура дегидрирования Mg/Nb_2O_5 ниже, чем у Mg/Nb. Это согласуется с результатами легирования катализаторами в шаровой мельнице и объясняется реакциями электронного обмена с молекулами водорода, ускоряющими реакцию газ - твердое тело [41-42]. Важно отметить, что начальная температура десорбции и максимальная температура у структуры $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ являются самыми низкими, составляя 405 К и 453 К, соответственно, что намного ниже, чем у пленок Mg/Nb_2O_5 и Mg/Nb. Это является самым низким значением среди тех магниевых пленок легированных ТМ, о которых сообщалось в литературе [41-42].

1.5.2 Микроструктуры многослойных пленок (Mg/NbO_x) в различных состояниях.

На рисунке 1.12 представлены рентгенограммы пленок Mg/Nb, Mg/Nb_2O_5 и $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ в исходном состоянии (после осаждения), после гидрирования и дегидрирования, соответственно. В пленке Mg/Nb в исходном состоянии, как показано на рис. 1.12 a, рентгенограмма содержит в основном пики от Mg, Nb и следы интерметаллического соединения Mg_6Pd. После гидрирования весь Mg превращается в MgH_2, а после дегидрирования происходит его восстановление. Такая картина наблюдается для всех вариантов пленок, с различным составом слоёв - катализатора. Слабые дифракционные пики от MgO указывают на образование небольшого количества оксида магния во время гидрирования/дегидрирования. Пики от ниобия не обнаруживаются на рентгенограммах в состояниях гидрирования и дегидрирования из-за его очень малого количества.

Для многослойной пленки Mg/Nb_2O_5, как показано на рис. 1.12 b, осажденный образец содержит не только небольшое количество Nb_2O_5, но и незначительное количество NbO_2. Хотя дифракционный пик MgO не был отчетливо обнаружен в исходном состоянии, он четко виден после гидрирования и дегидрирования. Поскольку электроотрицательность Mg (1,31) меньше, чем у Nb (1,59), способность Mg терять электрон выше, чем у Nb. Соответственно, авторы предполагают, что произошла реакция между частью Mg и Nb_2O_5 при их совместном осаждении. Эти реакции окисления оказывают значительное влияние на поглощение водорода и десорбцию Mg.

На рис. 1.12 c представлены рентгенограммы многослойного $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ в трех состояниях [50]. Рентгенофазовый анализ показал, что гибридная мишень (Nb_2O_5 + Nb) в основном состоит из NbO и небольшого количества NbO_2 до распыления. Важно отметить, что в образце после осаждения были обнаружены не только NbO_2, но и Nb_4O_5. В исходном состоянии присутствуют также пики и от MgO. Таким образом, по мнению авторов, между Mg и NbO_x

при напылении происходит химическое взаимодействие. В гидрированном состоянии был обнаружен только Nb_2O_5. Принимая во внимание приведенный выше рентгенодифракционный анализ и те изменения, которые протекают при десорбции водорода структурами Mg/Nb, Mg/Nb_2O_5 и $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$, авторы предположили, что переход между фазами NbO_x с промежуточными валентными состояниями, играют решающую роль в катализе водорода и дегидрировании Mg/MgH_2.Сравнение различных типов оксидов ниобия показало, что NbO проявляет наилучший каталитический эффект для диссоциации водорода из-за электронных состояний Nb.

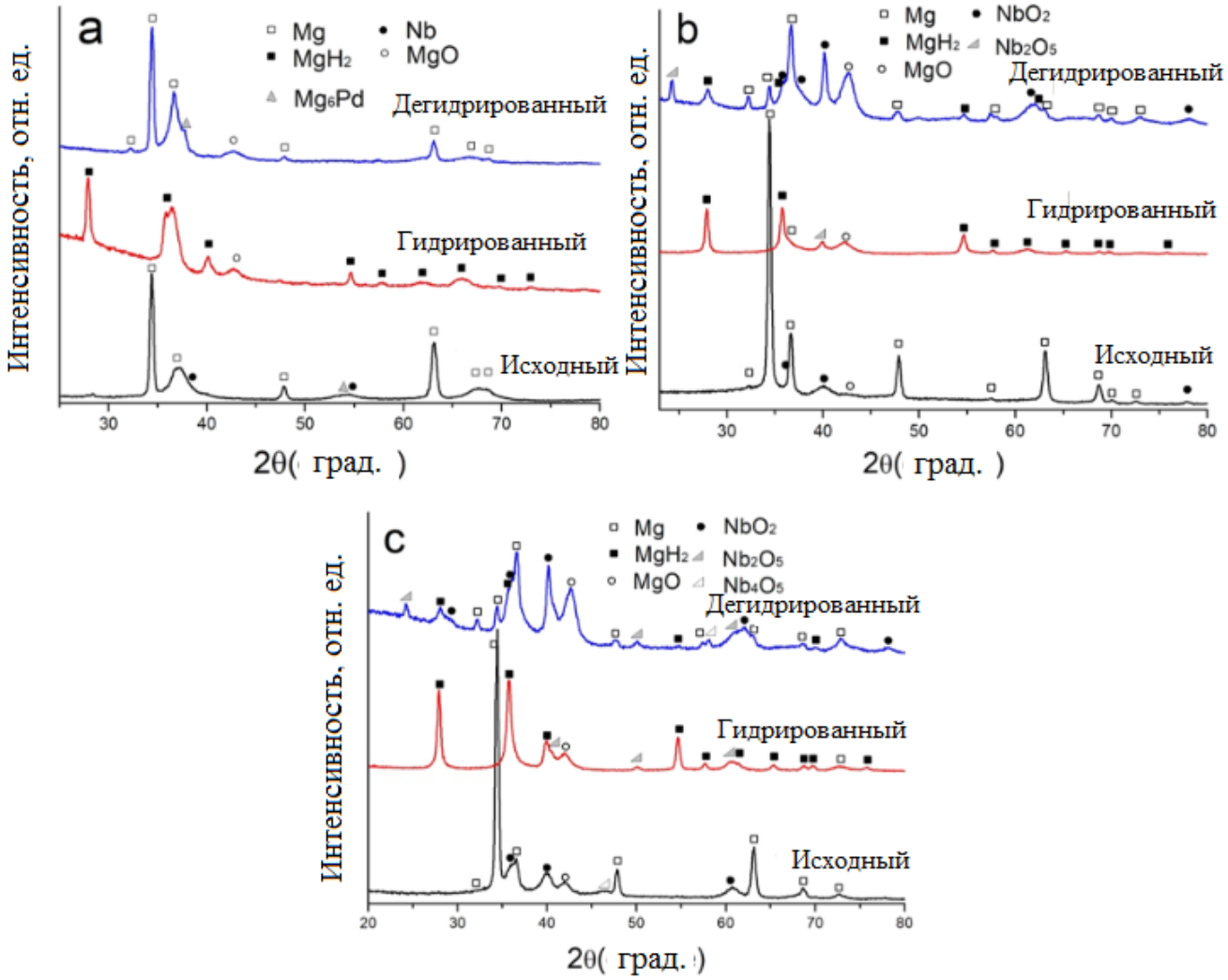


Рис. 1.12 - Рентгенограммы многослойных пленок (Mg/NbO_x) в состоянии после осаждения, гидрирования и дегидрирования. (а) Mg/Nb, (б) Mg/Nb_2O_5 и (с) $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ [50].

Можно заметить, что только напыленные пленки демонстрируют особенности преимущественной ориентации, а дегидрированные пленки — нет. Одна из причин заключается в том, что отдельные магниевые зерна в процессе гидрирования взаимодействуют с водородом, образуя мелкозернистую фазу поликристаллического гидрида магния. Другая причина состоит в том, что NbO_x находится в промежуточном валентном состоянии и образование MgO на границах раздела металл-оксид, также влияют на ориентацию магниевых зерен.

Чтобы дополнительно проверить предложенный выше переход, для всех исследованных пленок было проведено ПЭМ наблюдение [44]. На рис. 1.13 а показано ПЭМ - изображение поперечного среза многослойной пленки Mg/Nb, полученного в светлопольном разрешении, в котором хорошо видны отдельные границы раздела между слоями Mg (светлые области) и Nb (темные области). Несколько интерфейсов вблизи подложки довольно плоские; однако последующие границы раздела Mg/Nb вблизи поверхности - волнистые.

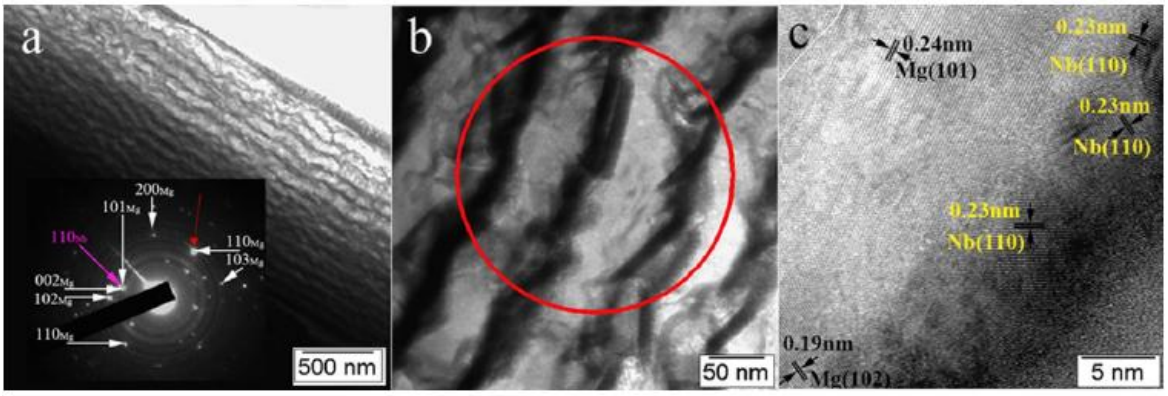


Рис. 1.13 - Микрофотографии ПЭМ многослойной пленки Mg/Nb в состоянии после осаждения: где а – ПЭМ – микрофотография поперечного сечения пленки со вставкой электронограммы, соответствующей области на рис. b, b - светлопольное ПЭМ - изображение, с - микрофотография высокого разрешения.

Это может быть связано с несоответствием деформаций, возникающих между жесткой подложкой и многослойной пленкой. Кроме того, это может

быть связано и с повышением температуры при напылении. На вставке к рис. 1.13 a показана электронограмма, соответствующая отмеченной кружком области на рис. 1.13 b. Анализ этих микрофотографий доказывает, что светлые и темные области представляют собой Mg и Nb на рис. 1.13 b соответственно. Обнаружено, что и Mg, и Nb представляют собой зерна наноразмерной величины, это показано на микрофотографии высокого разрешения (рис. 1.13 c).

На рис. 1.14 a представлено увеличенное изображение, соответствующее области вблизи подложки исходной пленки Mg/Nb_2O_5. На вставке к рис. 1.14 a показано темнопольное изображение нанокристалла Mg размером примерно 40 нм, соответствующее дифракционной плоскости Mg (101) на рис. 1.14 b. Анализ электронограммы (рис. 1.14 b) показывает, что не только Mg и Nb_2O_5, но и NbO_2 присутствуют в осажденной пленке Mg/Nb_2O_5, что согласуется с вышеупомянутыми результатами рентгеновской рефлектометрии (рис. 1.12). Таким образом, это подтверждает, что NbO_2 образовался в процессе напыления Mg/Nb_2O_5. Кроме того, высокоразрешающая микрофотография поверхности, представленная на рис. 1.14 c, подтверждает приведенные выше результаты. Эти подробные наблюдения с помощью ПЭМ и вышеупомянутые результаты рентгеновской дифракции (рис. 1.12 b) в совокупности показывают, что осажденные многослойные пленки Mg/Nb_2O_5 могут генерировать многовалентные катализаторы Nb(+5) и Nb(+4) в процессе напыления. С термодинамической точки зрения MgO (ΔH ~ -635 кДж/моль) более стабилен, чем Nb_2O_5 (ΔH ~ -379 кДж/моль) [44]. Поэтому, можно предположить, что протекает следующая реакция: $Mg + Nb_2O_5 \rightarrow 2NbO_2 + MgO$. То есть во время распыления высоковалентный Nb_2O_5 подвергся неполному восстановлению и превратился в низковалентный NbO_2 с образованием небольшого количества MgO. Эта реакция играет важную роль в последующем дегидрировании Mg.

На рис. 1.15 a представлено светлопольное ПЭМ изображение, показывающее типичную морфологию поперечного сечения пленки $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$. На рис. 1.15 b показана электронограмма, снятая из обведенной области на рис.

1.15 a. Расшифровка электронограммы указывает на сосуществование Mg, Nb, Nb_2O_5, NbO_2 и Nb_4O_5, что полностью совпадает с результатами рентгеновской дифракции (рис. 1.12c). Аналогично все фазы в пленке Mg/(Nb_2O_5 + Nb) представляют собой нанокристаллы. На рис. 1.15 c показано темнопольное изображение нанокристаллов Mg полученное с помощью дифракции. Рис. 1.15 b доказывает сосуществование многовалентных катализаторов в пленке Mg/(Nb_2O_5 + Nb).

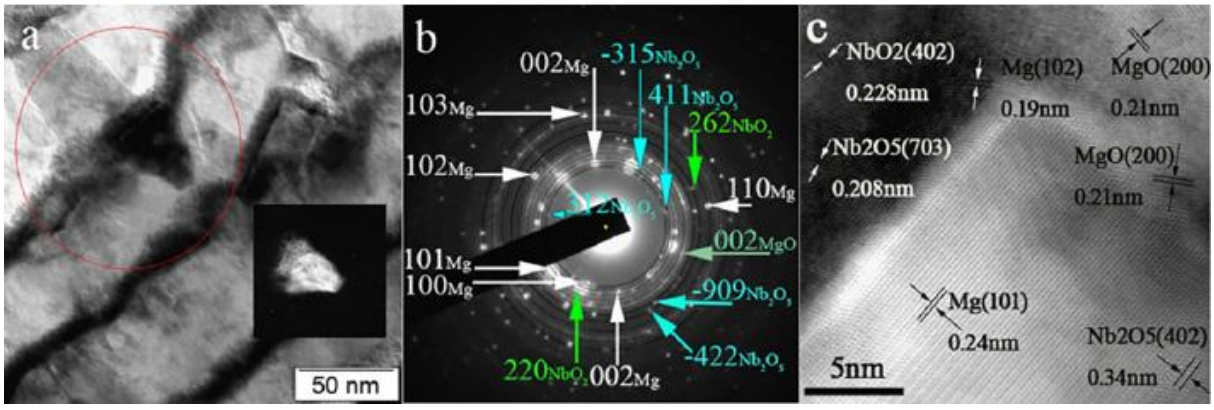


Рис. 1.14 - ПЭМ - микрофотографии осажденной многослойной пленки Mg/Nb_2O_5: где a - светлопольное изображение со вставкой темнопольного изображения зерна магния, b - электронограмма области, отмеченной на рис. a, c - микрофотография высокого разрешения [50].

Судя по наблюдениям микроструктуры всех перечисленных многослойных пленок, пленка Mg/(Nb_2O_5 + Nb) имеет более высокое валентное и больше промежуточных состояний NbO_x (NbO_2 и Nb_4O_5), чем пленка Mg/Nb_2O_5 и пленка Mg/Nb. Следовательно, многовалентный NbO_x является основной причиной хороших дегидрирующих свойств, поскольку пленка Mg/(Nb_2O_5 + Nb) демонстрирует наилучшие свойства для хранения водорода.

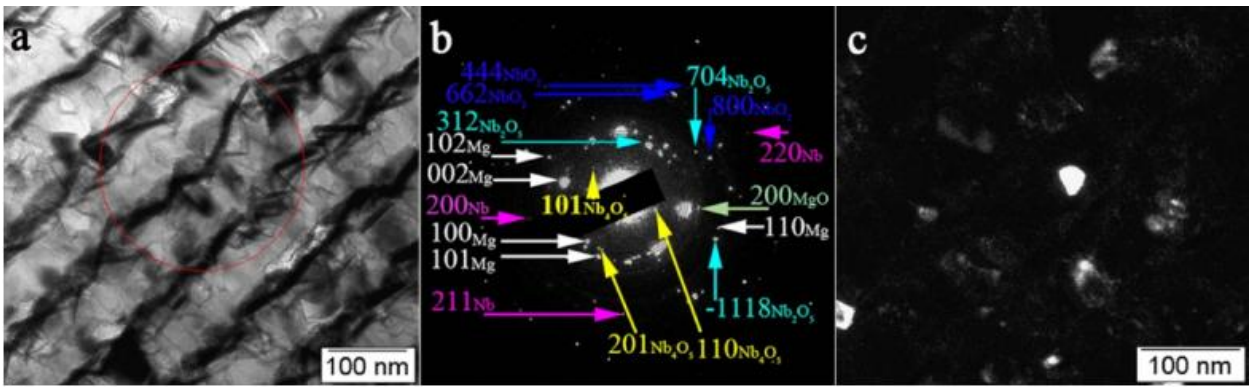


Рис. 1.15 - ПЭМ - микрофотографии осажденной многослойной пленки $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$: где a - светлопольное изображение, b - электронограмма, отмеченной области на рис. a, c - темнопольное изображение [50].

1.5.3 Переходы между модификациями оксида ниобия в дегидрированном (Mg/NbO_x) и механизм катализа

Для выявления каталитической роли NbO_x, были проведены подробные исследования эволюции микроструктуры пленки (Mg/Nb_2O_5) при гидрировании и дегидрировании с помощью ПЭМ [50]. Как показано на рис. 1.16 a, структура гидрированной пленки (Mg/Nb_2O_5) не разрушается и сохраняется, но границы раздела металл-оксид стали еще более волнистыми из-за объемного расширения слоев в момент перехода Mg в MgH_2. Другие гидрированные пленки обладают теми же свойствами. На (рис. 1.16 b и d) показана электронограмма и микрофотография, соответственно, снятая с отмеченной области на рис. 1.16 c.

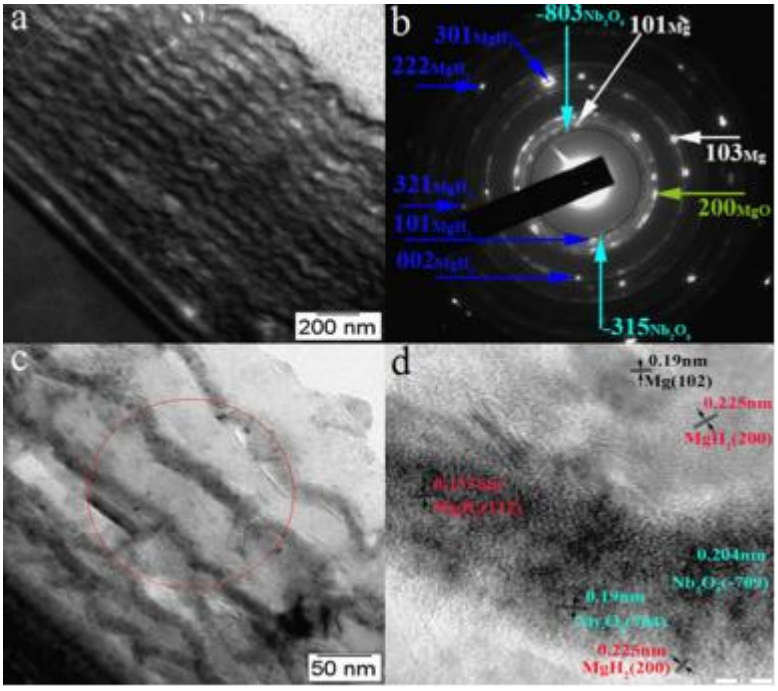


Рис. 1.16 - ПЭМ - микрофотография гидрированной многослойной пленки Mg/Nb_2O_5, где a - типичная морфология поперечного сечения, b - электронограмма, отмеченной области на рис. c, c - светлопольное изображение, d - высокоразрешающая ПЭМ - микрофотография, соответствующая отмеченной области на (c).

Анализ электронограммы показал, что гидрированная многослойная пленка состоит из MgH_2, Mg, Nb_2O_5 и MgO. Присутствие малого количества магниевой фазы обусловлено частичным дегидрированием MgH_2 в условиях высокого вакуума во время наблюдений. Однако, учитывая, что в исходной пленке после напыления присутствуют как Nb_2O_5, так и NbO_2, в образце после гидрирования обнаруживается только Nb_2O_5. Это доказывает, что при абсорбции водорода NbO_2 с валентностью Nb (+4) полностью переходит в Nb_2O_5 с валентностью Nb (+5). Следовательно, при абсорбции водорода происходит одновременно две реакции: образование MgH_2 и окисление низковалентного NbO_2 с образованием высоковалентного Nb_2O_5. Реакция окисления NbO_2 дает дополнительный электрон для образования MgH_2.

Чтобы лучше понять эволюцию валентного состояния оксидов ниобия в результате абсорбции и десорбции водорода, авторами [51] было проведено ПЭМ - наблюдение микроструктуры дегидрированной пленки $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$, которая имеет лучшие характеристики поглощения и десорбции водорода среди трех исследованных структур (рис. 1.17 и 1.18).

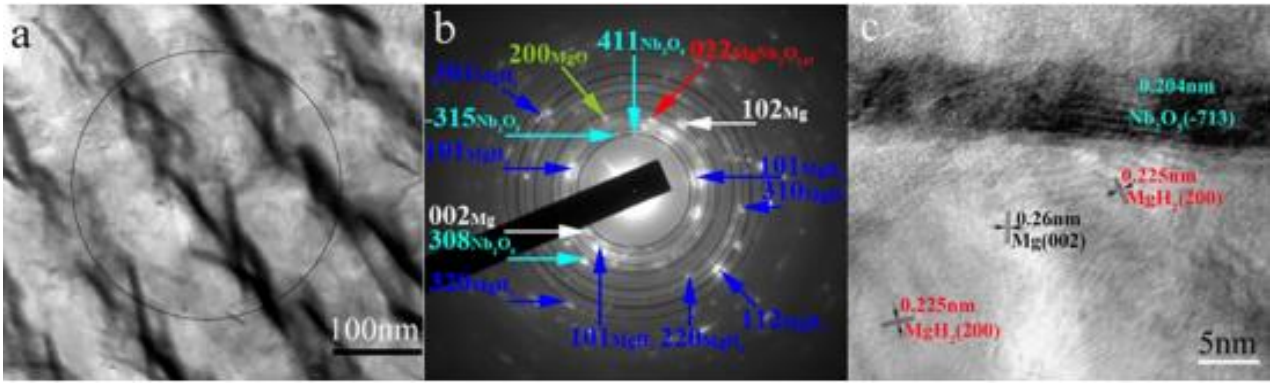


Рис. 1.17 - Микрофотографии ПЭМ гидрированной многослойной пленки $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$: где a - светлопольное изображение, b - электронограмма, взятая из отмеченной области в (a), c - высокоразрешающая ПЭМ - микрофотография, соответствующая отмеченной области на рис. a.

Из рис. 1.18 a видно, что морфология интерфейса дегидрированной пленки $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ стала гораздо более изогнутой, чем у образца в исходном состоянии. Однако интерфейс всей пленки остается практически нетронутым и его можно четко идентифицировать. Рис. 1.18 b, c представляет собой типичное светлопольное ПЭМ изображение, а электронограмма и высокоразрешающая ПЭМ микрофотография были взяты из области, приведённой на рис. 1.18 b. Их анализ показал присутствие Mg, MgH_2, Nb, NbO_2, Nb_4O_5 и Nb_2O_5. Кроме того, высокоразрешающее ПЭМ изображение рис. 1.18 d, показывает присутствие наночастиц Mg вокруг NbO_2 и наночастицы MgH_2, которые не полностью дегидрируются. Эти результаты согласуются с рентгеноструктурным анализом. Так, при дегидрировании пленки $Mg/(Nb_2O_5 + Nb)$ валентность Nb(+5) в Nb_2O_5

частично восстанавливается до Nb(+4) в NbO_2 и до валентности Nb(+5/2) в Nb_4O_5. Это структурное превращение связано с переносом электрона при дегидрировании, который образуется при восстановлении NbO_x. Микроструктура дегидрированной пленки Mg/(Nb_2O_5 + Nb) после цикла абсорбция/десорбция водорода аналогична микроструктуре исходной пленки, что указывает на обратимость переходов между NbO_x в реакциях поглощения и выделения водорода.

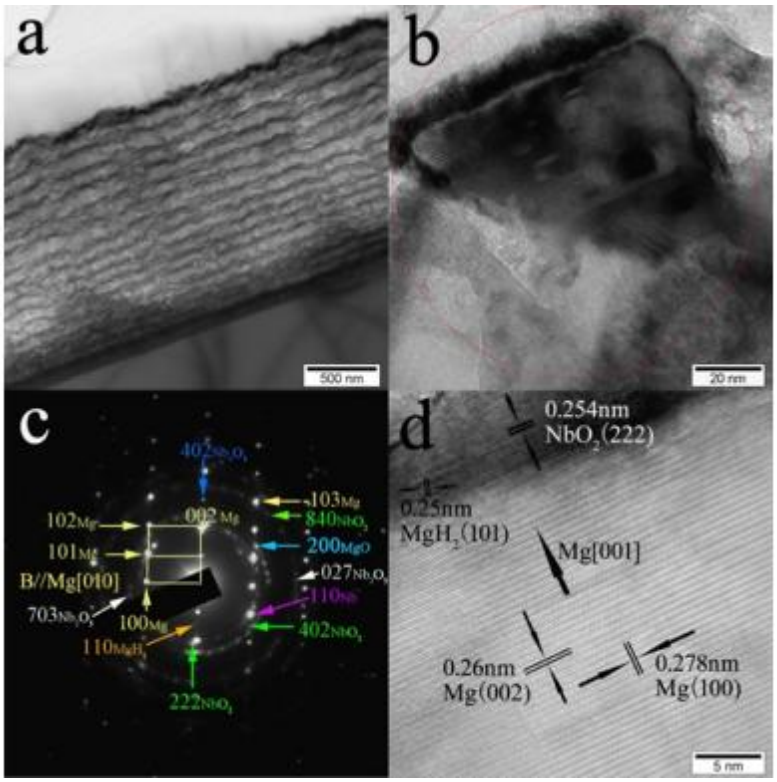


Рис. 1.18 - ПЭМ - микрофотографии дегидрированной многослойной пленки Mg/(Nb_2O_5 + Nb): где a - морфология поперечного сечения, b - светлопольное изображение, c - электронограмма, полученная для отмеченной области в (b), d - высокоразрешающая ПЭМ микрофотография, соответствующая отмеченной области в (b) [51].

ГЛАВА 2 Образцы и методика исследования

2.1 Получение и аттестация образцов

Получение многослойных наноструктур производилось методом ионно-плазменного распыления двух мишеней (металлической и диэлектрической) с последующим осаждением материалов на подложки, совершающие круговые движения вокруг мишеней со скоростью 0,18 об./мин. Распыление мишеней проводилось в среде аргона с рабочим давлением $9 \cdot 10^{-2}$ Па [52-56]. Принципиальная схема напылительной установки приведена на рис. 2.1.

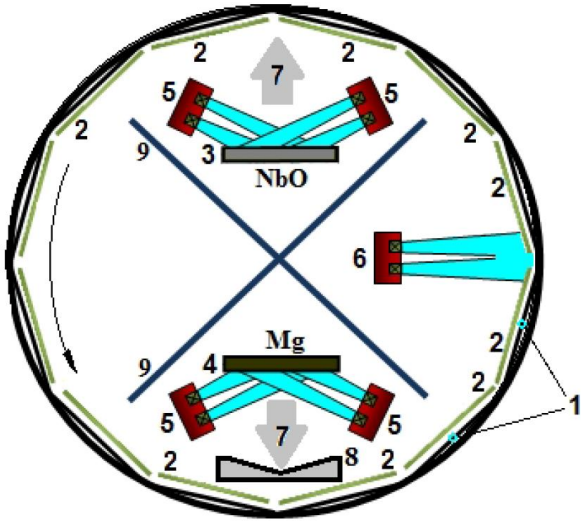


Рис. 2.1 - Схема распылительной камеры (вид сверху): где 1 - вращающееся основание держателей подложек; 2 - подложкодержатели; 3 –диэлектрическая мишень; 4 –металлическая мишень; 5 - ионные источники, распыляющие мишени; 6 - ионный источник для очистки подложек; 7 - поток атомов, конденсирующихся на подложку, 8 - V - образный экран.

Напыление на подложки, перемещающиеся по периметру камеры, позволяет определить номинальную толщину слоя каждого материала, который формируется за один оборот подложкодержателя. Общее количество оборотов известно, а экспериментальное определение суммарной толщины полученной пленки не представляет серьезной проблемы. Деление общей толщины пленки на число оборотов дает толщину одного слоя.

Осаждение металлической фазы производилось с использованием V- образного экрана, (поз. 8, рис. 2.1), который находился между металлической мишенью и подложкодержателем, что позволило в одном процессе напыления, получать пленки с различной толщиной металлического слоя. Схематическое изображение осаждения металлов с использованием V-образного экрана представлено на рис. 2.2.

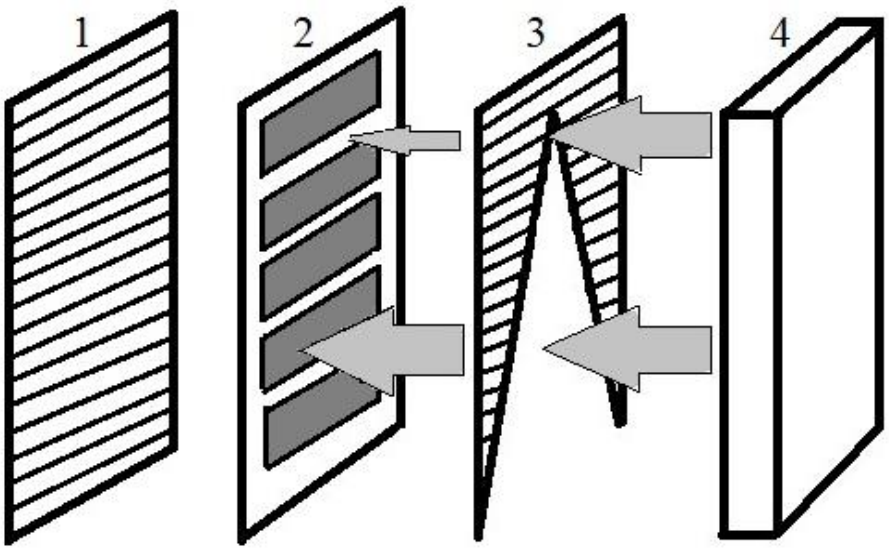


Рис. 2.2 - Схема распыления металлических мишеней через V-образный экран: где 1 – подложкодержатель с ситалловыми подложками, 2 – подложкодержатель со стеклянными подложками, 3 – V-образный экран, 4 - металлическая мишень.

Использование V - образного экрана при распылении металлических мишеней и его отсутствие при распылении оксидных фаз, позволило сформировать многослойные наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$, $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с различными толщинами металлических слоев, но при этом с постоянной толщиной диэлектрических слоев, осаждаемых без использования экрана.

Подложки закреплялись на поверхности подложкодержателя, имеющего высоту 280 мм, с помощью держателя, выполненного из металлической ленты. Очевидно, что плотность атомного потока (поз.7, рис. 2.1), который проходит к

подложке сквозь V - образный экран будет различным, в зависимости от расположения подложки на подложкодержателе. Таким образом, образцы, находящиеся в верхней части подложкодержателя будут характеризоваться минимальными толщинами металлических слоев, а образцы, расположенные в нижней части подложкодержателя, максимальными толщинами.

Осаждение материалов производилось на подложки трех типов: лабораторное (покровное) стекло, пластины монокристаллического кремния и керамические (ситалловые) полоски. Образцы, осажденные на покровное стекло и пластины монокристаллического кремния, служили для исследования структуры методами рентгеновской дифракции (общей и малоугловой), пленки, осажденные на ситалловые полоски, были использованы для исследования электрических свойств.

Изучение структуры полученных образцов производилось с использованием растровой электронной и просвечивающей микроскопии на растровом микроскопе TescanMira 3 и просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 в институте физики имени Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук.

2.2 Рентгеновская рефлектометрия

На рис. 2.3 показан основной принцип и схема метода рентгеновской дифракции (РД). В структуре кристаллических твердых тел присутствуют атомные плоскости. Эти атомные плоскости расположены на определенном расстоянии d друг относительно друга. Для того чтобы иметь представление об этих плоскостях и попытаться их систематизировать вводят специальную кристаллическую систему координат. В этой системе координат единичные взаимно перпендикулярные векторы a, b и c будут выступать в роли граней единичной элементарной ячейки. Абсолютно любую атомную плоскость в кристалле можно представить в виде набора трех чисел, которые соответствуют точкам

пересечения атомными плоскостями введенную систему координат. Эти числа носят название индексов Миллера [57-62]. Например, атомная плоскость (hkl) пересечет введенную систему координат (кристаллографические оси) в точках a/h, b/k, c/l. Межплоскостное расстояние между кристаллографическими плоскостями d_{hkl} выражается:

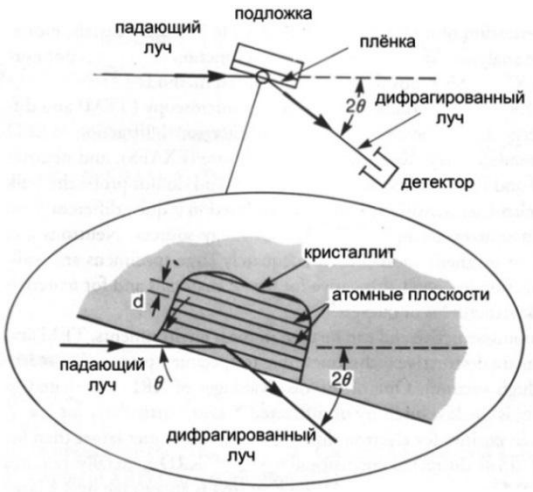
$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \tag{2.1}$$

где a_0 – постоянная решетки кристалла.

Дифракционный максимум возникает за счет интерференции лучей рентгеновского излучения, которые рассеиваются на атомных плоскостях в кристалле [59]. Условие для интерференции от плоскостей с расстоянием d_{hkl} описывается законом Брэгга:

$$\lambda = 2d_{hkl} sin\Theta_{hkl}, \tag{2.2}$$

где Θ_{hkl}– угол между атомными плоскостями и падающим (дифрагированным) рентгеновским лучом [59, 60].



2Θ - угол между падающим и дифрагированным рентгеновскими лучами

Рис. 2.3. Схема рентгеновской дифракции

Детектор размещается таким образом, чтобы дифракционный угол был равен $2\Theta_{hkl}$. Этот прием необходим, чтобы зафиксировать дифрагированные рентгеновские лучи. Необходимое условие - чтобы нормаль, проведенная на дифракционную плоскость образца, была компланарна с падающим и отраженным рентгеновскими лучами [57-59]. Падающие рентгеновские лучи, и дифракционная плоскость образца образуют угол, который носит название брэгговского угла $2\theta_{hkl}$ [57-62].

Все многослойные и композитные пленки могут состоять из большого количества гранул, кристаллитов или зерен, которые отличаются друг от друга различной ориентацией относительно плоскости подложки. Ввиду того, что распределение ориентаций кристаллитов происходит случайным образом, то рентгеновские лучи дифрагируют только от тех кристаллитов, ориентация которых соответствует условиям осуществления дифракции.

Основное применение рентгеновской дифракции применительно к тонким пленкам – определение и идентификация отдельных фаз. Процесс идентификации фаз основан на методе сравнения межплоскостных расстояний d полученной дифрактограммы с суммарными интенсивностями, приведенными в литературе и международных базах. В этих международных базах хранятся полученные и расшифрованные разными авторами дифрактограммы [59]. Для плёнок, содержащих несколько фаз, доля каждой может быть определена по суммарным интенсивностям в дифракционной картине [58-59].

Измерение структурных особенностей полученных пленок проводилась на дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER. В комплектации этого дифрактометра присутствует необходимое программное обеспечение для обработки и идентификации полученных дифракционных картин.

Дифракционная картина многослойных систем имеет два основных отличия от дифрактограмм, полученными от композитных и гомогенных пленок: в интервале углов $2\theta \sim 0{,}5 - 8^0$ области появляются дополнительные периодиче-

ские осцилляции интенсивности и наличие дополнительных пиков (сателлитные пики), которые сопровождают основные (рис.2.4) [57-62].

Появление дополнительных периодических рефлексов в малоугловой области является следствием отражения рентгеновских лучей на границах раздела фаз, величина атомных рассеивающих факторов которых различны [58-60]. Величина интенсивности этих дополнительных рефлексов зависит от резкости границы раздела между различными слоями и от разности атомных рассеивающих факторов.

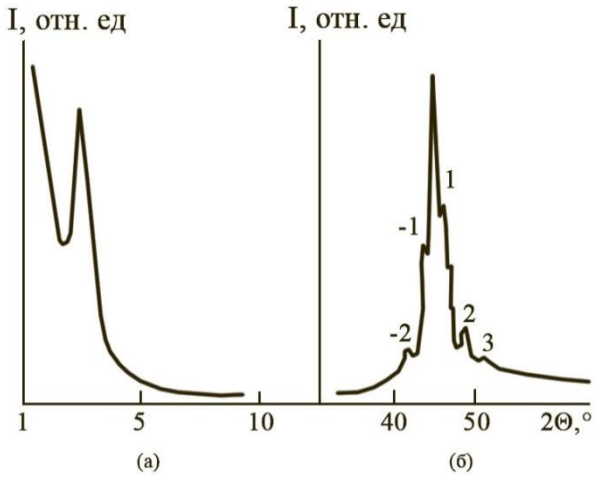


Рис. 2.4 – Рентгенограммы для пленок Fe/Ag:
где а – малоугловая область, б – область больших углов.

Если в системе период модуляции составляет несколько нанометров, то периодические рефлексы располагаются в диапазоне от нескольких до десяти градусов. Из конкретного углового положения рефлексов в малоугловой области может быть определен период модуляции структуры:

$$\Lambda = \frac{n\lambda}{2sin\Theta}, \qquad (2.3)$$

где λ – длина волны излучений;

n – порядок отражения;

Θ – угол наблюдаемого рефлекса;

Λ – период модуляции структуры.

Еще одним показателем многослойности структуры выступают пики-спутники (сателлиты). Обычно они появляются по обе стороны от основных пиков, наблюдаемых на дифрактограмме. Период модуляции многослойной структуры можно определить, зная угловое положение появившихся сателлитных рефлексов. Количество сателлитных пиков и ширину основного рефлекса используется для определения числа слоев в многослойной периодической структуре [57-58].

Период модуляции многослойной периодической структуры может быть также определен из положения сателлитов вокруг основных рефлексов:

$$\frac{2sin\theta^{\pm}}{\lambda} = \frac{1}{d} \pm \frac{n}{\Lambda}, \tag{2.4}$$

где n – порядок отражения сателлита,

d – межплоскостное расстояние основного рефлекса [59].

Из выражения (2.4) можно получить период модуляции многослойной периодической структуры:

$$\Lambda = \frac{n\lambda}{2(sin\Theta^{+} - sin\Theta^{-})}, \tag{2.5}$$

где Θ^{+} и Θ^{-} – угловые положения сателлитных отражений со стороны больших и меньших углов соответственно.

2.3 Методика расчета толщин пленок по малоугловым зависимостям

Определение толщины слоев полученных многослойных покрытий проводилась по данным малоугловой рентгеновской рефлектометрии и опираясь на законы Вульфа-Брегга по следующей методике.

Полное уравнение Вульфа-Брегга с учетом преломления рентгеновских лучей имеет вид [57-59]:

$$m\lambda = 2d\sin\Theta_m\left(1-\frac{2\delta-\delta^2}{\sin^2\Theta_m}\right)^{1/2}, \qquad (2.6)$$

где Θ_m – угловое положение m-го дифракционного максимума, δ поправка на дифракцию; m–порядковый номер дифракционного максимума; d(H) – период многослойной пленки; λ - длина волны.

Если возвести выражение (2.6) в квадрат, то получается выражение (2.7):

$$\sin^2\Theta_m = \frac{m^2\lambda^2}{4d^2} + 2\delta - \delta^2 \qquad (2.7)$$

График зависимости выражения (2.7) в координатах $\sin^2\Theta_m$ от $\frac{m^2\lambda^2}{d^2}$ представляет собой прямую зависимость, угол наклона которой равен $1/d^2$. Используя угол наклона, полученной прямой можно рассчитать величину толщины пленки.

2.4 Методика измерения температурных зависимостей сопротивления многослойных наноструктур в интервале от 290 до730 К

Высокотемпературные зависимости сопротивления многослойных пленок были получены на установке для вакуумного отжига, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.5. Внутри вакуумной камеры 1 размещается кварцевая трубка 5, на которую намотана вольфрамовая проволока. Такая конструкция выступает в качестве нагревательной печи 6. Исследуемый образец 2 размещался в этой печи таким образом, чтобы он находился максимально близко к термопаре 3, расположенной в середине кварцевой трубки. Такой прием позволил в процессе нагрева снимать максимально близкую температуру, соответствующую температуре образца. Измеряемый образец зажимался внутри нагревателя с помощью двух держателей, который еще и играли роль электрических контактов.

Откачка вакуумной камеры производилась с использованием двух насосов: механического и диффузионного. Процесс нагрева образца начинался в тот момент, когда значение остаточных газов внутри камеры становилось равным 10^{-4} Па. Нагреватель 3 (вольфрамовая проволока, навитая на кварцевую трубку) запитовался от трансформатора 9, напряжение на выходе, которого плавно и равномерно увеличивалось. Равномерность увеличения напряжения на выходе трансформатора обеспечивалась с помощью электродвигателя 10. Измеряемые значения сопротивления образца и возникающее термоЭДС термопары передавалось через универсальный вольтметр 8. Измеренные параметры поступали на ПК, для их дальнейшей отстройки и обработки.

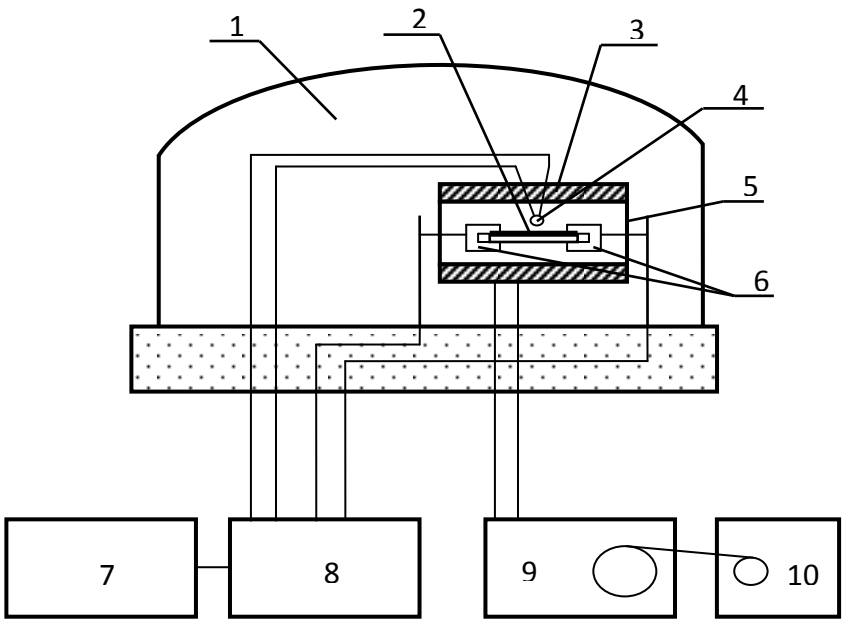


Рис. 2.5 - Схема установки для температурных зависимостей сопротивления композитов в интервале от 290 до 1100 К: где 1 – вакуумная камера, 2 - исследуемый образце, 3 – нагреватель, 4 – термопара, 5 – кварцевая трубка, 6 - контакты, 7 – ПК, 8 – универсальный вольтметр, 9 – трансформатор, 10 - электродвигатель.

Градуировка термопары производилась по трем характерным точкам. Для получения этих характерных температурных точек использовались фольгированный алюминий с $T_{пл}$ = 873 К, кусочек металлического олова $T_{пл}$ = 504 К и кусочек металлического свинца $T_{пл}$ = 600 К. Принцип градуировки заключался в измерении температурной зависимости сопротивления фольгированный алюминия, кусочка олова и свинца до пропадания электрического контакта (разрыв). В дальнейшем производилась фиксация температур разрывов и по этим характерным температурам выстраивалась аппроксимирующая кривая, которая была использована для получения полинома для данной термопары и данной камеры.

2.5. Методика измерения температурной зависимости сопротивления многослойных наноструктур в интервале 77 – 300 К.

Магниторезистивные свойства многослойных наноструктур $Ni/(ZrO_2)_{72}$ были получены на установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.6.

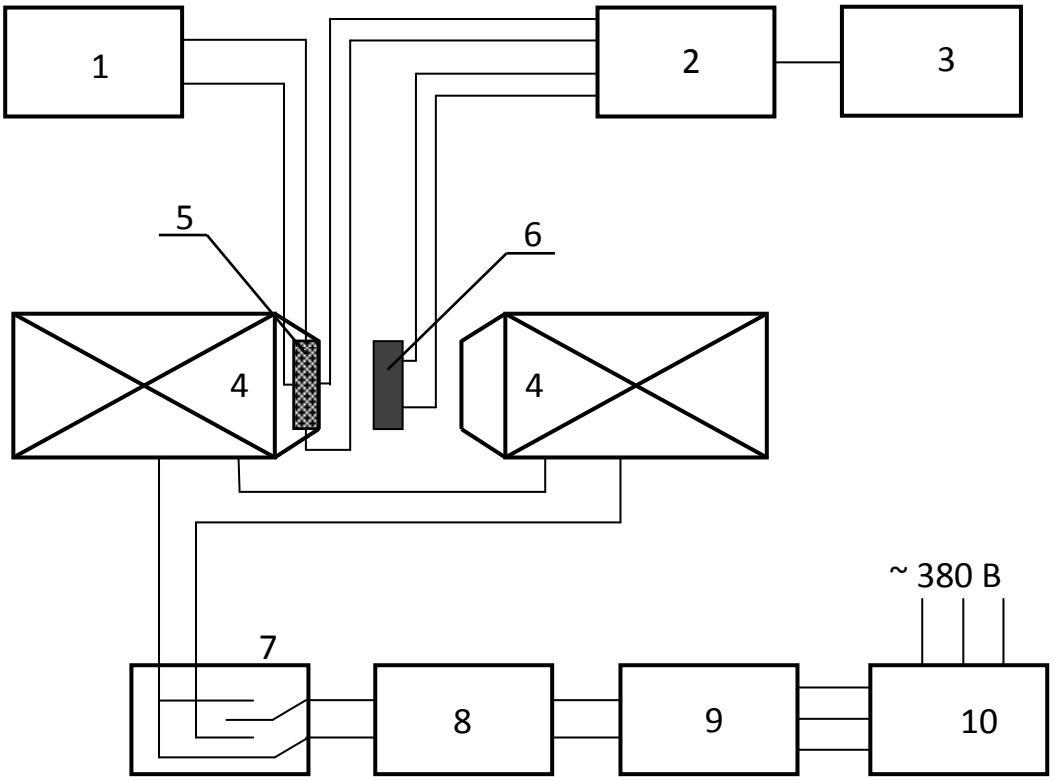


Рис. 2.6 – Принципиальная схема установки для измерения магниторезистивных свойств композитов при комнатной температуре: 1 – источник тока АКИП-1105; 2 – вольтметр; 3 – персональный компьютер; 4 – электромагнит ФЛ-2; 5 – датчик Холла ПХЭ 602117Б; 6 – образец; 7 – переключатель полярности; 8 – RC-фильтр; 9 – выпрямитель ВУ-110/24А;
10 – трансформатор ЛАТР трехфазный TDGC-3K [53].

Исследуемые образцы (6) многослойных наносистем размещались на специальном держателе, разработанном сотрудниками кафедры ТТЭ. Держатель с образцом помещался в магнитное поле, которое возбуждается электромагнитом (4). Электромагнит запитывается от трехфазной сети, с использованием трансформатора (10), к выводам которого подключается выпрямитель (9), которые в совокупности представляют собой преобразователь переменного напряжения в постоянное. В конечном итоге на выходных контактах трансформатора от переменной сети 380 В преобразовывалось в постоянное напряжение, которое изменялось от 0 до 220 В. Величина биений постоянного тока регулируется RC фильтром (8). Для того чтобы изменять полярность магнитного поля, в цепь так же включен переключатель (7). Используемый в сети датчик Холла (5) служит для фиксации значений напряженности магнитного поля, питание на который подается от источника постоянного ток (1).

Изменение электросопротивления образцов под действием магнитного поля носит название магниторезистивного эффекта. Следовательно, для определения магниторезистивного эффекта в многослойных наносистемах необходимо производить измерение электросопротивления в изменяющимся магнитном поле противоположных полярностей в пределах от 0 до 9 кЭ. Плавность изменения магнитного поля обеспечивалось плавным изменением выходного напряжения на трансформаторе. Сигнал (а именно напряжение) возникающий на датчике Холла, а также электрическое сопротивление пленок были измерены вольтметром В7-78/1, оснащенный платой разделяющий сигнал на 10 отдельных каналов. Измеренные вольтметром экспериментальные величины записывались с помощью ПК (3) в текстовый файл, который в дальнейшем перестраивались и обрабатывались с помощью программы Origin. Пересчет сигнала, поступающего с датчика Холла, производился с использованием коэффициента чувствительности. В итоге сигнал с датчика Холла пересчитывался в величину напряженности магнитного поля. Величина магнитосопротивления была определена согласно выражению (2.8) [53]:

$$MC = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\% \qquad (2.8)$$

Низкотемпературные зависимости сопротивления многослойных наноструктур были исследованы с помощью проточного криостата (рис. 2.7).

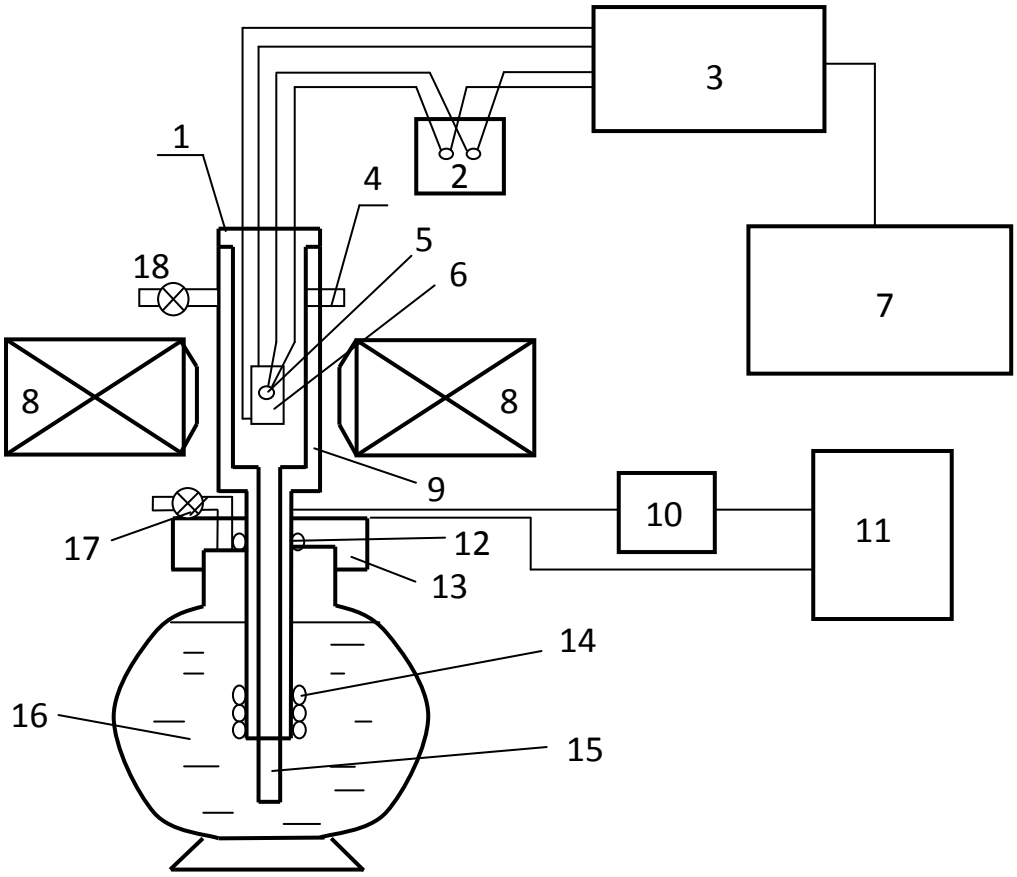


Рис. 2.7 - Схема установки для измерения температурных зависимостей сопротивления и магниторезистивных свойств композитов в интервале 77 – 300 К: 1 – проточный криостат; 2 – термостат (273 К); 3 – вольтметр В7-78/1; 4,18 – патрубки для отвода паров азота; 5 - дифференциальная термопара медь – константан; 6 – образец; 7 – персональный компьютер; 8 – электромагнит ФЛ-2; 9 – вакуумируемый объем; 10 – амперметр; 11 – источник тока ЛИПС11-50; 12 – уплотнение; 13 – герметически уплотняющая крышка; 14 – нагреватель; 15 – патрубок для подачи азота к образцу; 16 - сосуд Дьюара с жидким азотом; 18 – патрубок для откачки воздуха.

В сосуд Дьюара (16) помещался проточный криостат (1). Предварительно проточный криостат был откачан вакуумным механическим насосом (9). Уплотнение криостата в сосуде Дьюара было произведено металлической крышкой (13) на которой находится уплотнительная прокладка, выполненная из вакуумной резины (12). Криостат, помещенный в сосуд Дьюара, располагался между двумя полюсами электромагнита (кернами) (8). Исследуемый образец, расположенный на специальном держателе, разработанном и сконструированном на кафедре ТТЭ, опускался в проточный криостат и завинчивался крышкой.

Для обеспечения поднятия азотных паров вдоль криостата до исследуемого образца, в сосуде Дьюара располагается хромельный нагреватель (14), температуру нагрева которого можно регулировать с помощью амперметра (10), то есть, выставляя нужное значение тока. Температура образца контролировалась терморезистивным датчиком (5). Варьируя током нагревателя можно значительное время поддерживать температуру образца близкой к температуре кипения азота. Открыв клапан (17) и сняв напряжение с нагревателя можно уменьшить избыточное давление азотных паров, то есть происходит естественный отогрев образца. В момент начала естественного отогрева образца с 77 до 280 К были сняты зависимости сопротивления от температуры.

Погрешность измерения напряжения не превышала 1%, сопротивления – 0,5%, величины напряженности магнитного поля – 1%.

ГЛАВА 3 Структура и свойства тонких пленок, сформированных из чистых фаз (Mg, NbO и ZrO) в результате ионно-лучевого распыления однофазных мишеней.

Перед напылением многослойных структур проводились напыления отдельных компонент, то есть чистого оксида ниобия, чистого магния и чистого оксида циркония. Напыление отдельных компонент, входящих впоследствии в состав многослойных наноструктур, делалось для оценки и определения номинальных толщин слоев каждого отдельно взятого материала за один цикл напыления, то есть за один оборот подложкодержателя. В дальнейшем, эта оценка позволит оценить толщины бислоев в многослойных наноструктурах. Оксид ниобия и оксид циркония осаждались непосредственно на поверхность подложек. Магний осаждался на подложки через V-образный экран (поз. 8, рис.2.1), который находился между мишенью и подложкодержателем. Такое расположение V - образного экрана позволило в одном цикле напыления формировать пленки различной толщины. Подложки размещались на поверхности вертикального подложкодержателя, имеющего высоту 280 мм. В зависимости от местоположения подложки на держателе плотность атомного потока (поз. 7 на рисунке 2.1), проходящего через V-образный экран, была различной, поэтому толщина напыляемого конденсата была разной. В верхней части подложкодержателя толщина пленки была минимальной, в нижней - максимальной. Оценка толщины полученных пленок магния и оксида ниобия проводилась на основе данных рентгеновской рефлектометрии образцов, нанесенных на подложки из монокристаллического кремния.

3.1 Оксид ниобия

Тонкие пленки чистого оксида ниобия формировались посредством распыления керамической мишени Nb_2O_5 в атмосфере аргона, на вращающиеся подложки со скоростью 0,18 об/мин. За весь период напыления подложки совершили 82 оборота вокруг распыляемой мишени, что говорит о формировании формально многослойного покрытия. Несмотря на тот факт, что пленки чистого оксида ниобия осаждались на вращающиеся подложки, результаты малоугловой рентгеновской рефлектометрии (рис. 3.1) показали, что формируемые пленки представляют собой однородные покрытия. На малоугловых зависимостях чистой пленки оксида ниобия наблюдаются классические периодические колебания интенсивности рентгеновского излучения, которое обусловлено интерференцией рентгеновского пучка, отраженного от поверхности пленки и интерфейса пленка - подложка [58-59].Расчет толщин пленок чистого оксида ниобия производился на основе выражения (2.2), описывающего двойное отражение рентгеновского излучения от двух поверхностей (верхней и нижней) полученного покрытия, которое располагается на полубесконечной подложке [59].

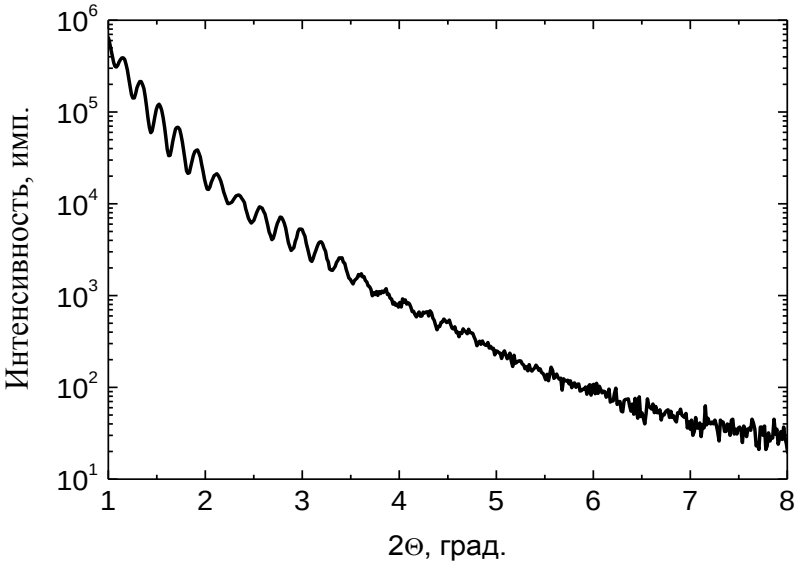


Рис. 3.1 – Рентгеновская малоугловая рефлектометрия образцов тонкой пленки оксида ниобия, нанесенной на вращающиеся подложки.

Расчетная толщина пленки чистого оксида ниобия, напыленного на вращающиеся подложки, составила ~ 80 нм. Зная общее количество оборотов, которые совершили подложкодержатели за весь цикл напыления (82 оборота), можно рассчитать номинальную толщину одного слоя, осаждаемого за один оборот подложкодержателя. Таким образом, за один оборот осаждается слой ~ 0,96 нм.

На рис. 3.2 приведена рентгеновская дифракция пленок Nb_2O_5.Анализ рентгеновской дифракции пленок Nb_2O_5 показал, что они обладают рентгеноаморфной структурой. На рентгенограмме присутствует только гало, характерное для аморфной структуры.

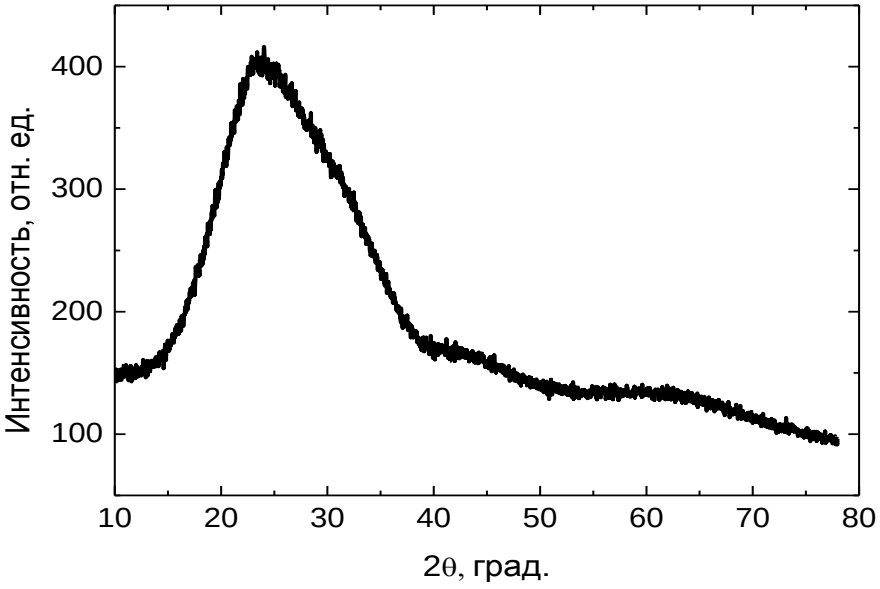


Рис. 3.2 - Рентгеновская дифракция пленки NbO.

Это ожидаемый результат, так как оксид ниобия обладает высокой способностью к аморфизации. Таким образом, тонкопленочный чистый оксид ниобия, осажденный на подложки без дополнительного нагрева, формируется с аморфной структурой [63].

3.2 Магний

Тонкие пленки чистого магния осаждались на вращающиеся подложки с использованием V - образного экрана, который находился между мишенью и подложкодержателем (рис. 2.1, поз. 8). Данный прием позволил в одном процессе напыления получать пленки с градиентом толщины по всей длине подложкодержателя. Для полученных пленок проведено исследование с помощью малоугловой рентгеновской рефлектометрии - три характерные зависимости показаны на рис.3.3. Первая (рис. 3.3, а) соответствует самой тонкой пленке. Для этого образца нет осцилляций интенсивности, поэтому можно предположить, что эта пленка не является сплошной.

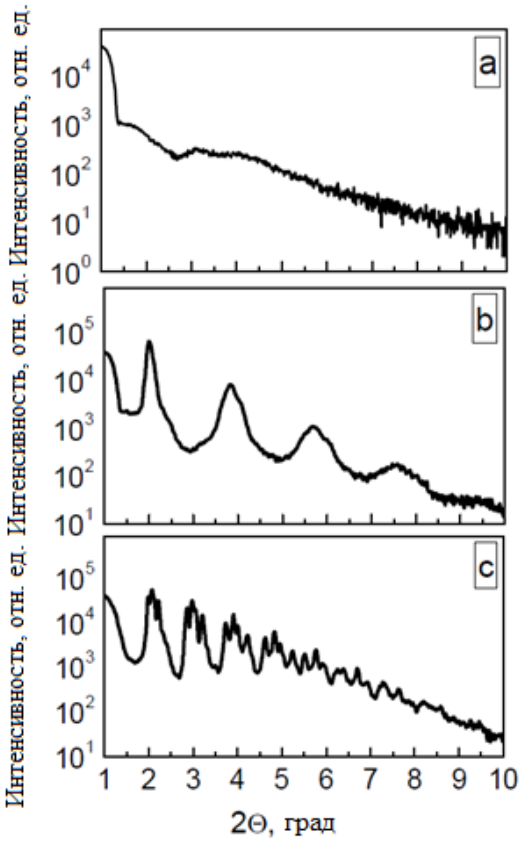


Рис. 3.3 – Рентгеновская малоугловая рефлектометрия тонких пленок Mg, нанесенных на вращающиеся подложки. Толщина пленок Mg разная:
а –123 нм; б – 164 нм; в – 336 нм.

Две другие малоугловые рефлектограммы (рис. 3.3, б и с) соответствуют более толстым пленкам чистого магния, которые являются сплошными, но эти зависимости по своему внешнему виду отличаются от аналогичной кривой, полученной для пленок чистого оксида ниобия (см. рис. 3.1). На этих зависимостях регулярные колебания интенсивности не обнаружены, а вместо них наблюдаются несколько периодически повторяющихся пиков с большей амплитудой. Данный вид зависимости характерен для многослойных структур с нанометровыми толщинами слоев [59-62]. Характерно, что эти зависимости (см. рис. 3.3, кривые б и с) отличаются друг от друга количеством и формой пиков, что связано с разной толщиной пленки магния.

Полученные малоугловые рефлектограммы аналогичны результатам, полученным для многослойных структур Mg/SiC, где толщина слоев Mg и SiC составляла 12,1 нм и 4,7 нм соответственно [64]. Следовательно, по полученным результатам можно предположить, что пленки чистого магния, напыленные на вращающиеся подложки, представляют собой не гомогенные, а многослойные покрытия. Предположительно, причина образования многослойной структуры связана с особенностями метода получения пленок и высокой химической активностью магния. В виду того, что магний напыляется на подложки, совершающие круговые движения вокруг мишеней, само осаждение материала происходило в течение ~ 40 секунд, в моменты прохождения подложек мимо распыляемой мишени (рис. 2.1). В оставшееся время, когда подложки совершали движение внутри камеры, осаждения магния не происходило, вероятно, что в этот момент на поверхности уже осажденной пленки успевал формироваться оксидный слой, который образовывался за счет кислорода, содержащегося в остаточном газе. В тот момент, когда подложки проходили через зону осаждения, происходило образование следующего металлического слоя, а в период движения подложки за пределами зоны мишени поверхность осаждаемой пленки окислялась. Таким образом, полученные пленки чистого магния не являются гомогенными, а представляют собой многослойную структуру Mg/MgO.

Рентгеновская дифрактограмма, полученная от пленки магния, нанесенной на вращающуюся подложку, значительно отличается от рентгенограммы массивного образца магния с равновесной структурой (в данном случае это фрагмент мишени, см. рис. 3.4). Наблюдаются две особенности. Во-первых, на дифрактограмме пленки присутствует только два интенсивных максимума, в то время как от равновесной структуры получают значительно большее количество пиков. Идентификация имеющихся пиков не однозначна, тем не менее, можно предположить, что они получены в результате отражения от сильно текстурированного магния, поскольку соответствуют дифракции на семействе плоскостей (002) и (004), хотя и смещенных относительно равновесных положений на полградуса. Во-вторых, первый пик характеризуется наличием, так называемых, сателлитов (вставка на рис. 3.4), обычно связываемых с многослойностью структуры [59-62]. Наличие сателлитов вокруг главного пика согласуется с предположением о том, что пленка магния, напыляемая на вращение, представляет собой слоистую структуру, состоящую из чередующихся слоев магния и оксида магния.

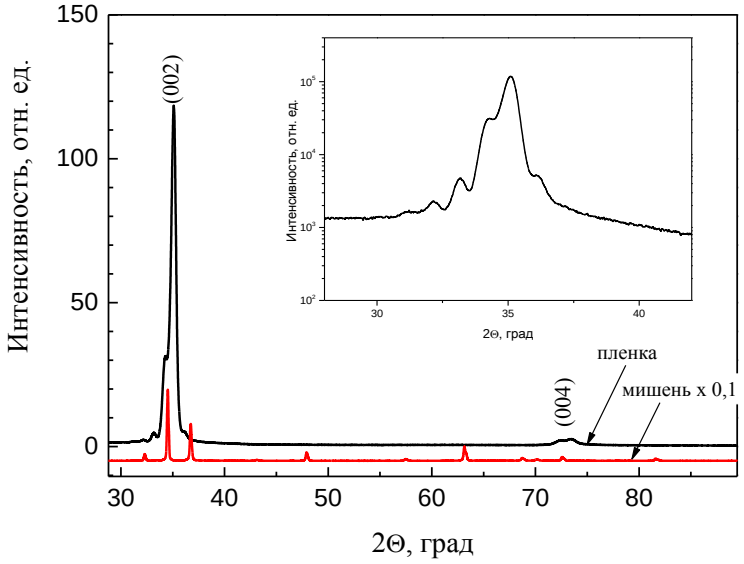


Рис. 3.4 - Рентгеновская дифракция от пленки магния, нанесенной на вращающуюся подложку, а также от материала мишени.

Наличие прослоек оксида магния подтверждается двумя экспериментами. Во-первых, после отжига пленки при температуре 623 К в вакууме в присутствии небольшого количества водорода ($P_{H2} \approx 1/3$ атм.) сателлиты вокруг основного пика пропадают (рис. 3.5, а). Предполагается, что это связано с разрушением слоистой структуры в результате термической активации процессов диффузии, а также возможном частичном восстановлении оксида магния водородом.

Во-вторых, структура пленки магния, напыленной на неподвижную подложку, совпадает со структурой отожженной пленки, полученной при периодическом осаждении материала на подложку, то есть - на вращающуюся подложку (рис. 3.5, б), на ней также отсутствуют сателлитные пики. Следует подчеркнуть, что в случае напыления на неподвижную подложку осаждение материала осуществляется в течение всего процесса напыления и оксидных слоев не возникает [65 - 66].

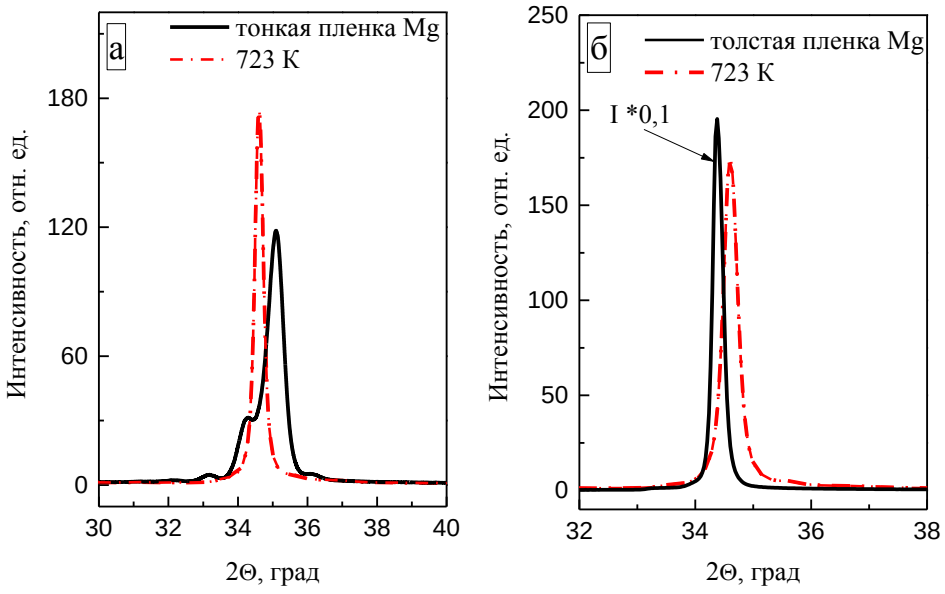


Рис. 3.5 - Рентгеновская дифракция (основной максимум) пленок магния, напыленных на вращение в исходном состоянии и после отжига (а), а также отожженной пленки магния полученной на вращающейся подложке и пленке магния, напыленной на неподвижную подложку (б).

Данные, полученные для пленок Mg по методике, описанной в пункте 2.2, в соответствующих координатах показаны на рис. 3.6. Оценка угла наклона линий дает значение периода многослойной структуры (в нашем случае это толщина одного слоя магния). Для представленных образцов толщина одного слоя составляет 2 и 4,1 нм, а толщина всей пленки составляет 164 и 336 нм соответственно.

Определение толщины по описанной методике проводилось для нескольких образцов магния разной толщины. В результате это позволило получить весь диапазон толщин слоев магния, которые наносились на подложки через различные участки V-образного экрана: толщина слоя Mg варьировалась от 1,24 до 5,24 нм. Следует отметить, что эта толщина является номинальной толщиной слоя и не означает, что слой Mg любой толщины является полностью сплошным.

Результат расчета толщины пленок чистого магния, рассчитанные по методике, описанной в пункте 2.2, приведены на рис. 3.6.

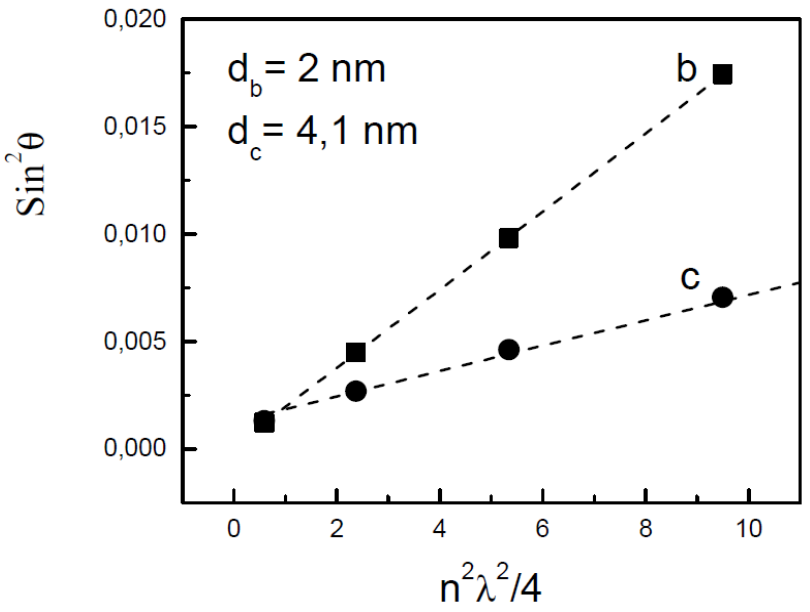


Рис. 3.6 - Зависимость $Sin^2\Theta$ от $n^2\lambda^2/4$ для пленок Mg, малоугловые рефлектограммы которых представлены на рис. 3.3, б и с.

3.3 Оксид циркония

Пленки чистого беспримесного (нестабилизированного) оксида циркония были получены методом ионно-лучевого распыления керамической мишени на вращающиеся подложки. Навески, из которых составлялась мишень, были изготовлены по керамической технологии. Для создания и спекания навесок для мишени использовался чистый порошок нестабилизированного оксида циркония (без добавления окиси иттрия) марки «Ч», который был получен на Донецком заводе химреактивов.

Из анализа рентгеновской дифракции, полученной от материала мишени, следует, что мишень имеет моноклинную структуру (рис. 3.7). Моноклинная решетка оксида циркония является равновесной, стабильной и формируется в чистом (беспримесном диоксиде). С другой стороны, известно [65, 67-68], что при легировании беспримесного диоксида циркония стабилизирующей примесью (например, оксидом иттрия), синтез при высоких температурах (1473 – 1573 К) формирует диоксид циркония с неравновесной структурой (кубической или тетрагональной) [69-71].

Осаждение беспримесного оксида циркония производилось на подложки из монокристаллического кремния и покровного стекла. Отметим, что осаждение чистого беспримесного оксида циркония осуществлялось не на неподвижные подложки, а на вращающиеся вокруг мишени, которая находилась в центре камеры (рис. 2.1). Следовательно, осаждение покрытий чистого беспримесного оксида циркония осуществлялось в периодическом режиме. Такой режим напыления позволил в дальнейшем смоделировать процессы образования слоев оксида циркония при получении многослойных структур.

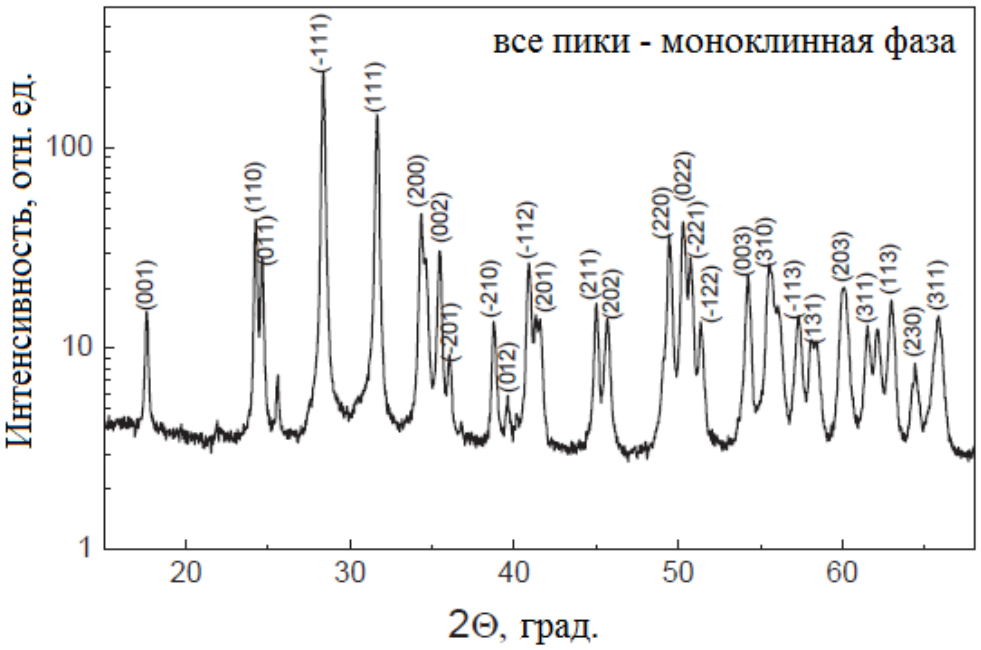


Рис. 3.7 - Общая рентгеновская дифракция навески (мишени) чистого беспримесного ZrO_2 [71].

Результат общей рентгеновской дифракции полученных покрытий чистого нестабилизированного оксида циркония показал, что структура нестабилизированных покрытий существенно отличается от структуры покрытий диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (кубическая или тетрагональная). Структура нестабилизированных покрытий даже не является моноклинной, иными словами, не является равновесной структурой, которая была сформирована в навесках из чистого диоксида циркония. Анализ общей рентгеновской дифракции пленок чистого нестабилизированного оксида циркония показал, что полученные покрытия обладают орторомбической структурой (рис. 3.8). Полученная орторомбическая структура имеет пространственную решетку Pnam с параметрами a=5.4894 Å, b=6.5826 Å, c=3.335 Å. Среднее значение размера кристаллитов, полученное на основе метода Шеррера, составило 8-9 нм. Низкая интенсивность дифракционных пиков обусловлена, во-первых, мелкозернистостью полученной структуры, а во-вторых, малой толщиной исследуемых покрытий (~ 180 нм).

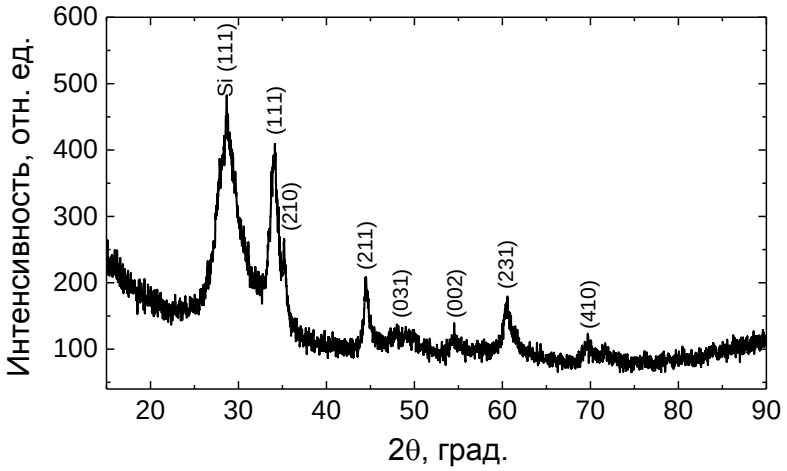


Рис. 3.8 - Рентгеновская дифрактограмма покрытия ZrO_2, нанесённого на кремниевую подложку [71].

Известно [68-70], что образование орторомбической фазы в керамическом оксиде циркония не наблюдается ни в присутствии стабилизирующих примесей, ни в чистой керамике. Образование орторомбической структуры, как правило, наблюдается при неравновесных условиях формирования. Например, при осаждении из растворов, при наличии металлической примеси (тантала [70]), или при осаждении по золь-гель технологии на сапфировые подложки [72]. Очевидно, что формирование орторомбической фазы происходит при неравновесных условиях образования диоксида циркония.

В нашем случае, осаждение пленок диоксида циркония осуществлялось на подложки, совершающие круговые движения вокруг мишеней. Следовательно, нагрев подложек за счет поглощения энергии конденсирующихся атомов происходил в течение сравнительно короткого периода времени, пока подложка находилась в зоне распыления мишени. В течение времени, когда на подложки не происходила конденсация атомов, то есть подложки находились вне области осаждения, их температура успевала снижаться до комнатной температуры. Иными словами, неравновесность ионно-лучевого метода напыления покрытий оксида циркония обусловлена его осаждением на холодные подложки. Образование неравновесных структур происходит именно в подобных условиях. Например, известно, что при напылении диоксида циркония на холодные подлож-

ки происходит формирование аморфной структуры [68-69]. В использованном методе получения специального охлаждения подложек не происходило, к тому же в материале распыляемой мишени отсутствовали стабилизирующие примеси, как это имело место в случае напыления стабилизированного диоксида циркония. Поэтому, несмотря на неравновесность процесса получения, аморфная структура не сформировалась, однако и образовавшаяся кристаллическая фаза оказалась неравновесной.

Важно отметить, что получение покрытий беспримесного оксида циркония происходило в атмосфере чистого аргона, следовательно, полученный конденсат обеднён кислородом, иными словами, содержит кислородные вакансии, даже в отсутствии стабилизирующих примесей.

3.4 Термическая устойчивость орторомбического диоксида циркония

Очевидно, что при термическом отжиге неравновесная орторомбическая структура оксида циркония, описанная выше, должна переходить в равновесную структуру. Ввиду того, что полученные пленки оксида циркония не имеют в своем составе стабилизирующих примесей, термический отжиг должен был привести к образованию равновесной структуры (моноклинной структуры, как и у мишени). Образование моноклинной структуры наиболее вероятно ввиду того, что существование при комнатной температуре высокотемпературных модификаций диоксида циркония (тетрагональной и кубической) возможно только в случае добавки стабилизирующей примеси [73]. Однако анализ общей рентгеновской дифракции пленок нестабилизированного диоксида циркония показал, что образование моноклинной модификации не происходит [69, 70 - 73].

Общая рентгеновская дифракция пленок нестабилизированного оксида циркония в исходном состоянии и после термического отжига при температуре 873 К приведена на рис. 3.9 и 3.10. Термические отжиги проводились в двух

разных атмосферах: в вакууме (P ~ $4 \cdot 10^{-2}$ Торр, рис. 3.9) и в воздушной среде (рис. 3.10). Наблюдаемое широкое аморфное гало (20 - 35 градусов) соответствует аморфной структуре стеклянной подложки [71]. Несмотря на то, что отжиги проводились в различных средах, характер температурного воздействия на полученные пленки нестабилизированного оксида циркония одинаков. В обоих случаях после термического отжига появляются новые пики (31 и 52 градуса), которые отсутствовали в исходном состоянии и не соответствуют отражениям от плоскостей исходной орторомбической структуры. Помимо этого, угловое положение основного пика изменяется с 33,8 до 34,8 градусов. Из анализа полученных дифрактограмм следует, что термический отжиг образцов при температуре 873 К приводит к образованию высокотемпературной кубической модификации оксида циркония, которая при комнатной температуре является неравновесной [71].

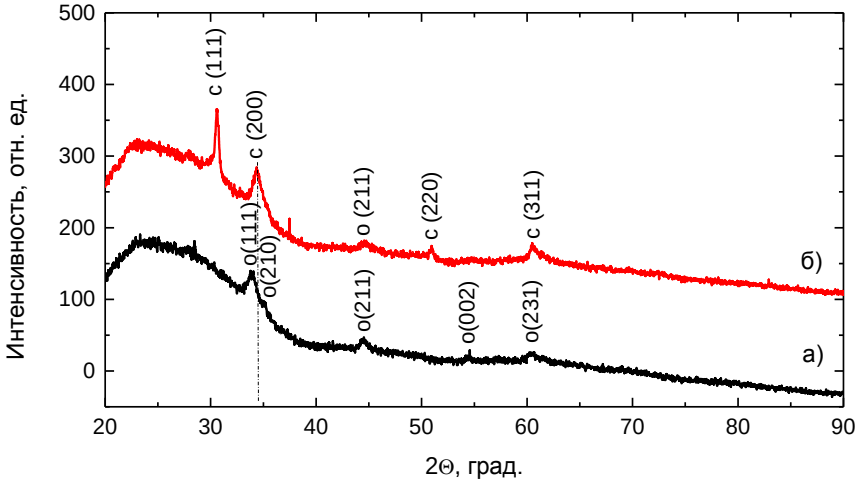


Рис. 3.9 - Дифрактограммы покрытий нестабилизированного диоксида циркония, напыленного на стеклянную подложку: в исходном состоянии (а) и после отжига в вакууме в течение 5 мин при 873 К (б): где с - кубическая модификация; о - орторомбическая модификация.

Примечательно, что орторомбическая модификация полученных пленок полностью пропадает после отжига на воздухе (рис. 3.10), но после отжига в вакууме пики соответствующие орторомбической фазе частично сохраняются

(рис. 3.9), следовательно, неравновесная орторомбическая модификация нестабилизированного оксида циркония сохраняется после термического отжига в вакууме до температуры 873 К. Несмотря на сравнительно высокую температуру отжига 873 К, структура покрытий остается мелкозернистой, о чем говорит вид полученных дифрактограмм. Чтобы получить более достоверную картину температурного воздействия на структуру полученных пленок, необходимо провести термические отжиги при более высокой температуре и в течение более длительного времени. Ввиду того, что при температуре 923 К стеклянные подложки начинают деформироваться и размягчаться, то для более высокотемпературных отжигов использовались пленки, напыленные на подложки из монокристаллического кремния.

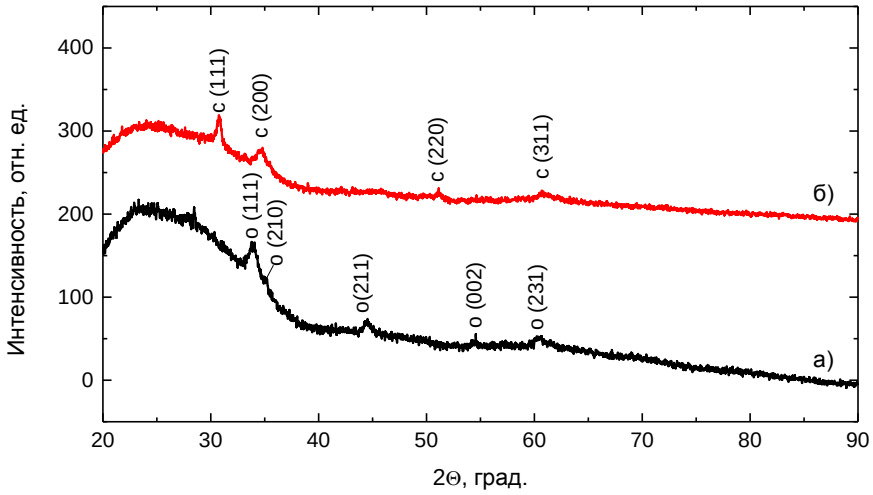


Рис. 3.10 - Дифрактограммы покрытий нестабилизированного диоксида циркония, напыленного на стеклянную подложку: в исходном состоянии (а) и после отжига в воздушной среде в течение 5 мин при 873 К (б): где с - кубическая модификация; о - орторомбическая модификация.

Результаты общей рентгеновской дифракции пленок, напыленных на подложки из монокристаллического кремния и отожженные при температурах 973К в вакууме и 1023 К в воздушной среде приведены на рис. 3.11 и 3.12. Важно отметить, что пик, находящийся в интервале углов от 27 до 32 градусов соответствует отражению от монокристаллической кремниевой подложки, то-

гда как все остальные пики относятся к исследуемому диоксиду циркония. Благодаря тому, что подложка у данных образцов монокристаллическая, уровень фона на дифрактограммах меньше, чем в случае стеклянной подложки и поэтому сформировавшаяся структура идентифицируется более качественно [71].

Как видно из приведенных результатов, материал подложки, а также ее структура (стекло - аморфное, кремний - монокристаллический) не имеют никакого влияния на формируемую структуру полученных пленок чистого нестабилизированного оксида циркония. Пленки, нанесенные на кремниевые подложки, так же обладают орторомбической модификацией с таким же набором пиков, как и в случае исходных пленок напыленных на стекло (рис. 3.9 а и рис. 3.11 а).

Термический отжиг при более высокой температуре и более длительном времени приводит к образованию метастабильной кубической модификации (аналогично низкотемпературному отжигу), а также приводит к образованию равновесной и стабильной моноклинной модификации оксида циркония (рис. 3.11 и 3.12) [71].

Данный результат является доказательством влияния кислородных вакансий на стабилизацию высокотемпературных фаз в пленках нестабилизированного оксида циркония. Очевидно, что пленки, осажденные в атмосфере чистого аргона, содержат большую концентрацию вакансий, образованных за счет условий получения, а не путем изоморфного замещения атомами примесей атомов циркония.

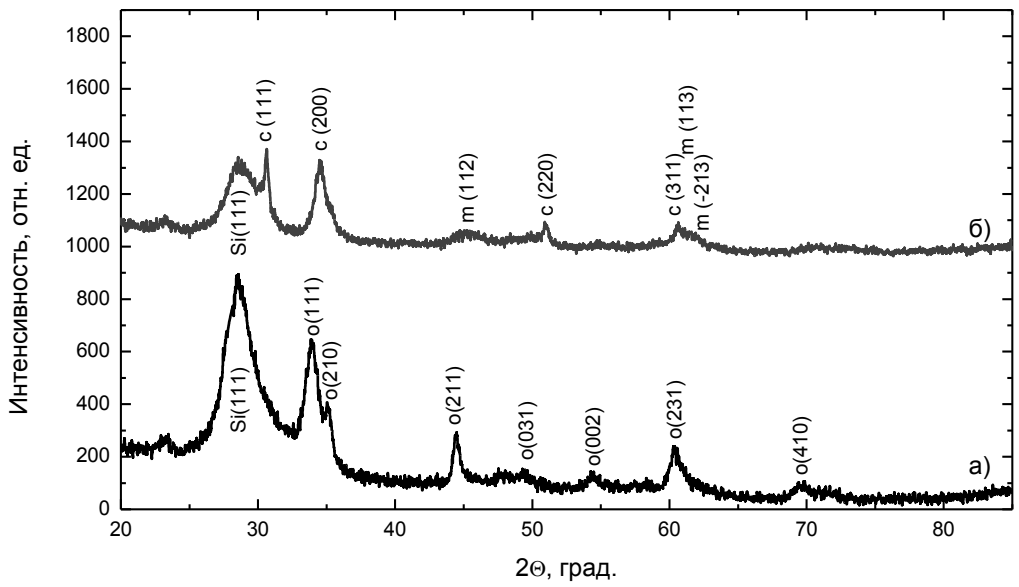


Рис. 3.11 - Дифрактограммы покрытий нестабилизированного диоксида циркония, напыленного на кремниевую подложку, в исходном состоянии (а) и после отжига в вакууме в течение 120 мин. при 973 К (б): где с - кубическая модификация; m - моноклинная модификация; о - орторомбическая модификация.

При высокотемпературном воздействии на полученные пленки должно происходить образование равновесной структуры, но из-за влияния кислородных вакансий на стабилизацию высокотемпературных фаз, образуется не только моноклинная, но и кубическая модификация. Известно, что моноклинная модификация диоксида циркония является равновесной, поэтому она должна формироваться непосредственно при напылении или сразу после низкотемпературных отжигов, однако это не согласуется с полученными результатами. Равновесная моноклинная модификация диоксида циркония проявляется после двухчасового отжига при температурах 973 К или 1023 К. Вероятно, этого достаточно для инициализации миграционных процессов, благодаря которым кислородные вакансии мигрируют из объема полученного покрытия к его поверхности.

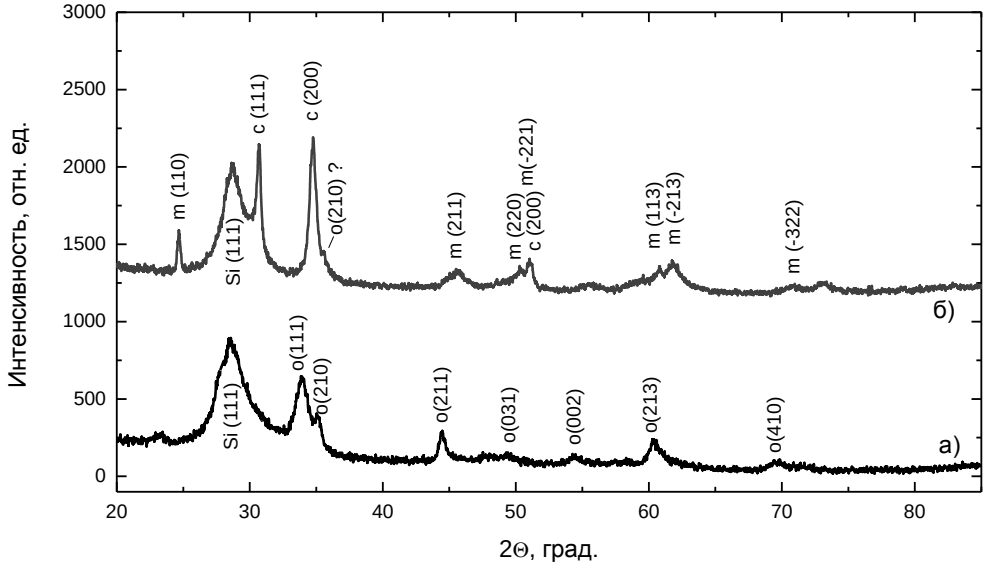


Рис. 3.12 - Дифрактограммы покрытий нестабилизированного диоксида циркония, напыленного на кремниевую подложку, в исходном состоянии (а) и после отжига в воздушной среде в течение 120 мин. при 1023 К (б):
где с - кубическая модификация; о - орторомбическая модификация;
m - моноклинная модификация.

Характерно, что проявляется некоторая зависимость формируемой структуры от газовой среды, в которой проводился отжиг. После отжига в вакууме основной фазой является кубическая модификация диоксида (рис. 3.11, б), отжиг в воздушной среде приводит к тому, что количество моноклинной фазы оказывается больше (рис. 3.12, б). Это связано с тем, что кислород из внешней среды заполняет вакансии, что приводит к формированию равновесной фазы. Сохранение кубической модификации обусловлено тем, что процесс заполнения вакансий требует значительных энергетических затрат. В целом этот процесс включает миграцию кислорода с поверхности пленки в ее объем, содержащий кислородные вакансии. Энергию этого процесса можно сравнить с энергией, необходимой для активации электрического переноса в диоксиде циркония при высоких температурах (электропроводность осуществляется за счет дрейфа ионов кислорода по вакансиям) [71]. Энергия активации вакансии представляет собой сумму энергии выхода вакансии из кластера (E_a) и энергии ми-

грации вакансии (E_m). Оценки этих энергий, сделанные разными авторами, дали примерно одинаковые значения: E_a ~ 0,52 эВ, E_m ~ 0,73 эВ [71], E_a ~ 0,5 эВ, E_m ~ 0,66 эВ [72]. Полная энергия миграции кислородной вакансии в чистом кубическом цирконии была равна 1,5 эВ [73]. Следовательно, что для эффективного заполнения кислородных вакансий необходима энергия около 1,5 эВ. Это большая величина (например, при 1273 К тепловая энергия составляет всего 0,11 эВ), поэтому термообработка при температуре 1023 К недостаточна для инициирования эффективного процесса заполнения вакансий кислородом из окружающей среды.

Чтобы обеспечить такой высокий уровень энергии, пленки диоксида циркония были отожжены при температуре 1273 К в течение 60 минут в воздушной атмосфере и в вакууме. В этом случае полученный результат существенно зависит от газовой среды (рис. 3.13, а).

Из рентгеноструктурных данных следует, что образец, отожженный в воздушной среде (рис. 3.13, а), имеет моноклинную структуру без каких-либо признаков кубической фазы. Другими словами, кубическая модификация оксида циркония полностью трансформировалась в моноклинную. Следовательно, термический отжиг при температуре 1273 К в воздушной среде способствовал заполнению кислородных вакансий в нестехиометрическом оксиде циркония атомами кислорода, находящиеся в воздушной среде. В результате все кислородные вакансии, участвовавшие в стабилизации высокотемпературной фазы при комнатной температуре, оказались заполнены, что в свою очередь привело к формированию равновесной моноклинной модификации диоксида циркония.

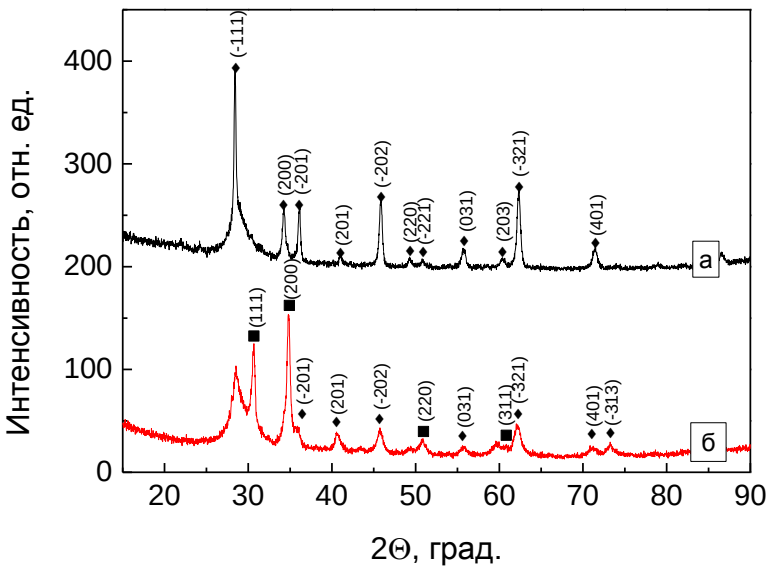


Рис. 3.13 - Дифрактограммы пленок нестабилизированного оксида циркония, отожженных при 1273 К в воздушной среде (а) и в вакууме (б): где ■ - кубическая модификация, ♦ - моноклинная модификация.

Термический отжиг при температуре 1273 К, проведенный в вакууме, приводит к другому результату (рис. 3.13 б). Возможность заполнения кислородных вакансий атомами кислорода из остаточных газов невелика и, несмотря на высокую температуру отжига, в диоксиде циркония, в отличие от образца, отожженного на воздухе, сохраняется кубическая модификация (рис. 3.13). Кубическая модификация диоксида циркония по-прежнему остается основной, хотя и наблюдаются несколько пиков от моноклинной фазы. Таким образом, уменьшение плотности кислородных вакансий, которые выполняют стабилизирующую роль для образования метастабильной фазы, ведёт к образованию равновесной моноклинной модификации [71].

Чтобы окончательно подтвердить приведённое предположение, необходимо создать воздействие на исходные полученные пленки диоксида циркония, которое приводило бы к фазовым превращениям (то есть привнести избыток энергии в материал), но одновременно не инициировало диффузионные про-

цессы кислородных вакансий. Этому условию удовлетворяет импульсный фотонный отжиг (ИФО). Такой вид воздействия на полученные исходные покрытия представляет собой вспышку света, которая передаёт материалу большое количество энергии за короткий (не более секунды) промежуток времени. Полученные пленки нестабилизированного диоксида циркония, нанесенные на подложки из монокристаллического кремния, подвергались импульсной фотонной обработке с длительностью импульса 1 и 2 секунды, с суммарной мощностью 106,92 Дж/см^2 и 213,84 Дж/см^2, соответственно.

Результаты рентгеновской дифракции образцов после воздействия ИФО на покрытия чистого нестабилизированного оксида циркония в атмосфере воздуха и вакуума, приведены на рис. 3.14 и 3.15 соответственно.

Из анализа полученных дифрактограмм видно, что после импульсной фотонной обработки структура пленок чистого нестабилизированного оксида циркония является кубической, никаких признаков образования моноклинной модификации не выявлено, ни после обработки в вакууме, ни после обработки на воздухе. Вероятно, значительного изменения концентрации кислородных вакансий внутри объёма полученных плёнок не происходит за счёт кратковременности воздействия (1 – 2 секунды) [65, 67, 71, 74]. Следовательно, стабилизация высокотемпературной неравновесной кубической фазы чистого нестабилизированного оксида циркония, без внедрения каких-либо примесных атомов, обеспечивается наличием кислородных вакансий, содержащихся в объеме полученных пленок.

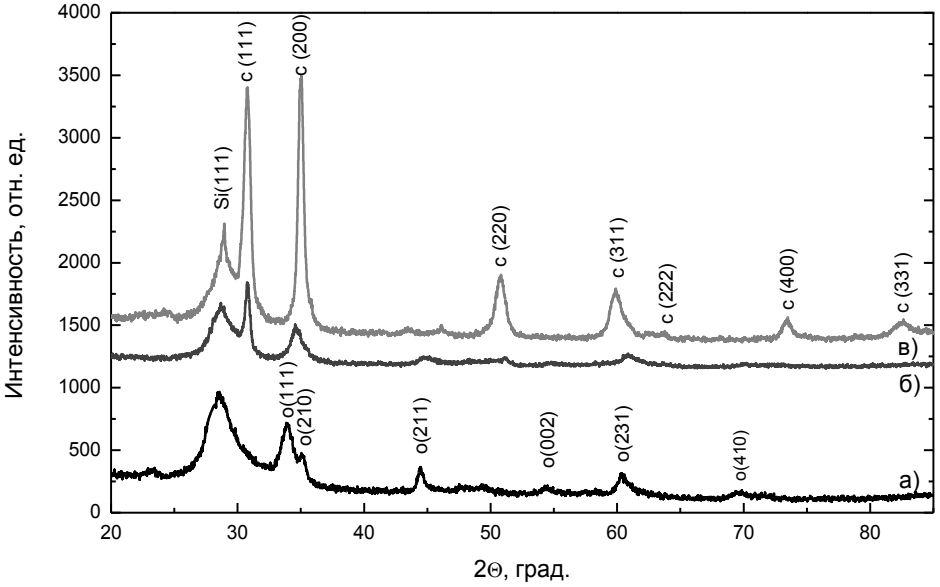


Рис. 3.14 - Дифрактограммы покрытий нестабилизированного диоксида циркония, напыленного на кремниевую подложку, в исходном состоянии (а) и после импульсной фотонной обработки в воздушной среде в течение 1 сек. (б) и 2-х сек. (в): где с - кубическая модификация; о - орторомбическая модификация.

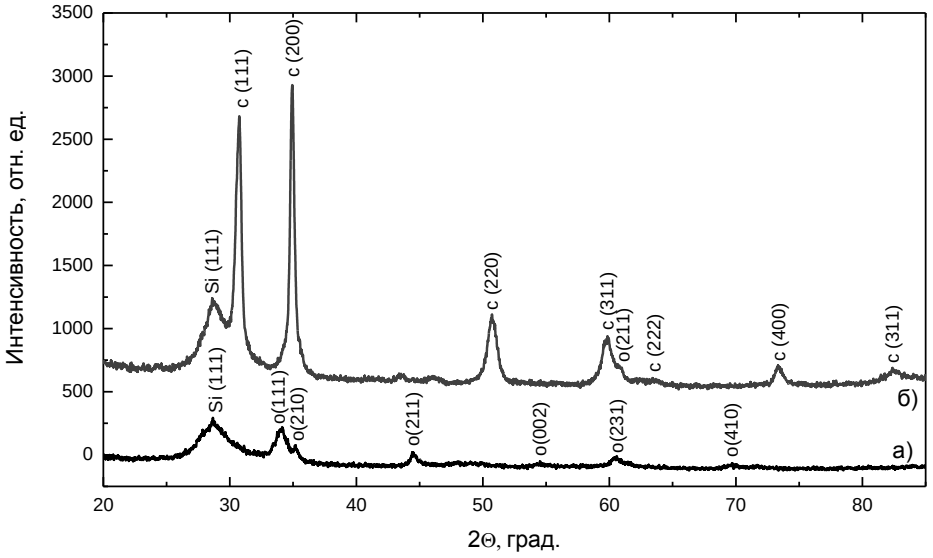


Рис. 3.15 - Дифрактограммы покрытий нестабилизированного диоксида циркония, напыленного на кремниевую подложку, в исходном состоянии (а) и после импульсной фотонной обработки в вакууме в течение 1 сек. (б): где с - кубическая модификация; о - орторомбическая модификация.

ГЛАВА 4 Многослойная наноструктура $(Mg/NbO_n)_{82}$.

4.1 Получение многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$.

Многослойные наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ получены методом, описанным в пункте 2.1, с той особенностью, что слои магния осаждались на подложки через V-образный экран, а слои оксида ниобия – без экрана. Фактически полученные образцы многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ различаются между собой лишь толщиной слоя магния. Толщина прослоек из оксида ниобия во всех образцах одинакова и составляет 0,96 нм. Результаты малоугловой рентгеновской дифракции многослойных пленок $(Mg/NbO_n)_{82}$ в зависимости от толщины слоя магния приведены на рис. 4.1. Вид малоугловых зависимостей для многослойной системы $(Mg/NbO_n)_{82}$отличается от зависимостей для пленок чистого магния (рис. 3.3) [66] и пленок чистого оксида ниобия (рис. 3.1) [63, 66].

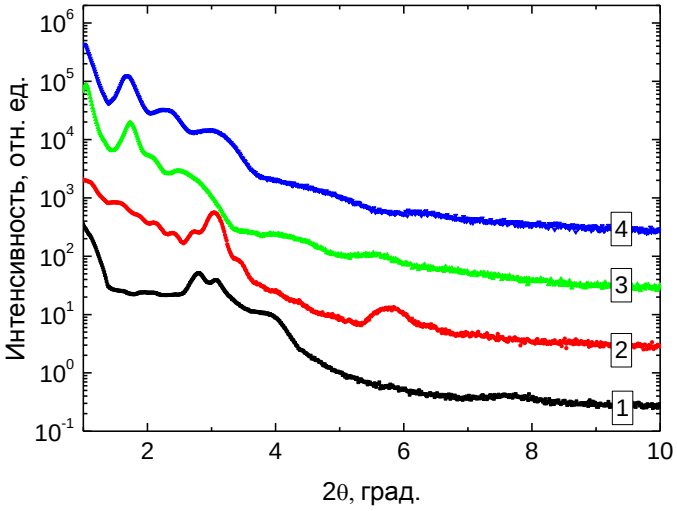


Рис. 4.1 - Рентгеновская малоугловая рефлектометрия многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с различной толщиной бислоя:
1 – 2,9 нм, 2 – 3,1 нм, 3 –4,5 нм, 4 – 5 нм.

На малоугловых рефлектограммах отсутствуют периодические осцилляции интенсивности рентгеновского излучения, а присутствуют единичные реф-

лексы, которые в случае малоугловой дифракции часто интерпретируются как результат отражения рентгеновских лучей от периодической многослойной структуры [66, 75]. Полученные данные пересчитывались по методике, описанной в пункте 2.2, основываясь на выражении (2.5). Значения толщин бислоев, рассчитанные по данной методике, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Результаты расчета толщин многослойных пленок $(Mg/NbO_n)_{82}$

№ образца	Расстояние от края подложкодержателя, мм	Рассчитанная толщина бислоя *d*, нм
1	42	2,9
2	93	3,1
3	150	4,5
4	192	5,0

Рассчитанные значения толщин бислоя хорошо согласуются со значениями толщин пленок, которые были определены для отдельно взятых слоев чистых оксида ниобия и магния. При этом, с точки зрения количественной оценки приведенного результата, суммарная толщина слоя отдельно взятых чистых компонент Mg + NbO не равняется толщине бислоя $(Mg/NbO_n)_{82}$, образованной в многослойной структуре. Различие в толщинах бислоя и суммы толщин слоев отдельно взятых фаз составляет 30%. Данное различие в результатах вполне объяснимо, так как структурное совершенство межфазной границы имеет значительное влияние на точность расчетов малоугловых дифрактограмм [59, 66, 75].

Полученные значения толщин бислоев многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ также хорошо согласуются с данными ПЭМ (рис. 4.2). На микрофотографиях многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ действительно наблюдается многослойная система, с периодически повторяющимися слоями металла (светлые области) и диэлектрика (темные области). Оценка толщины бислоя, по результатам ПЭМ, показала, что расчет толщин по данным малоугловой рентге-

новской рефлектометрии выполнен корректно. Толщина бислоя по малоугловой рентгеновской рефлектометрии составила 6,1 нм, а по данным ПЭМ толщина бислоя находится в пределах от 6 до 7 нм [66, 75].

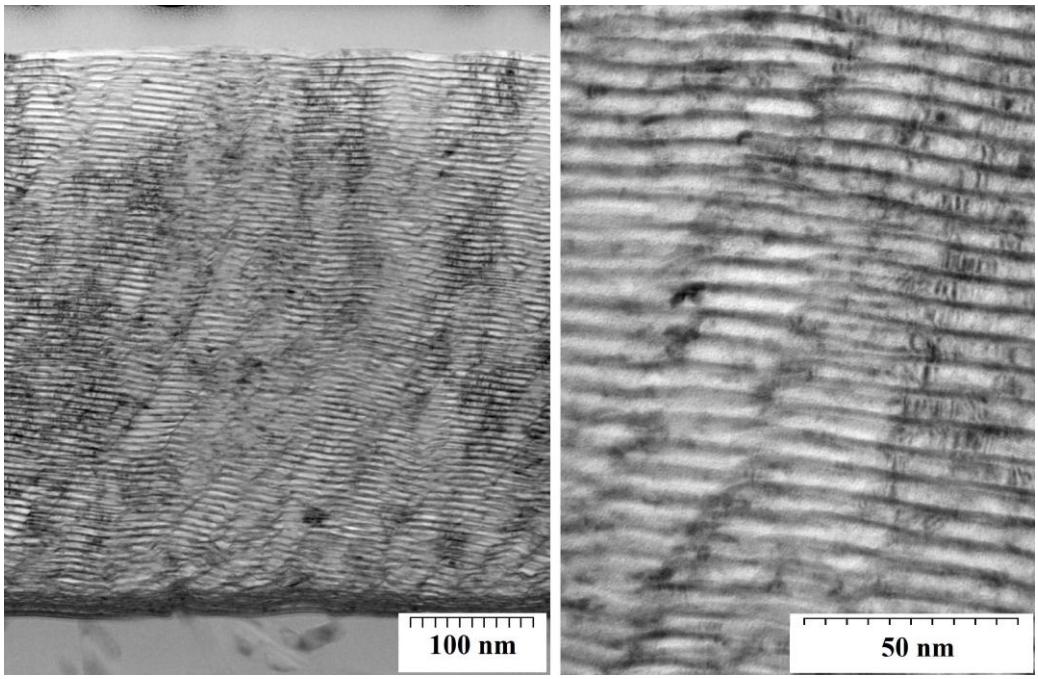


Рис. 4.2 - Результаты высокоразрешающей просвечивающей микроскопии поперечного среза образца многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с большой толщиной магниевых слоёв (оценочная толщина бислоя составляет 6,1 нм).

Результаты общей рентгеновской дифракции полученных многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ приведены на рис. 4.3. Анализ полученных данных показал, что в зависимости от толщины бислоя структура полученных многослойных образцов различна. При малой толщине магниевых прослоек (толщина бислоя ~ 3 нм), на рентгенограммах (кривые 1,2, рис. 4.3) наблюдаются широкие максимумы с низкой интенсивностью, что свидетельствует о наличии в объеме полученных пленок кристаллитов малой величины.

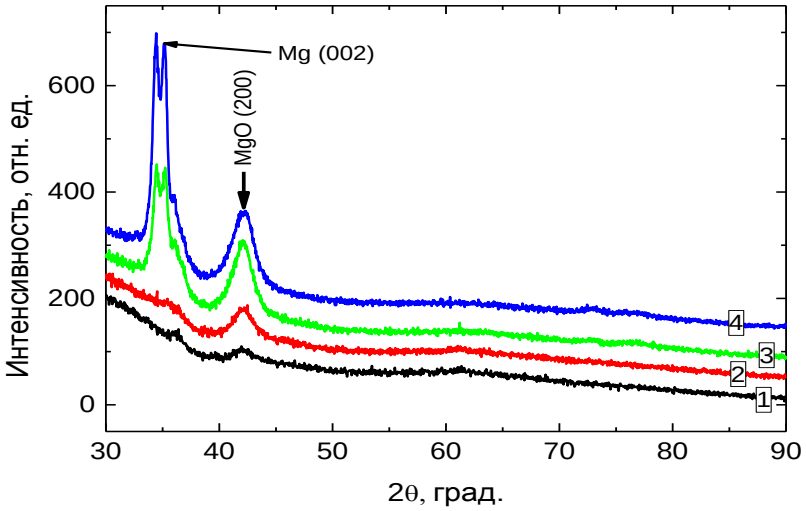


Рис. 4.3 - Рентгенограммы многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с разной толщиной бислоя: 1 - 2,9 нм; 2 - 3,1 нм; 3 - 4,5 нм; 4 - 5 нм.

На дифрактограмме 1 и 2 (см. рис. 4.3) присутствует единственный пик, соответствующий оксиду магния. Данный результат свидетельствует о том, что в одном технологическом процессе, при последовательном осаждении слоев магния и оксида ниобия, магний, осаждаемый на поверхность слоя оксида ниобия, ввиду своей высокой химической активности, начинает взаимодействовать с кислородом и практически полностью окисляется из-за того, что количество его невелико [66, 75].

На дифрактограммах образцов с большими значениями толщины бислоя наблюдается уже два максимума интенсивности: первый пик (2θ = 42,5 град) соответствует фазе оксида магния, второй раздваивающийся пик соответствует отражению от семейства плоскостей (002) чистого магния. По сравнению с дифрактограммами образцов с тонкими слоями магния (кривые 1,2, рис. 4.3) интенсивность пиков значительно возросла, при этом высота пика от фазы магния оказалась значительно больше, чем высота пика от оксида магния. Увеличение интенсивности пиков связано с увеличением толщины магниевых слоёв. Тот факт, что интенсивность пика от магния оказалась выше, чем интенсивность пика от оксида магния, а также то, что интенсивность этого «магниевого» пика

увеличивается с увеличением толщины бислоя (фактически слоя магния) означает, что возрастает доля той части магниевой прослойки, которая не подверглась окислению. Иными словами, окисление магния происходит лишь в области границы, разделяющей слой оксида ниобия и магния.

Интенсивность двух локальных максимумов, формирующих пик, соответствующий отражению от плоскостей (002) фазы магния, не меняется при увеличении толщины магниевых слоев. Это свидетельствует о том, что данный раздвоенный пик не представляет собой совокупность основного и сателлитного пиков. Предположительно, это раздвоение может быть вызвано изменением параметра решётки магния на межслоевом интерфейсе вследствие возникших механических напряжений. Далее будет показано, что после отжига при 723 К раздвоение пика исчезает и остаётся только один максимум [66, 75-76].

4.2 Зависимость электрических свойств многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ от толщины бислоя

Зависимость электрического сопротивления многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ от номинальной толщины одного бислоя (Mg+NbO) приведена на рис. 4.4. Номинальная толщина бислоя была получена путем аппроксимации результатов, которые приведены в таблице 4.1. Важно упомянуть, что толщина бислоя меняется лишь за счет изменения толщины слоя магния, при этом толщина слоя оксида ниобия остается постоянной и составляет ~ 0,96 нм [66,75 - 76]. На зависимости можно выделить три характерные области с различной толщиной бислоя: толщина менее 3 нм, диапазон толщин 3 – 4,5 нм и толщина бислоя более 5 нм. Первые две области характеризуются значительной зависимостью сопротивления образца от толщины бислоя и проявляют экспоненциальную зависимость.

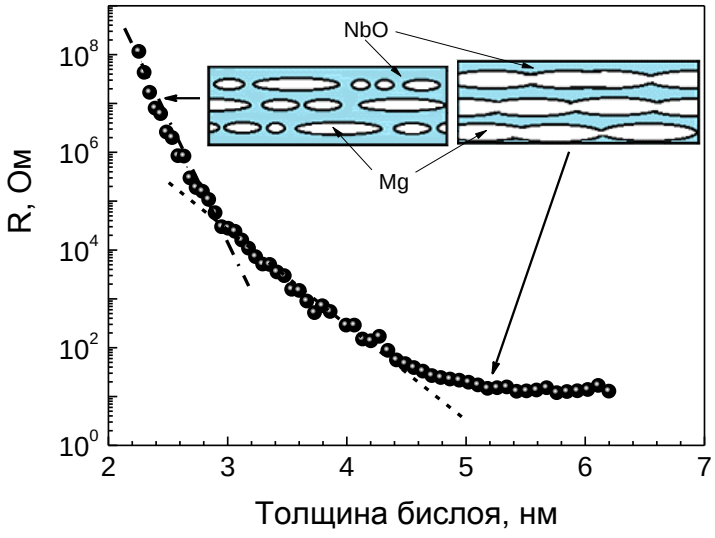


Рис. 4.4 - Зависимость электрического сопротивления многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ от номинальной толщины одного бислоя [75].

Экспоненциальная зависимость электрического сопротивления от геометрического размера (в нашем случае толщины) возможна при реализации туннельного механизма переноса заряда, аналогичного механизму, реализующемуся в композитных наногранулированных структурах [77-80]:

$$R \sim \exp\,(2m\varphi)^{\frac{1}{2}} s, \qquad (4.1)$$

где s — расстояние между проводящими нанообластями; φ - высота потенциального барьера, m - масса носителей заряда.

Можно предположить, что слои магния в первых двух областях (рис. 4.4) не являются сплошными, а формируются из дискретных наноразмерных областей, между которыми туннелируют проводящие электроны. Увеличение толщины бислоя (в нашем случае это означает увеличение толщины слоя магния) приводит к увеличению размера нанообластей и сужению ширины диэлектрических барьеров между ними. Это существенно снижает электрическое сопротивление образцов. Когда толщина бислоя превышает 5 нм, слои магния стано-

вятся сплошными и сопротивление всей структуры практически перестает зависеть от толщины бислоя.

Подтверждением различной морфологии слоев магния может служить температурная зависимость сопротивления образцов, измеренная при нагреве от 77 К (рис. 4.5). Неметаллическая проводимость наблюдалась в образцах с толщиной бислоя менее 4,4 нм (рис. 4.5 а, б). Фактически в этих образцах реализовываются два термоактивированных механизма проводимости: туннельная проводимость и «прыжковая проводимость» (проводимость Мотта) [77]. В первом случае электроны туннелируют непосредственно между наноразмерными наночастицами металла через диэлектрический барьер [77], а во втором случае электроны туннелируют через локализованные состояния, находящиеся в запрещенной зоне диэлектрика или полупроводника [77-79]. Согласно этим моделям, температурная зависимость подчиняется уравнению:

$$R \sim R_0 \exp\left(\frac{C}{T}\right)^{\alpha}, \qquad (2)$$

где C — энергия активации.

Величина α зависит от условий механизма переноса заряда. В случае туннельной проводимости он равен 0,5. В случае прыжковой проводимости значения α лежат в интервале от 0,25 до 0,5 в зависимости от температуры и длины прыжка (прыжка между соседними состояниями или прыжка с переменной длиной) [77-79].

Температурная зависимость электросопротивления образцов, построенная в координатах, соответствующих модели, где α равно 0,5, представлена на вставке рис. 4.5а. Линейный вид зависимости в модельных координатах указывает на то, что в данном образце реализуется туннельный перенос заряда или прыжки между соседними состояниями. В любом случае это подтверждает тот факт, что тонкие слои магния дискретны и формируются из наноразмерных областей, не контактирующих друг с другом. В то же время образец с толщиной бислоя 5,6 нм демонстрирует металлическую проводимость: сопротивление

увеличивается при нагреве, рис.4.5 в. Это означает, что в этом образце слои магния непрерывны (образуют сплошные проводящие слои).

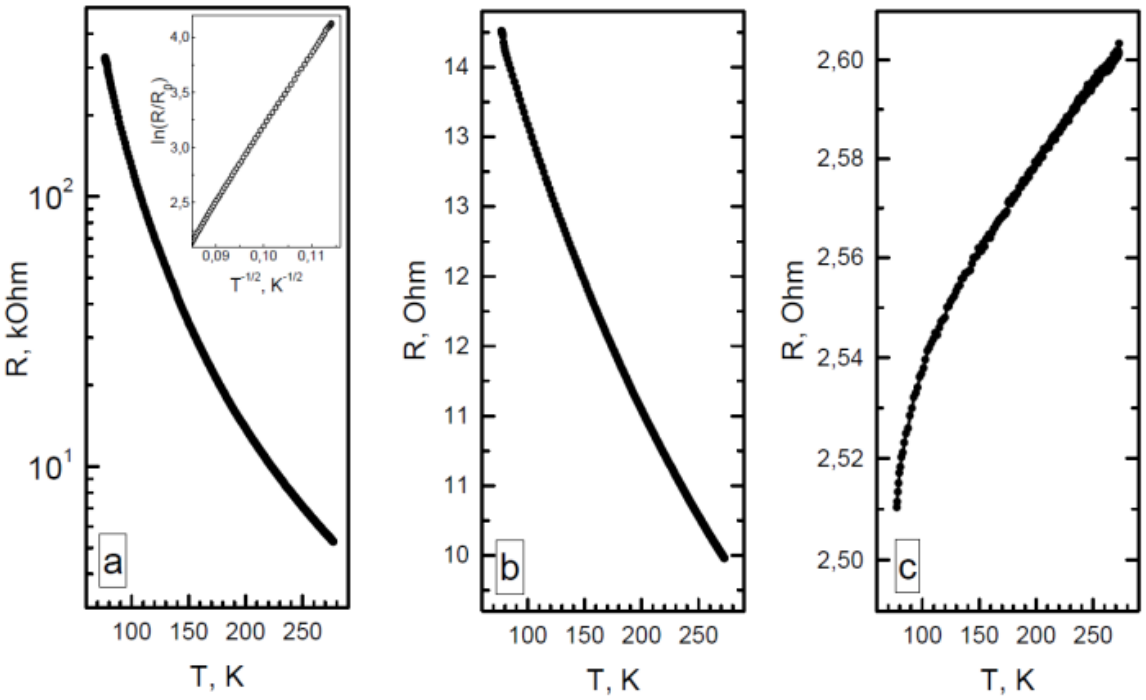


Рис. 4.5 - Температурная зависимость электросопротивления многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ с различной толщиной бислоя: а – 2,6 нм, б – 3,8 нм, в – 5,6 нм. На вставке (а) показана температурная зависимость сопротивления наноструктур в координатах туннельной модели [76, 81].

Схематически морфология многослойной структуры с дискретными и сплошными слоями магния представлена на рис. 4.4 в виде вставки. Учитывая толщину слоя оксида ниобия (0,96 нм), определенную ранее [66,75 -76, 80], можно оценить толщину слоя магния, при которой слой становится сплошным. Это было сделано на основании данных, представленных на рис. 4.4. Полученное значение толщины, при которой происходит переход к сплошному слою магния, составило 3,5 нм.

4.3 Термическая стабильность многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$

Температурные зависимости электрического сопротивления многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ приведены на рис. 4.6.

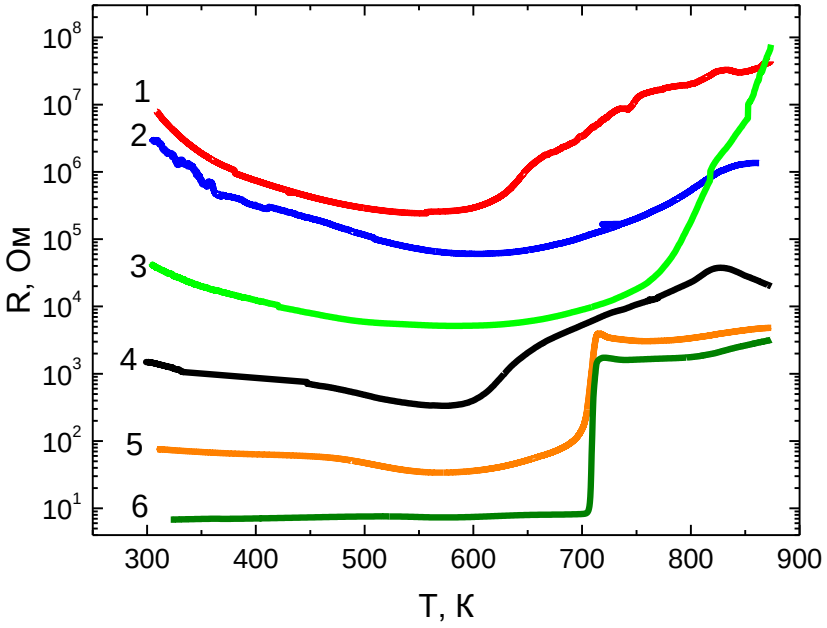


Рис. 4.6 - Температурная зависимость сопротивления многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с различной толщиной бислоя:
1 – 2,3 нм; 2 – 2,8 нм; 3 - 3,4 нм; 4- 4 нм; 5 - 4,7 нм; 6 - 5,5 нм

Электросопротивление является структурно-чувствительной характеристикой, поэтому исследование температурной зависимости сопротивления полученных многослойных образцов $(Mg/NbO_n)_{82}$ дает информацию о структурных изменениях, происходящих в них при нагреве. Полученные зависимости можно разделить на две группы (рис. 4.6). К первой группе относятся образцы со сравнительно малой толщиной бислоя (рис. 4.6, кривые 1-4), у которых зависимость имеет вид, аналогичный температурной зависимости доперколяционных композитов металл-диэлектрик [52-53, 56, 74, 77-83]. Когда толщина магниевых прослоек в многослойной наносистеме $(Mg/NbO_n)_{82}$ сравнительно не-

большая (менее 4 нм) наблюдается монотонное уменьшение электрического сопротивления до температуры 573 К, после достижения, которой начинает монотонно возрастать с увеличением температуры в диапазоне от 573 К до 873 К. Уменьшение электрического сопротивления многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ с несплошными магниевыми прослойками в интервале 300 - 573 К обусловлено неметаллическим, термоактивационным (прыжковым) характером электропроводности [81].

При достижении температуры 573 К в образцах начинаются процессы релаксации исходно неравновесной структуры многослойной наносистемы, сопровождаемый миграцией атомов, растворенных в диэлектрической фазе (в слоях NbO) [82-83]. Растворенные в диэлектрической фазе атомы, как и оборванные связи, формируют дефекты, по которым реализуется прыжковая проводимость. Уменьшение дефектности структуры диэлектрических слоёв многослойных пленок, происходящее в результате термического отжига, приводит к уменьшению интенсивности прыжковой проводимости, что макроскопически выражается в росте электросопротивления.

Результаты рентгеновской дифракции образцов многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ относящиеся к первой группе, после термического отжига при температуре 723 К подтверждают это предположение (рис. 4.7). Вид исходной зависимости практически не изменился после отжига при 723 К, за тем исключением, что на дифрактограмме отожжённого образца незначительно выросла интенсивность пиков, что говорит об увеличении среднего размера фазовых включений. Следовательно, никаких фазовых изменений в образцах после отжига не произошло, структура сохранилась, а увеличение среднего размера фазовых включений оксида магния может быть обусловлено миграцией растворенных атомов магния к их поверхности [81].

Изменение электрического сопротивления при нагреве в образцах второй группы (с большой толщиной бислоя) отличается от образцов первой группы (рис. 4.6, кривые 5-6). Это изменение заключается в резком увеличении элек-

тросопротивления на 2-2,5 порядка при температуре 713 К с дальнейшим незначительным изменением электросопротивления при нагреве. Резкий рост сопротивления свидетельствует о том, что в образцах при температуре 713 К начинается полное окисление магниевых слов, которое приводит к радикальному изменению электрического сопротивления. Окисление слоев, выполняющих роль проводящих каналов, очевидно, приводит к резкому увеличению сопротивления образцов [66, 76, 81].

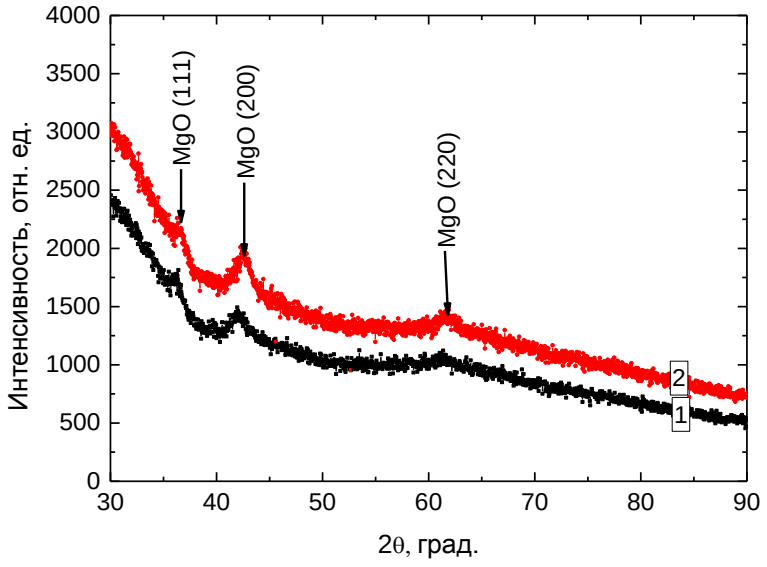


Рис. 4.7 - Дифрактограммы многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя 2,7 нм в исходном состоянии (1) и отожженной при температуре 723 К (2).

Температурные зависимости электрического сопротивления многослойных образцов $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя 5 нм, измеренные при охлаждении после нагрева до различных температур (673 и 873 К) показаны на рис. 4.8. Эти зависимости показывают изменение температурного коэффициента сопротивления (ТКС) образца, нагретого до различной температуры. В низкоомном состоянии образец имеет положительный ТКС за счет металлической проводимости через сплошные слои магния.

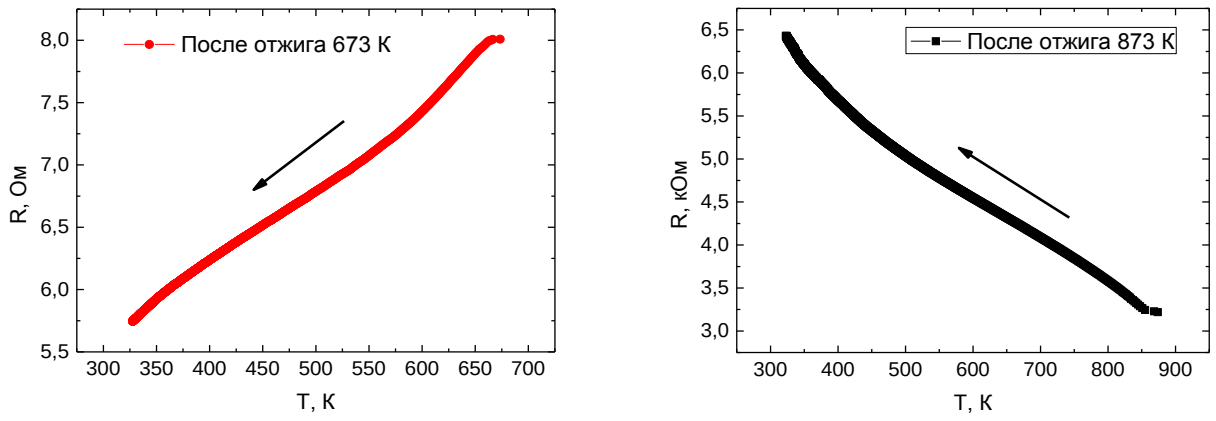


Рис. 4.8 - Температурные зависимости электрического сопротивления многослойных образцов $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя 5 нм, полученные при охлаждении: где а – после нагрева до 673 К, б – после нагрева до 873 К.

Значение ТКС образца меняет знак с положительного на отрицательный после нагрева до температуры 873 К, превышающей температуру, при которой наблюдается резкий рост сопротивления (рис. 4.8). Следует отметить, что измерения температуры и сопротивления проводились в вакууме, поэтому для дополнительного окисления магниевых слоев необходим какой-то «внутренний» источник кислорода [76, 81].

Для ответа на вопрос, что является источником дополнительного кислорода, были проведены рентгеноструктурные исследования образцов, отожженных в вакууме при температуре 723 К в течение 2 минут (рис. 4.9). Такой кратковременный отжиг был выбран для того, чтобы структурное состояние образцов соответствовало значениям сопротивления, определенным ранее. На дифрактограмме образца с толщиной бислоя 4,1 нм, подверженного термическому нагреву до 723 К, наблюдается образование новой фазы (2θ = 38 и 56 градусов), соответствующей чистому кристаллическому ниобию.

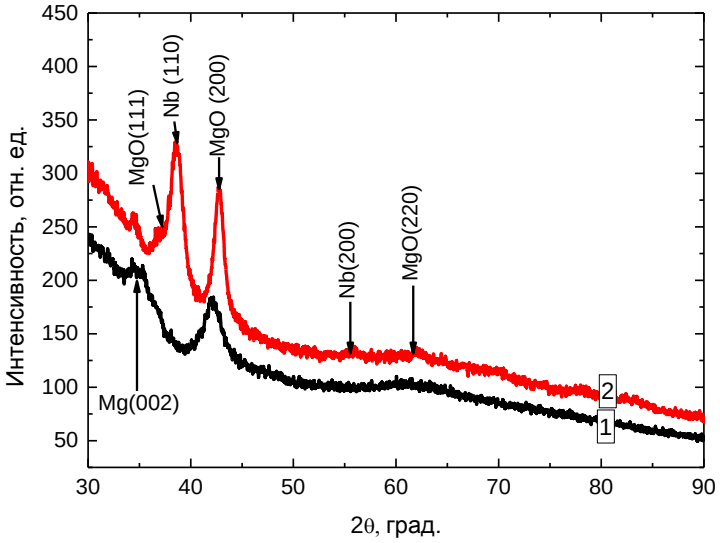


Рис. 4.9 - Дифрактограммы многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя 4,1 нм в исходном состоянии (1) и отожженной при температуре 723 К (2).

Появление фазы чистого ниобия вполне логичный результат. Нагрев до температур от 723 до 773 К инициирует процесс разложения нестехиометричного оксида ниобия, освобождающиеся, вследствие этого, атомы кислорода начинают взаимодействовать с химически активными магниевыми прослойками, образуя стехиометричный оксид магния [76 81]. Подобный эффект, наблюдался в работе [84], когда при термическом нагреве пленок Al-Co_3O_4на микрофотографиях структуры и на рентгеновской дифракции были обнаружены наночастицы чистого Co.Фактически, в данном случае протекает металлотермическая реакция, в результате которой происходит окисление химически более активного металла (Mg), за счет восстановления химически менее активного (Nb).

Следует подчеркнуть, что данные рентгеновские дифрактограммы были получены от образца, в котором слои магния являются сплошными проводящими слоями (рис. 4.5, в) и в котором присутствует резкий рост электросопротивления при нагреве до температуры 703 К (рис. 4.6, кривые 5,6). Полученные дифратограммы являются подтверждением, сделанным ранее предположениям

о протекании процесса окисления металлических (магниевых) проводящих слоев. Действительно, соотношение интенсивностей пиков магния (002) и оксида магния (200) в исходном состоянии примерно 1:2, в то время как после отжига 1:5 (рис. 4.9) – то есть количество оксида магния значительно выросло после отжига [76, 81, 85].

Дифрактограммы образца с максимальной толщиной магниевых слоев приведены на рис. 4.10. Полученный результат имеет те же особенности, что и предыдущем случае: образование пика от фазы чистого ниобия и увеличение в несколько раз интенсивности пиков от фазы оксида магния, по сравнению с исходным состоянием. В этом случае после термического отжига при температуре 723 К интенсивности пиков магния и оксида магния примерно равны. Следовательно, в данном случае термический отжиг не приводит к полному окислению магниевых слоев. Вероятно, окисляются только внешние поверхности магниевых слоев, то есть оксид формируется на границе раздела двух фаз магний-оксид ниобия [76, 81].

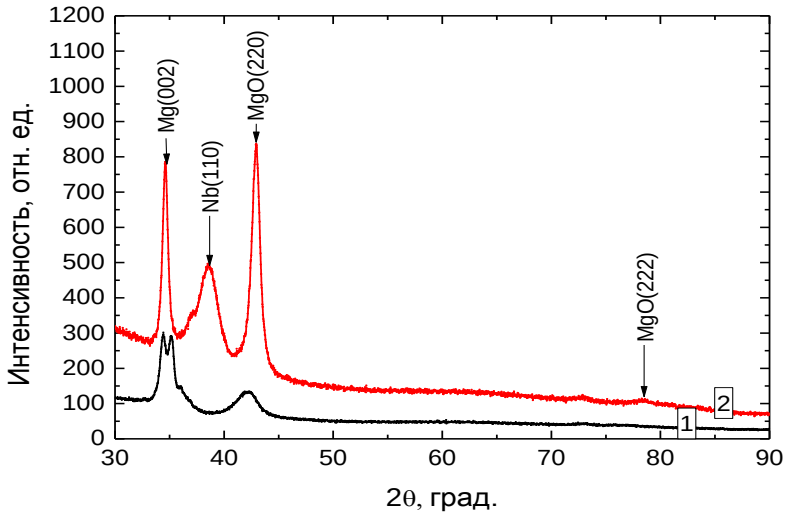


Рис. 4.10 - Дифрактограммы многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя 6 нм в исходном состоянии (1) и отожженной при температуре 723 К (2).

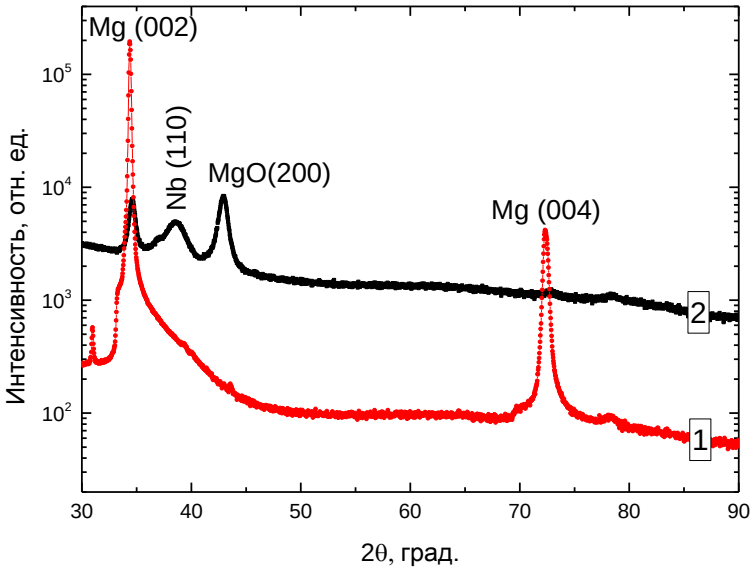


Рис. 4.11 - Сравнение дифрактограмм пленок многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ после отжига при 723 К (2) и пленки чистого магния, напыленной на неподвижную подложку (1) [80].

Так же важно отметить, что сдвоенный пик от магния (002), присутствующий на дифрактограмме многослойных пленок $(Mg/NbO_n)_{82}$ в исходном состоянии, после отжига исчезает. На дифрактограмме многослойных пленок$(Mg/NbO_n)_{82}$ после термического отжига вместо раздвоенного пика наблюдается четкий одиночный пик, как в случае толстой магниевой пленки, нанесенной на неподвижные подложки (рис. 4.11).

Тщательного разъяснения требует описание противоречивых, на первый взгляд, трех фактов:

1. Скачкообразное, резкое увеличение сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ при термическом отжиге;

2. Возникновение после термического отжига фазы чистого ниобия;

3. Сохранение фазы чистого магния после термического отжига в многослойной структуре $(Mg/NbO_n)_{82}$.

Сочетание этих трех фактов связано с морфологическими особенностями исследуемых наноструктур.

Многослойная наноструктура $(Mg/NbO_n)_{82}$ формируется методом ионно-лучевого напыления. Независимо от плотности конденсирующегося потока атомов магния формирование металлической (магниевой) фазы происходит за счет формирования зародышей и их последующего роста. Это обусловлено тем, что поверхностная энергия оксидов всегда выше, чем поверхностная энергия металлов и при напылении металла на поверхность оксида реализуется механизм роста «по Фольмеру-Веберу». Формирование сплошных магниевых слоев при высокой плотности конденсирующегося потока атомов магния происходит в результате физического контакта между растущими металлическими зародышами. Следовательно, сплошные металлические проводящие магниевые слои являются протяженными областями с периодически меняющимися толщинами. Очевидно, что в месте контакта металлических гранул друг с другом толщина слоев будет минимальной. При термическом отжиге, в момент интенсивного окисления, области физического контакта магниевых гранул ввиду их малой толщины полностью окисляются, при этом образуется диэлектрический барьер между неокисленными магниевыми областями. За счет появления диэлектрического барьера между магниевыми гранулами происходит изменение механизмов электропереноса с металлического на диэлектрический. Модельное представление структуры многослойных образцов $(Mg/NbO_n)_{82}$ в исходном состоянии и после термического отжига приведены на рис. 4.12 [75, 76, 81].

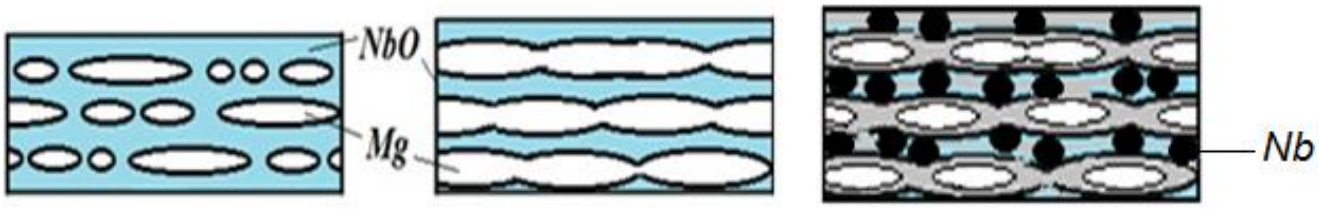


Рис. 4.12 - Модельное представление многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ после отжига: а – исходное состояние; б – после отжига.

Образование и присутствие металлических гранул чистого ниобия не оказывает никакого влияния на электропроводность многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$ ввиду отсутствия между ними физического контакта, то есть гранулы чистого ниобия не образуют проводящие слои. Присутствие гранул металлического ниобия никоим образом не меняет механизм проводимости в многослойных наноструктурах $(Mg/NbO_n)_{82}$ после термического отжига (см. рис. 4.12).

Сделанные предположения о влиянии отжигов на морфологию многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ подтверждаются результатами малоугловой рентгеновской дифракции и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4.13 и 4.14).

Несмотря на наличие в отожженной многослойной структуре фаз металлического ниобия и металлического магния (рис. 4.10), ее электрическое сопротивление на два порядка выше, чем в исходном состоянии (рис. 4.6), что вполне объяснимо. Повышение сопротивления связано с тем, что металлические слои после отжига становятся несплошными, как следует из микрофотографии отожженной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ (рис. 4.13). Отжиг, по крайней мере, приводит к разрыву сплошных проводящих слоев, при сохранении послойного расположения фазовых включений. Следовательно, все фазовые изменения в многослойной наноструктуре $(Mg/NbO_n)_{82}$ протекают в рамках одного слоя.

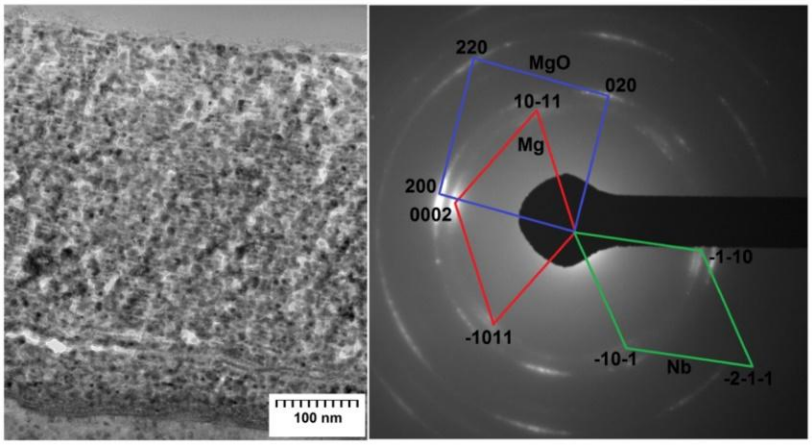


Рис. 4.13 - Микрофотографии многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с толщиной бислоя 6 нм после термического отжига при температуре 873 К.

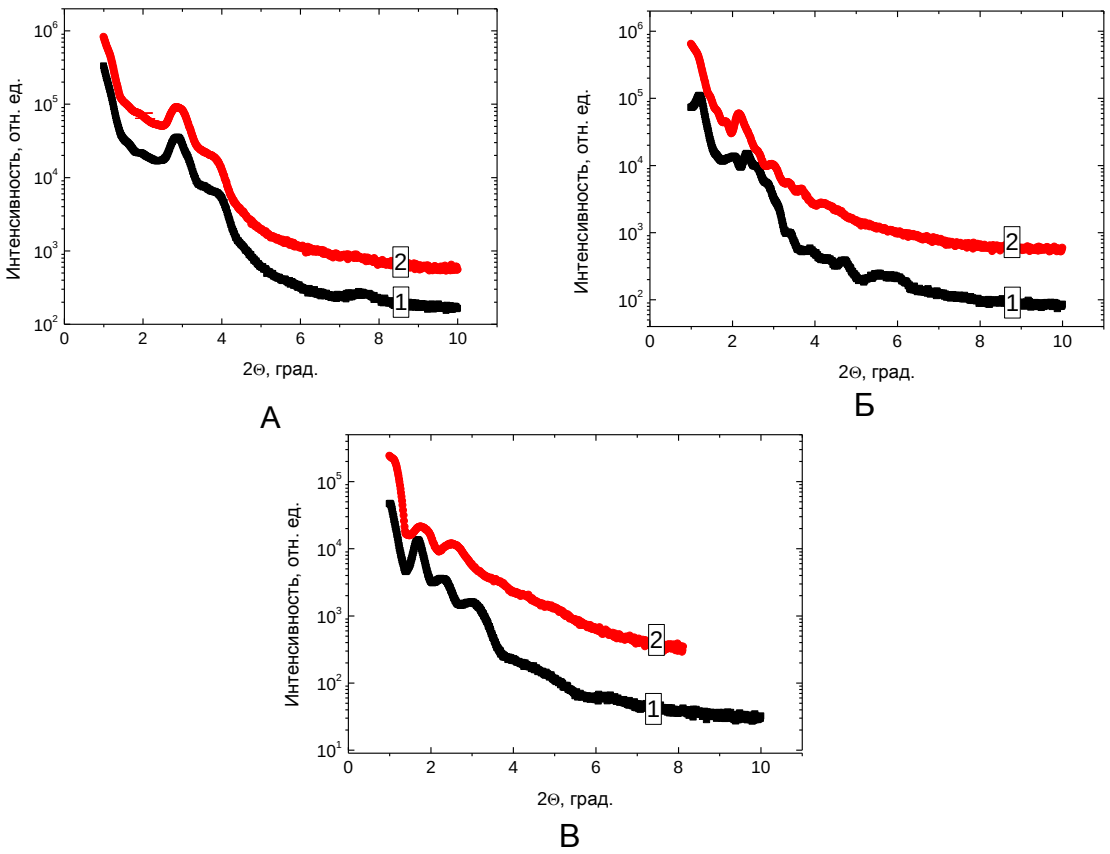


Рис. 4.14 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ с различной толщиной бислоя: а - 2,7 нм; б - 4,1 нм; в - 6 нм. 1 - исходное состояние, 2 - после отжига при температуре 873 К.

Характер малоугловых рентгенограмм в отожженном состоянии аналогичен зависимостям, полученным от тех же образцов, находящихся в исходном состоянии. В случае сплошных магниевых слоев (кривая В, рис. 4.14) наблюдаются осцилляции интенсивности. Когда слои магния не сплошные (кривые А и Б, рис. 4.14) наблюдаются отдельные пики, которых не было бы в случае разрушения многослойности.

ГЛАВА 5 Многослойная наноструктура $(Mg/ZrO_2)_{52}$

Как при напылении отдельной компоненты (чистого Mg), так и при напылении многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$, а также при термическом воздействии на многослойные образцы $(Mg/NbO_n)_{82}$ наблюдается окисление магниевой фазы. Это очевидный результат, так как магний обладает высокой химической активностью, а оксид ниобия обладает низкой термической устойчивостью (разложение оксида ниобия с выделением фазы чистого ниобия наблюдается при температуре 703 К) [66, 75, 76, 81, 85]. Следовательно, чтобы исключить влияние диэлектрической фазы на окисление магниевых слоев, необходимо использовать термически более стабильный оксид. В качестве такого термически стабильного оксида был выбран оксид циркония, ввиду того, что помимо высокой термической стабильности, он обладает низким коэффициентом термического расширения и при нагреве многослойной структуры механические напряжения из-за разницы коэффициентов магния и оксида будут минимизированы. Можно предполагать, что при напылении многослойной структуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ частицы магния окажутся не окисленными, несмотря на размерный эффект, заключающийся в увеличении химической активности и так химически активного магния. Таким образом, выбор в качестве оксидных слоев диоксида циркония должен обеспечить получение образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$с неокисленными магниевыми слоями [86].

Многослойные наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ (индекс 52 обозначает количество бислоев) были получены методом ионно-лучевого распыления, подробно описанным в пункте 2.1. Магний осаждался через V – образный экран, в то время как оксид циркония напылялся без экрана. Таким образом, полученные образцы многослойной системы $(Mg/ZrO_2)_{52}$ отличаются между собой только толщиной слоя магния. Образцы, напыленные на стекло, использовались для изучения структуры и фазового состава, образцы на ситалле - для резистивных измерений.

5.1 Общая рентгеновская дифракция многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$

Результаты общей рентгеновской дифракции приведены на рис. 5.1. Полученные рентгенограммы можно разделить на две группы по их внешнему виду:

-к первой группе относятся рентгенограммы, на которых какие-либо дифракционные максимумы отсутствуют;

- ко второй группе относятся рентгенограммы, на которых присутствует дифракционный максимум.

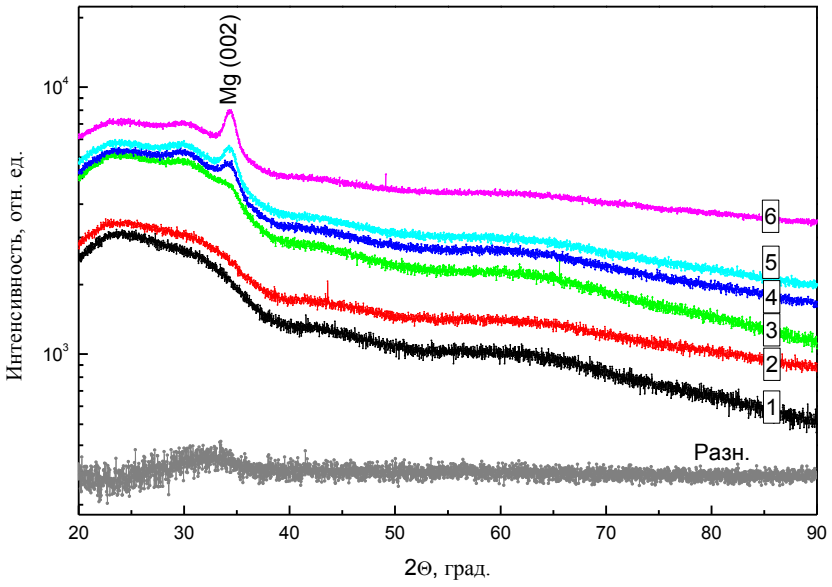


Рис. 5.1 - Рентгеновская дифракция многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различной толщиной бислоя:

1 – 4,2 нм; 2 – 4,9 нм; 3 – 6,2 нм; 4 – 7,4 нм; 5 – 8 нм; 6 – 8,5 нм.

Первая группа рентгенограмм (рис. 5.1, кривые 1, 2) характеризуется наличием аморфного гало. Вероятно, что наблюдаемое аморфное гало является результатом наложения двух гало: первое гало, наблюдаемое в диапазоне углов 20 – 28^0 соответствует подложке (покровному стеклу), второе гало, которое находится в диапазоне 28 – 34^0, совпадает с угловым положением дифрак-

ционного максимума (111) кристаллического диоксида циркония, поэтому предполагается, что это гало соответствует аморфному оксиду циркония. На рис. 5.1 присутствует рентгенограмма с надписью: “Разн.”, которая была получена вычитанием сигнала от стеклянной подложки из сигнала, полученного от образца (многослойная пленка с минимальной толщиной магниевых слоёв на стеклянной подложке). После вычитания становится очевидным наличие аморфного гало в области углов, которые соответствуют угловому положению пика (111) в кристаллическом диоксиде циркония [86-87].

Вторая группа дифрактограмм, в отличие от первой, помимо аморфного гало, относящегося к диоксиду циркония, характеризуется наличием единственного пика, угловое положение которого соответствует 34 градусам. Однозначная интерпретация этого пика, а именно принадлежность его к какой-либо фазе сложна, но учитывая элементный состав образцов и метода их получения, можно с уверенностью предполагать, что наблюдаемый пик относится к отражению от кристаллографических плоскостей (002) магния.

Доказательством этого предположения являются ниже приведенные соображения:

1) Кристаллический магний характеризуется гексагональной решеткой. Известно, что осажденные пленки металлов, которые характеризуются гексагональной структурой, сопровождается образованием текстуры. Образование текстуры при напылении тонких пленок магния, часто наблюдается в экспериментах. Текстурированность пленок магния упоминается в работах, посвященных как изучению структуры чистого магния [1 - 4,10, 12, 15], так и в многослойных наноструктурах $(Mg/NbO_n)_{82}$ [66, 75 - 76], а также в осажденных твердых растворах Pd и Ti на основе магния [46].

Практически во всех случаях делается акцент на значительном усилении отражения от семейства плоскостей (002) и практически полное подавление интенсивности других пиков. Дифракционный максимум (002) в магнии соответствует углу $2\Theta = 34^0$ [76, 86 - 89].

2) По результатам рентгеновской дифракции (рис. 5.1), увеличение интенсивности единственного пика, а также уменьшение его ширины происходит при увеличении толщины бислоя (иными словами, за счет увеличения толщины магниевых прослоек).

3) На электронограмме образца $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с номинальной толщиной бислоя 8 нм наблюдаются рефлексы только от чистого металлического магния (рис. 5.2) [86-87].

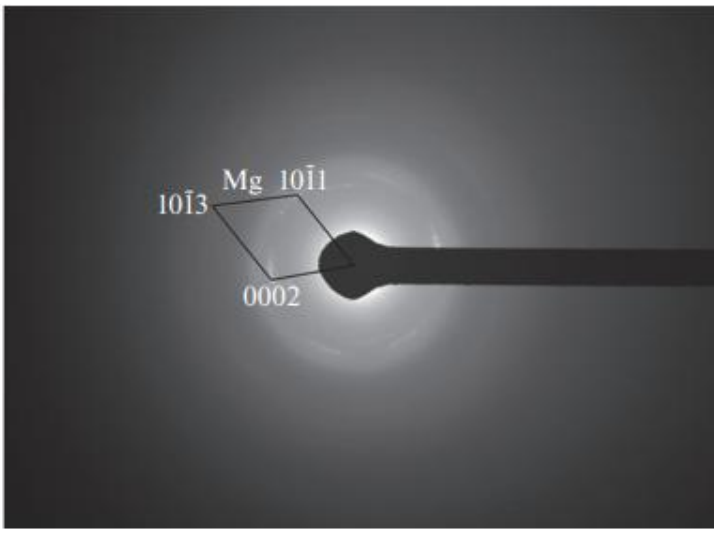


Рис. 5.2 - Электронная дифракция многослойного образца $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с рассчитанной толщиной бислоя 8 нм.

Учитывая приведенное выше можно утверждать, что единственный максимум, присутствующий на рентгенограммах (рис. 5.1), соответствует дифракции от семейства плоскостей (002) магния. Важным является тот факт, что как на рентгенограммах (рис. 5.1), так и на электронограмме (рис. 5.2, б), кроме единственного пика (колец) от магния, не наблюдается никаких других дифракционных максимумов, которые соответствовали бы фазе оксида магния. Следовательно, в многослойной наносистеме $(Mg/ZrO_2)_{52}$, полученной методом ионно-лучевого распыления двух мишеней, окисление магниевых слоев не обнаружено.

5.2 Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$

Образование слоистой структуры полученных многослойных образцов $(Mg/ZrO_2)_{52}$ находит свое подтверждение в следующих экспериментальных результатах.

Во-первых, это результаты малоугловой рентгеновской рефлектометрии образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с разной толщиной одного бислоя (Mg+ZrO) рис.5.3.

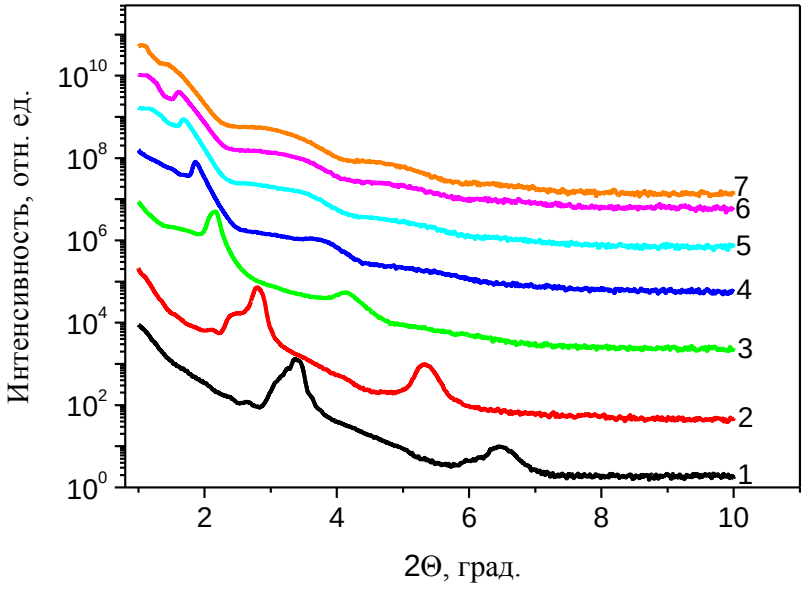


Рис. 5.3 - Рентгеновская малоугловая рефлектометрия многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$сразличными значениями толщины бислоев:
1 – 3,6 нм; 2 – 4,6 нм; 3 – 5,9 нм; 4 – 6,5 нм; 5 –7,1 нм;
6 – 7,7 нм; 7 – 8,4 нм.

Вид полученных зависимостей характерен для многослойных структур [76, 86, 88], то есть наблюдаются не периодические осцилляции интенсивности, как в случае тонкой гомогенной пленки, а присутствуют четкие единичные пики. Последовательное смещение полученных пиков в область малых углов обусловлено увеличением толщины одного бислоя, а именно увеличением толщи-

ны магниевой прослойки.

Толщины бислоев в многослойной наносистеме$(Mg/ZrO_2)_{52}$ были рассчитаны и оценены несколькими способами. Во-первых, с использованием результатов малоугловой рефлектометрии полученных многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$. Используя угловое положение пика на малоугловой дифрактограмме и методику, приведенную в п. 2.2, был оценен период модуляции структуры. Период модуляции D оценивался с помощью уравнения Брэгга для периодической структуры [59-62]:

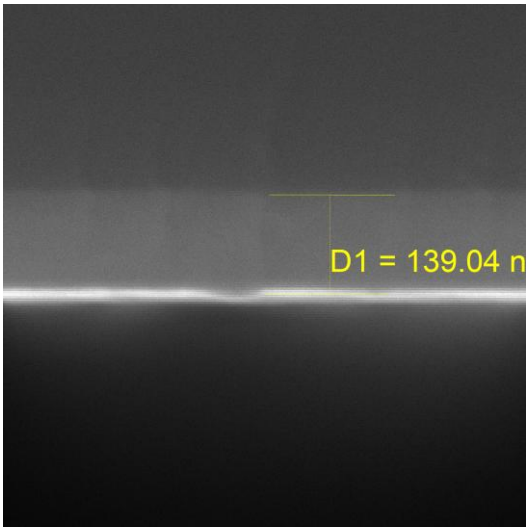
$$D = \frac{n\lambda}{2\sin\Theta} \tag{5.1}$$

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

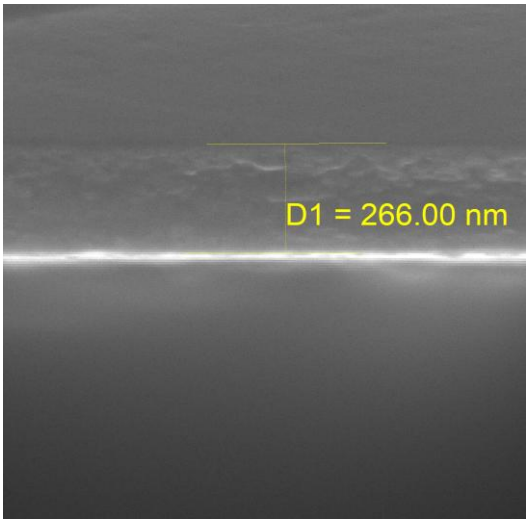
Периоды модуляции, рассчитанные для 10 образцов, были аппроксимированы полиномом, что позволило получить толщину одного бислоя для каждого отдельно взятого образца.

Во-вторых, толщина многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ определялась на основании данных растровой электронной микроскопии, которая позволила определить общую толщину всей многослойной пленки (рис. 5.4). Зная количество слоев (по факту это количество оборотов, совершенных подложкодержателями вокруг мишени во время напыления), можно рассчитать толщину одного бислоя.

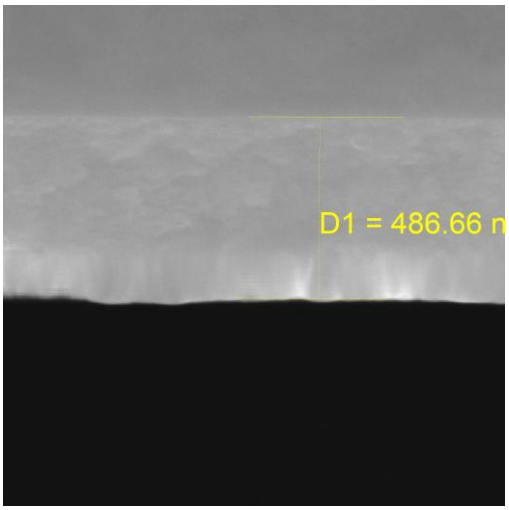
Разница в значениях толщин бислоя, полученных на основе рефлектометрии и растровой микроскопии не превышает 15%, что позволяет использовать рассчитанные значения при анализе электрических свойств полученных многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$. В соответствии со сделанной оценкой номинальная толщина бислоя ($Mg + ZrO_2$) меняется в интервале значений 3.5–8.5 нм.



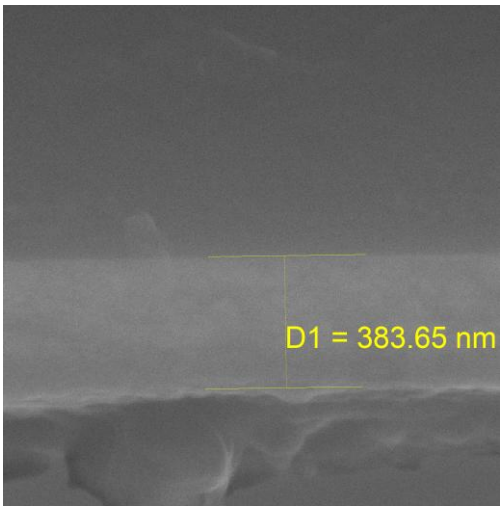
а)



б)



в)



г)

Рис. 5.4 – Растровая электронная микроскопия многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различными толщинами пленок.

В-третьих, доказательством образования слоистой структуры полученных многослойных пленок $(Mg/ZrO_2)_{52,}$ а также корректности определения толщины бислоя служат результаты ПЭМ поперечного среза образца с толщиной бислоя 8 нм (рис. 5.5).

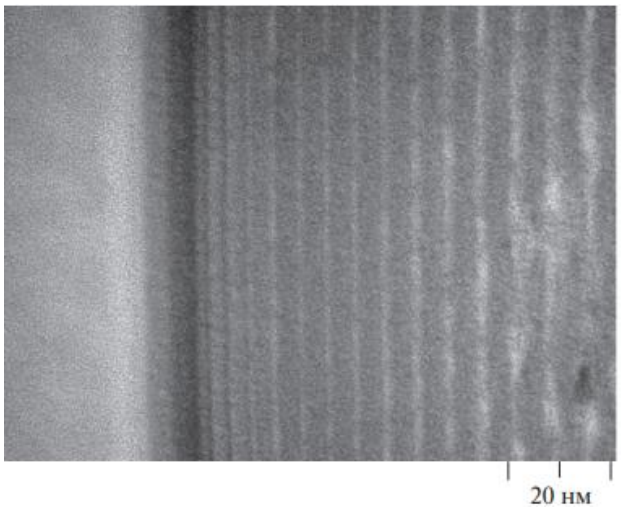


Рис. 5.5 - Микрофотография поперечного среза многослойного образца $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с рассчитанной толщиной бислоя 8 нм.

5.3 Электросопротивление многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$

Электрическое сопротивление многослойной наноструктуры$(Mg/ZrO_2)_{52}$ в зависимости от толщины бислоя представлено на рис. 5.6.

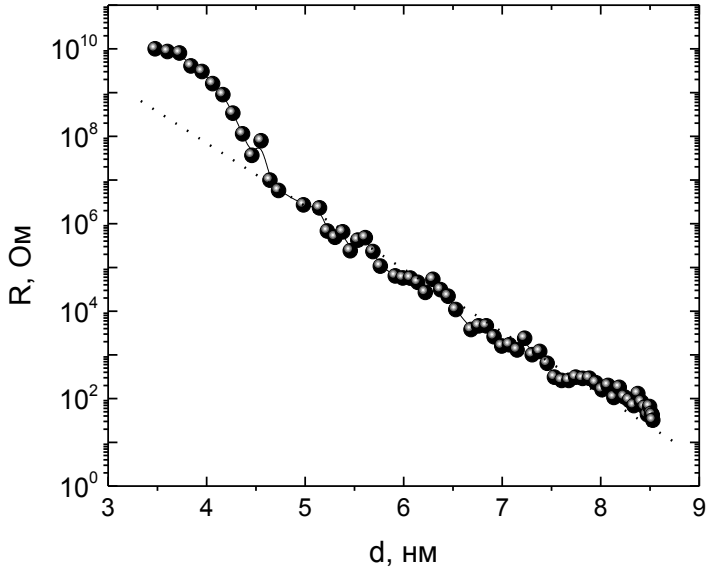
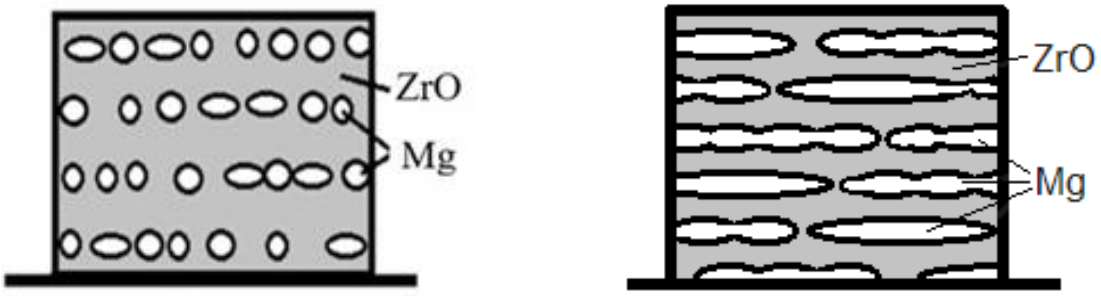


Рис. 5.6 - Зависимость электрического сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ от толщины бислоя $(Mg+ZrO_2)$.

Общий вид зависимости электрического сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ от толщины бислоя имеет практически линейный вид, за исключением начального участка, соответствующего интервалу толщин 3,5 до 4,5нм. Как и в случае многослойной структуры $(Mg/NbO_n)_{82}$, увеличение толщины бислоя, то есть увеличение толщины магниевой прослойки, приводит к уменьшению электрического сопротивления. Причём, увеличение толщины бислоя всего в 2,5 раза (фактически – увеличения толщины магниевого слоя) приводит к уменьшению электрического сопротивления практически на 8 порядков (рис. 5.6), что может свидетельствовать о смене механизма электропереноса [76 – 79, 81 – 83, 86].

Отличием зависимости электрического сопротивления от толщины бислоя для системы $(Mg/ZrO_2)_{52}$ от аналогичных зависимостей, полученных для системы $(Mg/NbO_n)_{82}$ (глава 4) и композитных структур [76, 79 - 85], состоит в отсутствии участка резкого изменения сопротивления от толщины металлического слоя, интерпретируемого как электрический порог перколяции. В многослойной наноструктуре $(Mg/ZrO_2)_{52}$ наблюдается монотонное уменьшение электрического сопротивления. Вероятно, такой характер зависимости объясняется тем, что в данных образцах не происходит одновременного образования сплошных проводящих (магниевых) слоев по всему объему плёнки. Иными словами, магний представляет собой не сплошные проводящие слои, а дискретные области, образованные из наноразмерных гранул даже при сравнительно большой толщине бислоя (рис.5.7). Таким образом, с одной стороны, уменьшение электрического сопротивления почти на 9 порядков происходит за счет увеличения толщины магниевых слоев и формирования больших проводящих кластеров, которые, с другой стороны, остаются электрически несвязанными друг с другом, что определяет неметаллический характер проводимости образцов. Неметаллический механизм переноса в этих образцах подтверждается исследованиями температурной зависимости электросопротивления в интервале 77 – 300 К (см. раздел 5.5) [86-87].



а) б)

Рис. 5.7 - Модель структуры многослойной наносистемы $(Mg/ZrO_2)_{52}$: а – с дискретными слоями; б – с магниевыми кластерами.

5.4 Термическая устойчивость многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$

Температурная зависимость электросопротивления образцов многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ приведена на рис. 5.8.

Зависимость электрического сопротивления от температуры образцов, в которых магниевые слои не являются сплошными, по своему виду аналогична зависимости электрического сопротивления, наблюдаемой в композитных структурах металл-диэлектрик, находящихся до порога перколяции. При увеличении температуры до 473 К происходит плавное уменьшение электрического сопротивления, что является следствием неметаллического механизма проводимости (с увеличением температуры сопротивление экспоненциально снижается).

В интервале температур 270 - 490 К на температурных зависимостях сопротивления наблюдается локальный минимум, который обусловлен процессами рекристаллизации тех кластеров магния, которые образовались при получении наноструктур. Доказательством рекристаллизации кластеров может служить зависимость сопротивления образца $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя ~ 6 нм, измеренная в интервале температур 310 - 430 К (рис. 5.9). После уменьшения сопротивления, происходящего при 420 - 430 К, обратный ход сопротивле-

ния (при охлаждении) имеет абсолютно такой же ТКС, как и в исходном состоянии при нагреве.

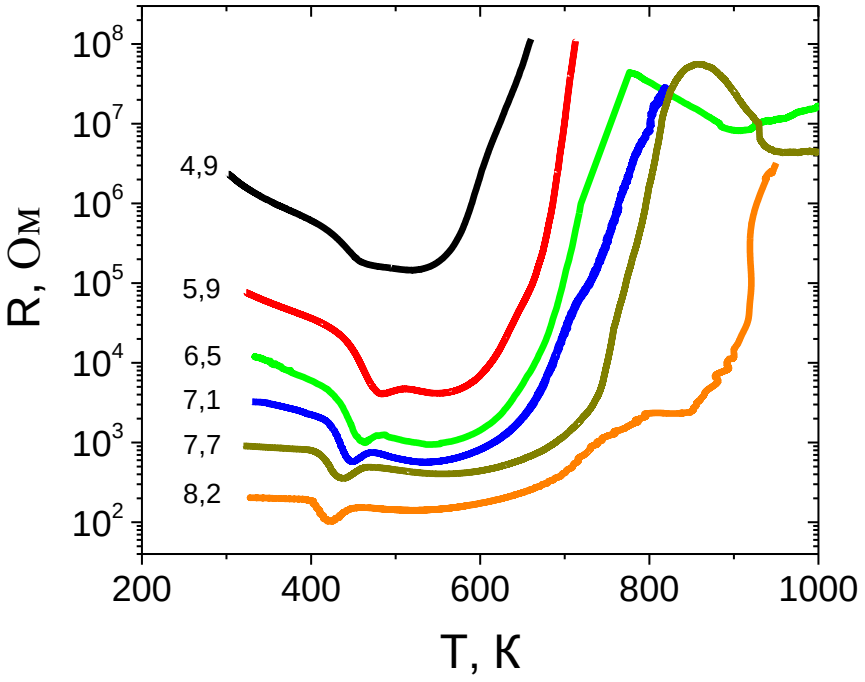


Рис. 5.8 - Температурные зависимости сопротивления многослойных структур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различной толщиной бислоя:
1 – 4,9 нм, 2 – 5,9 нм, 3 – 6,5 нм, 4 – 7,1 нм, 5 – 7,7 нм, 6 – 8,2 нм.

Следовательно, нагрев многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ до сравнительно небольших температур не приводит к межфазному взаимодействию, механизм переноса не меняется, а снижение сопротивления в интервале 420 - 430 К обусловлены процессами рекристаллизации [87-89].

Значительное возрастание электросопротивления, начинающееся при нагреве до температур 570 – 670 К, вероятно, связано с фазовыми превращениями, происходящими в объеме полученных многослойных пленок. По всей видимости, при нагреве начинается окисление наноразмерных включений магния ввиду их высокой химической активности. Характерно, что с увеличением толщины магниевых слоев (то есть увеличения размеров металлических кластеров) происходит смещение значений температуры, при которых начинается

резкое возрастание сопротивления, в область более высоких значений.

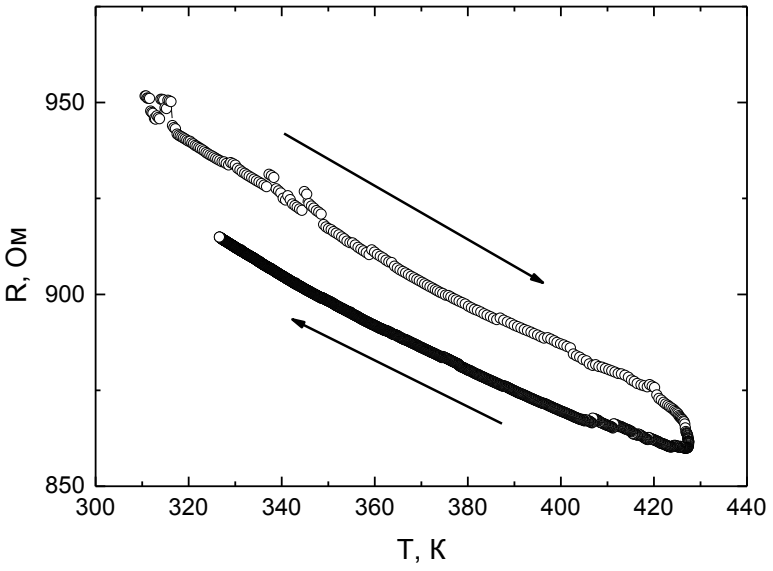


Рис. 5.9 - Температурная зависимость сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя 6 нм в интервале температур от 303 до 423 К.

Чтобы экспериментально подтвердить данное предположение были проведены термические отжиги многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различной толщиной бислоя при температурах 523, 673, 863 К в течение 5 минут и при температуре 873 К в течение получаса. После каждого отжига для каждого образца проводились рентгеноструктурные исследования. Полученные результаты приведены на рис. 5.10 – 5. 12.

В многослойных структурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя ~ 5 нм отжиг при температурах 523, 673 и 863 К практически не влияет на фазовый состав. После более высокотемпературного отжига (863 и 873 К) на дифрактограммах появляется пик, соответствующий кристаллическому оксиду циркония. Очевидно, что появление этого максимума связано с процессами кристаллизации аморфных слоев оксида циркония. Образовавшаяся фаза оксида циркония обладает кубической модификацией, которая стабилизируется кислородными вакансиями (см. раздел 3.3).

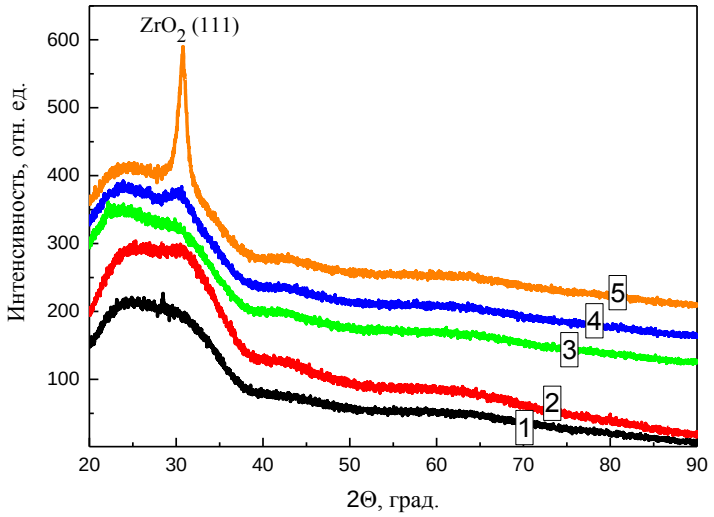


Рис. 5.10 – Рентгеновская дифракция многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя 5 нм.

Цифры на рисунке соответствуют температурам отжига: 1 – исходное состояние, 2 – 523 К, 3 – 673 К, 4 – 863 К, 5 – 873 К.

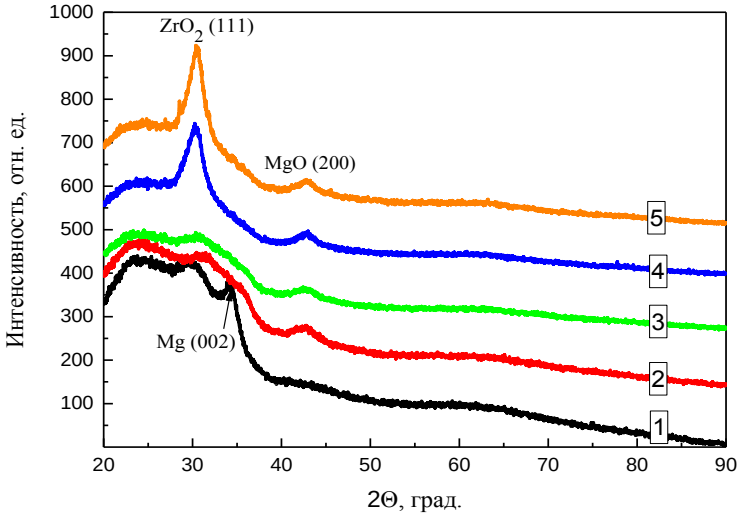


Рис. 5.11 – Рентгеновская дифракция многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя 7,4 нм.

Цифры на рисунке соответствуют температурам отжига: 1 – исходное состояние, 2 – 523 К, 3 – 673 К, 4 – 863 К, 5 – 873 К.

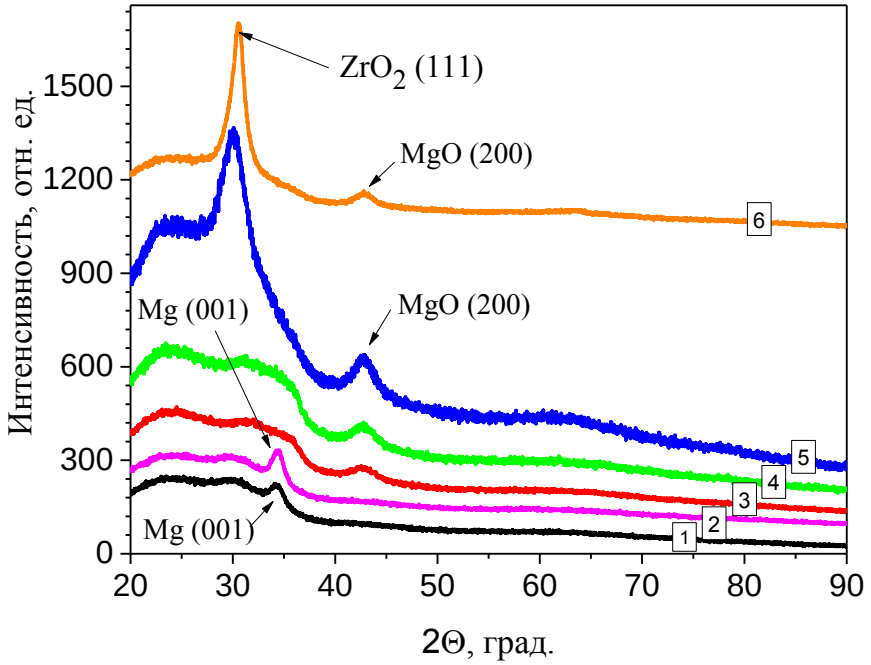


Рис. 5.12 - Общая рентгеновская дифракция многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя 8 нм.

Цифры на рисунке соответствуют температурам отжига: 1 – исходное состояние, 2 – 473 К, 3 – 523 К, 4 – 673 К, 5 – 863 К, 6 – 873 К.

В образцах многослойной структуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$с толщинами бислоя 7,4 нм и более на рентгеновских дифрактограммах в исходном состоянии присутствует единственный пик от магниевой фазы. Характерно, что отжиг при температуре 473 К образца с толщиной бислоя 8 нм не влияет на фазовый состав (пиков от оксида магния на обнаружено). После отжига при температуре более 523 К происходит изменение фазового состава таких пленок и вместо пика от фазы чистого магния появляется пик от оксида магния. Исходя из анализа рентгенограмм многослойных образцов $(Mg/ZrO_2)_{52}$ можно предполагать, что магниевые слои окисляется полностью - в отожженных образцах отсутствует дифракционный максимум, соответствующий отражению от металлического магния [86-88].

Таким образом, термическое воздействие на многослойную структуру $(Mg/ZrO_2)_{52}$ приводит к окислению фазы магния, но при этом не приводит к

разрушению многослойности покрытий, что следует из анализа малоугловой рефлектометрии, которая проводилась для всех отожженных образцов (рис. 5.10 – 5.12).

Установлено, что в образце с относительно небольшой толщиной бислоя (5 нм) вид кривых слабо изменяется даже после 30 - минутного отжига при 873 К (рис. 5.13), что подтверждает термическую устойчивость многослойности в этих образцах.

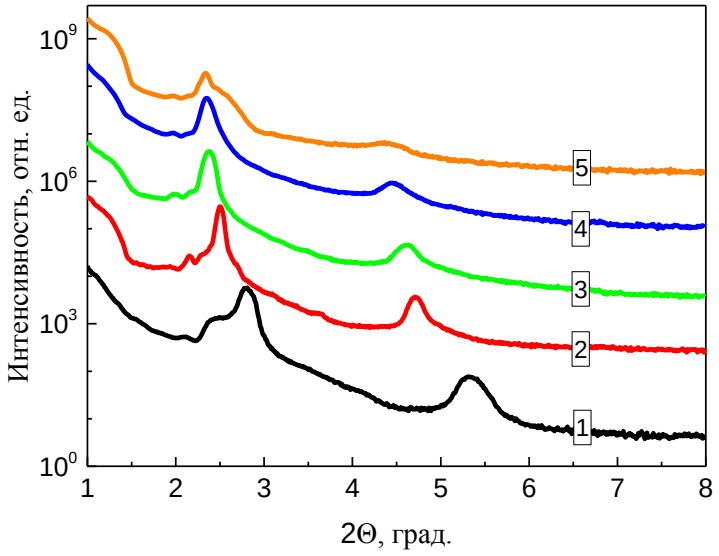


Рис. 5.13 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ образца толщиной 5 нм.
Цифры на рисунке соответствуют температурам отжига: 1 – исходное состояние, 2 – 523 К, 3 – 673 К, 4 – 863 К, 5 – 873 К.

Примерно такая же ситуация с сохранением слоистой структуры наблюдается и в образцах с более высокими значениями толщин бислоя после отжигов при 523 К и 673 К - рентгеновские кривые практически не меняют свой вид (рис. 5.14, 5.15). Термический отжиг при более высокой температуре (863 К или 873 К) приводит к полному исчезновению рефлексов на малоугловых дифрактограммах (рис. 5.14), что свидетельствует о размытии межфазных границ (границ между слоями) [86, 90].

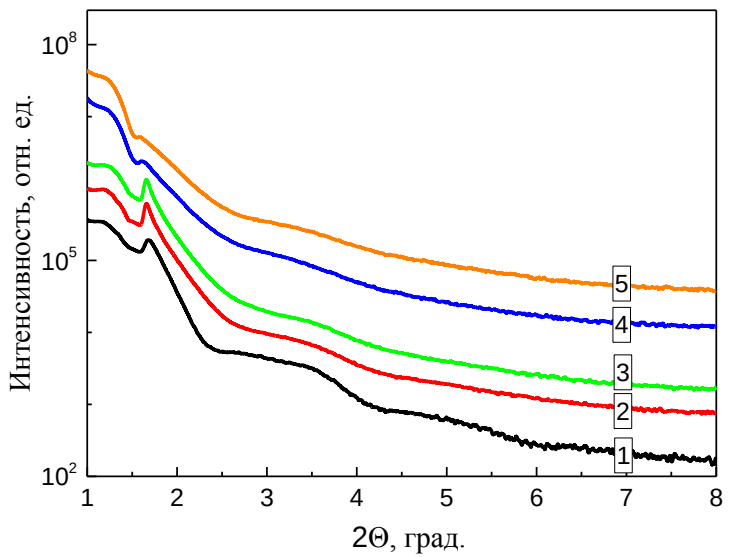


Рис. 5.14 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ образца толщиной 7,4 нм.

Цифры на рисунке соответствуют температурам отжига: 1 – исходное состояние, 2 – 523 К, 3 – 673 К, 4 – 863 К, 5 – 873 К.

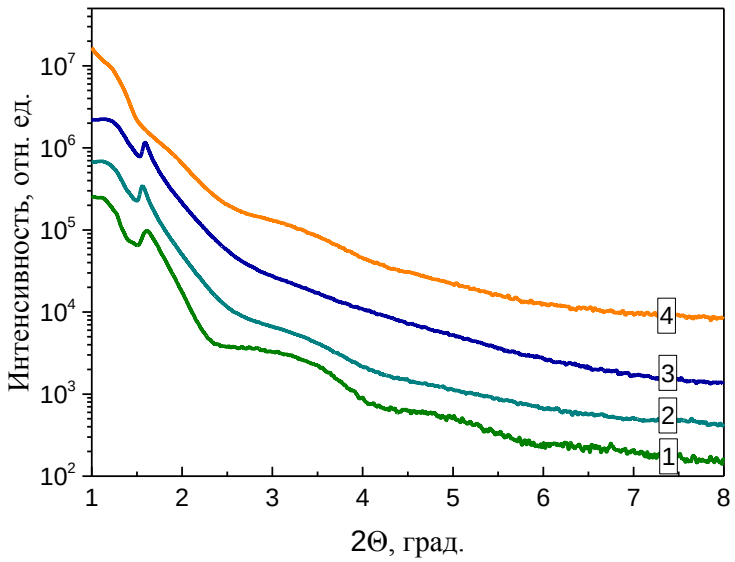
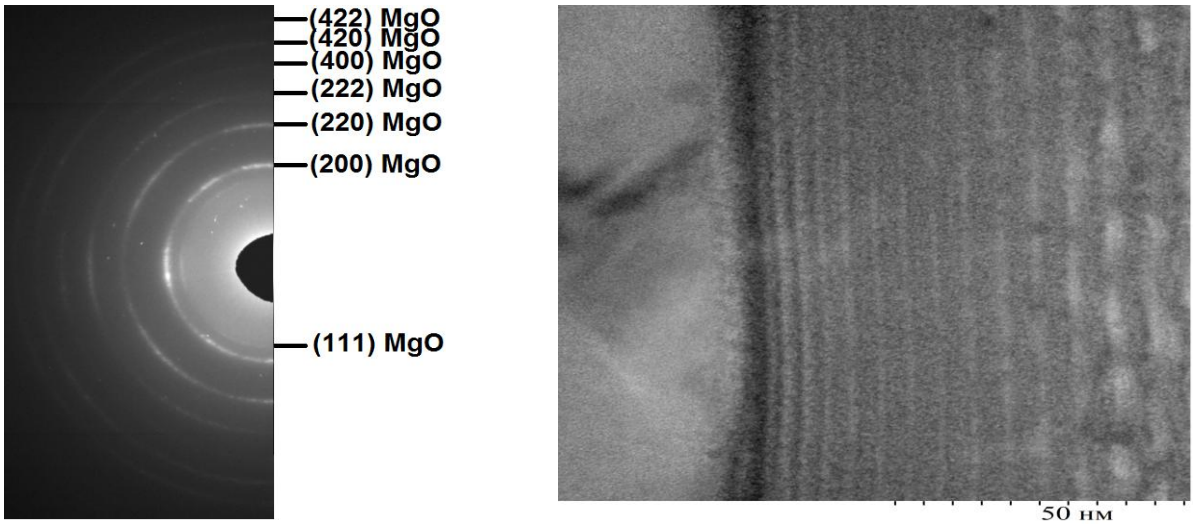


Рис. 5.15 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ образца толщиной 8нм.

Цифры на рисунке соответствуют температурам отжига: 1 – исходное состояние, 2 – 523 К, 3 – 673 К, 4 – 863 К.

Подтверждением того, что многослойность в образцах сохраняется после высокотемпературных отжигов, является результат высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 5.16) образца многослойной структуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ отожжённого при 873 К в течение 1 минуты. Несмотря на то, что после отжига на электронограмме появляются дифракционные кольца от оксида магния и исчезают кольца от чистого магния (рис. 5.16 а) сохранение многослойности в этом образце очевидно (рис. 5.16, б) [86, 90].



а) б)

Рис. 5.16 - Микрофотография (а) и электронограмма (б) образца многослойной структуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщиной бислоя 8 нм после термического отжига при температуре 873 К в течение 1 минуты.

5.5 Определение плотности электронных состояний на уровне Ферми в многослойных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$

Окисление магниевых слоев в наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ наблюдается после отжигов, проводимых в вакууме. Маловероятно, что окисление происходило за счет остаточных газов в вакуумной камере и более вероятным является окисление кислородом, содержащимся в диоксиде циркония. Переход атомов кислорода от циркония к магнию возможен, поскольку магний находится в на-

ноструктурном виде (нанокластеры или слои нанометровой толщины), что существенно повышает его химическую активность. Для того чтобы проверить предположение об окислении магния кислородом, содержащимся в диоксиде циркония, были проведены исследования плотности электронных состояний на уровне Ферми в диоксиде циркония в исходном состоянии и после отжига. Исследование проводилось в образцах, в которых реализуется прыжковый механизм электропереноса (Моттовская проводимость по дефектам, формирующим локализованные состояния в запрещённой зоне диэлектрика [77]). Экспериментальной основой исследования стали результаты измерения температурной зависимости электросопротивления многослойных образцов в интервале температур 77 – 300 К (рис. 5.17).

Анализ температурных зависимостей сопротивления образцов многослойной структуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с разными толщинами бислоя показывает, что полученные кривые (и, соответственно, образцы) можно разделить на три группы.

Первая группа зависимостей соответствует образцам, находящимся в интервале толщин бислоя от 3,5 до 6,3 нм. Эти зависимости характеризуются, во-первых, отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС), во-вторых, имеют экспоненциальный вид. Именно образцы этой группы будут использоваться для анализа с помощью модели Мотта.

Вторая группа зависимостей соответствует образцам, находящимся в интервале толщин бислоя от 6,8 до 8 нм и характеризуется так же, как и зависимости первой группы, отрицательным ТКС, но не экспоненциальной зависимостью (рис.5.17, кривые г, д). В данных образцах зависимость сопротивления от температуры в линейных координатах представляет собой практически прямую. Вероятно, что в этих интервалах толщин бислоев происходит слияние отдельных магниевых частиц в проводящие магниевые кластеры (в случае композитных материалов это образцы, находящиеся вблизи электрического порога перколяции) [76, 81, 90-93].

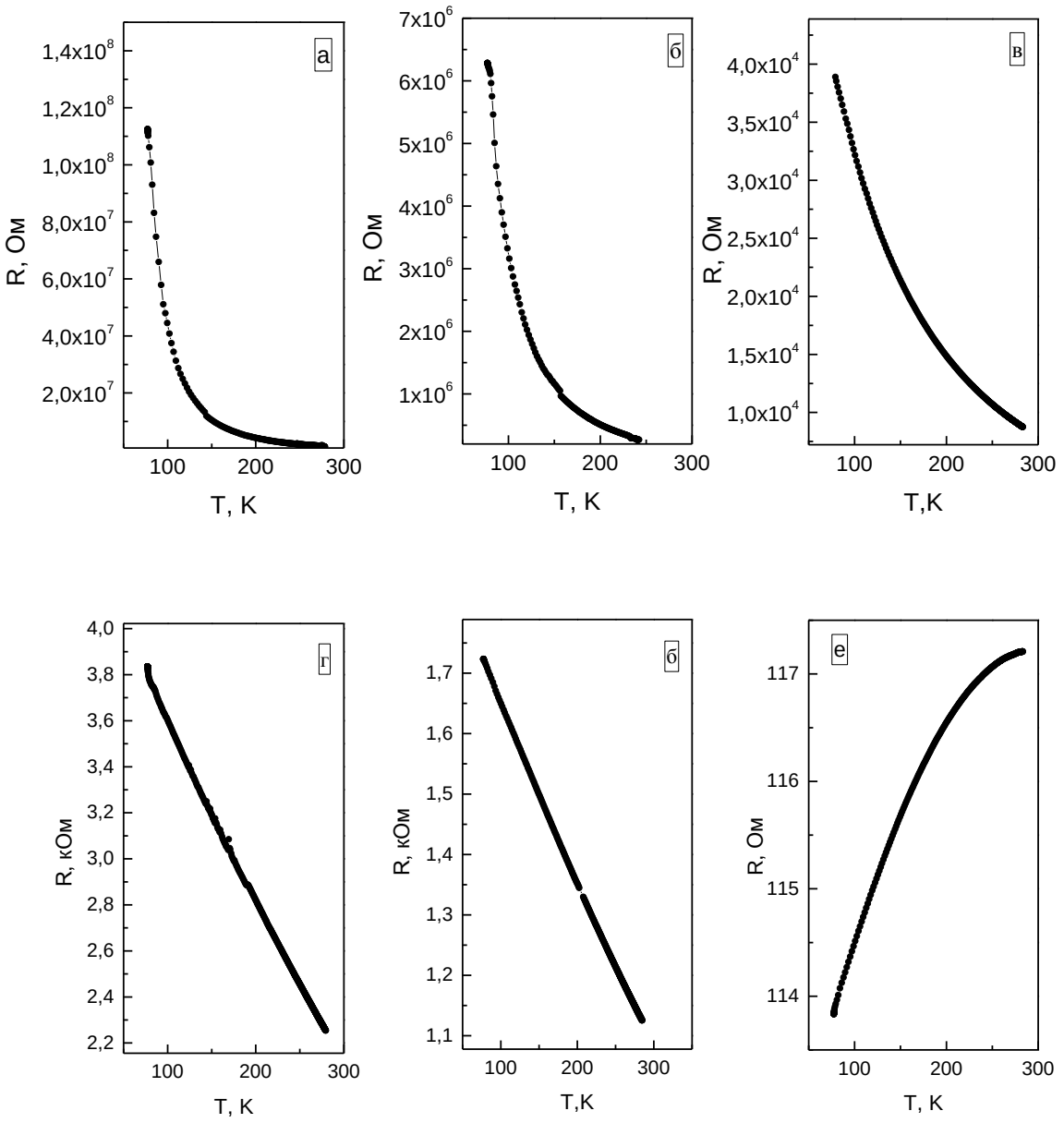


Рис. 5.17 – Температурные зависимости сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ для разной толщины бислоя:
а – 4,6 нм; б – 5,2 нм; в – 6,3 нм; г – 6,8 нм; д – 7,2 нм; е – 8,2 нм.

В третьей группе образцов, с толщинами более 8,2 нм (рис. 5.17, кривая е), находятся образцы с положительным ТКС, то есть в них сформированы сплошные проводящие (магниевые) каналы.

Согласно модели Мотта, электропроводность через неметаллическую

среду возникает за счет термоактивированного туннелирования электронов через структурные дефекты, создающие локализованные состояния в запрещенной зоне [77]. Туннелирование электронов возможно только между локализованными состояниями, которые находятся в узком диапазоне энергий (определяемом тепловой энергией) вблизи уровня Ферми. В самом общем виде модель Мотта предполагает экспоненциальную зависимость сопротивления от температуры:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right)^{\gamma}. \qquad (5.1)$$

При низких температурах тепловая энергия мала, поэтому энергетический интервал, в котором находятся доступные локализованные состояния, узок. При этих температурах реализуется так называемая прыжковая проводимость с переменной длиной. В этом случае коэффициент γ принимает значение, равное ¼. Параметр B в модели Мотта имеет вид [77-78]:

$$B = \frac{18}{\alpha^3 k g(E_F)} \qquad (5.2)$$

где $g(E_F)$ – плотность электронных состояний на уровне Ферми, α – длина локализации волновой функции электрона.

Параметр *B* в выражении (5.1) представляет собой наклон зависимости сопротивления от температуры, построенной в координатах, соответствующих модели Мотта($\ln(R/R_0)$ и $T^{-1/4}$) [77, 79]. Поэтому на основе экспериментально полученных зависимостей можно определить значение параметра *B* и затем согласно (5.2) оценить плотность электронных состояний на уровне Ферми, участвующих в Моттовской проводимости.

На рис. 5.18 приведены температурные зависимости сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различной толщиной бислоя, перестроенные в координатах модели Мотта ($\ln(R/R_0)$ и $T^{-1/4}$) [77, 79, 93].

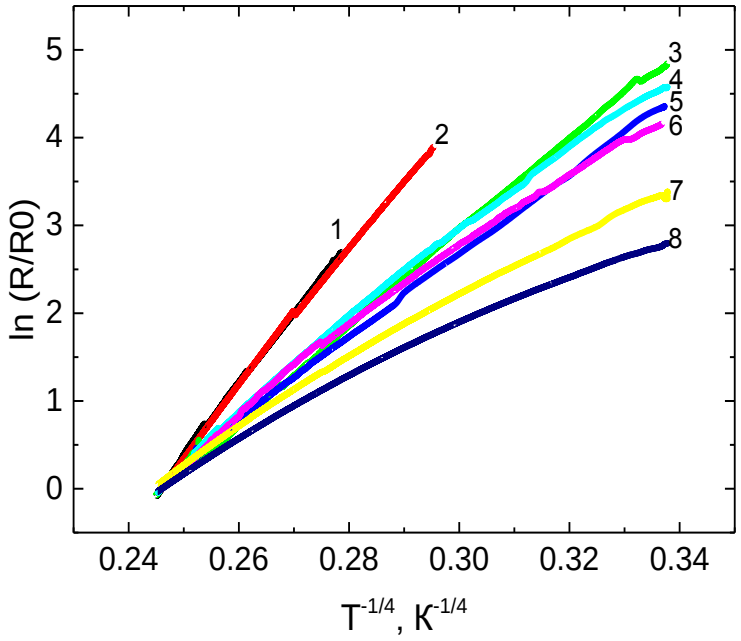


Рис. 5.18 - Температурные зависимости сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различной толщиной бислоя, перестроенные в координатах модели Мотта:

1 – 3,84 нм; 2 – 4,06 нм; 3 - 4,46 нм;4 - 4,6 нм; 5 - 4,64 нм; 6 - 4,82 нм; 7 - 5,15 нм; 8 - 5,69 нм.

Анализ данных, представленных на рис. 5.18, позволил численно рассчитать значения параметра *B* для многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с различной толщиной бислоя. Параметр *B* определялся исходя из предположения, что электропроводность, в данном случае, ограничивается лишь «прыжками» через локализованные состояния, расположенные между магниевыми наногранулами. Для оценки плотности электронных состояний радиус локализации αбыл принят равным 2 нм (средняя толщина диэлектрического слоя) [89]. Рассчитанные значения плотности электронных состояний на уровне Ферми для образцов$(Mg/ZrO_2)_{52}$с различными толщинами бислоев приведены на рис. 5.19. При увеличении толщины бислоя (фактически увеличение толщины слоя магния) наблюдается монотонное увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми.

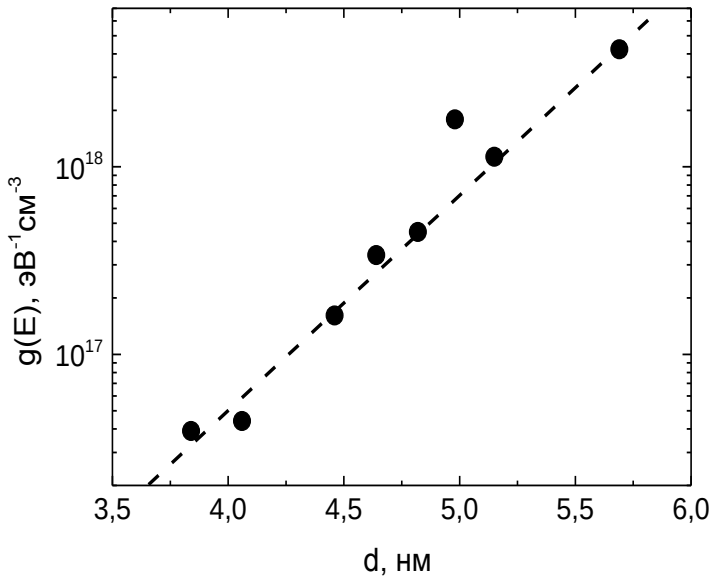


Рис. 5.19 - Зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ от толщины бислоя в исходном состоянии.

Такой вид зависимости находится в соответствии с аналогичными результатами, полученными для доперколяционных композитных наноструктур, в которых также наблюдается рост $g(E_F)$ при увеличении концентрации металлической фазы [52 – 56, 74, 79 – 80, 82 – 84,93]. Следовательно, многослойные наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщинами бислоев от 3,5 до 6 нм по электрическим свойствам ведут себя, также как доперколяционные композитные наноструктуры (то есть представляют собой металлические гранулы, расположенные в объеме диэлектрической матрицы). Полученный результат так же является прямым доказательством предположения об отсутствии сплошных магниевых слоев в полученной многослойной структуре $(Mg/ZrO_2)_{52}$.

После отжига при 873 К, который по данным рентгеноструктурного анализа приводит к полному окислению магниевых слоев (рис. 5.10 – 5.12) однако не приводит к разрушению слоистости образцов (рис. 5.13 - 5.15), были проведены исследования температурной зависимости сопротивления отожженных

образцов $(Mg/ZrO_2)_{52}$. Полученные результаты, перестроенные в координатах модели Мотта, приведены на рис. 5.20. По этим результатам были рассчитаны значения плотности электронных состояний на уровне Ферми по тому же алгоритму, что и для исходных образцов. Рассчитанные значения приведены на рис. 5.21.

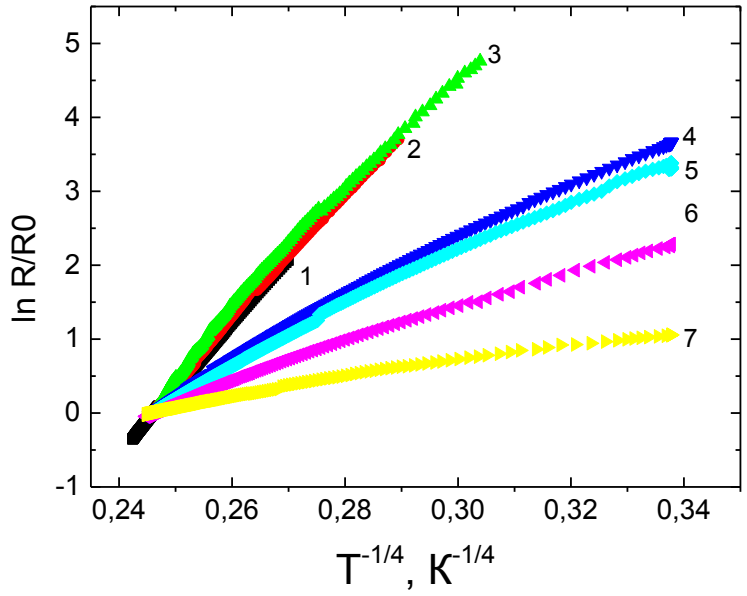


Рис. 5.20 - Температурные зависимости сопротивления многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$, отожженных при температуре 823К с различной толщиной бислоя: 1 – 3,84 нм; 2 – 4,06 нм; 3 – 4,46 нм; 4 - 4,64 нм; 5 – 4,82 нм; 6 – 4,98 нм; 7 - 5,15 нм.

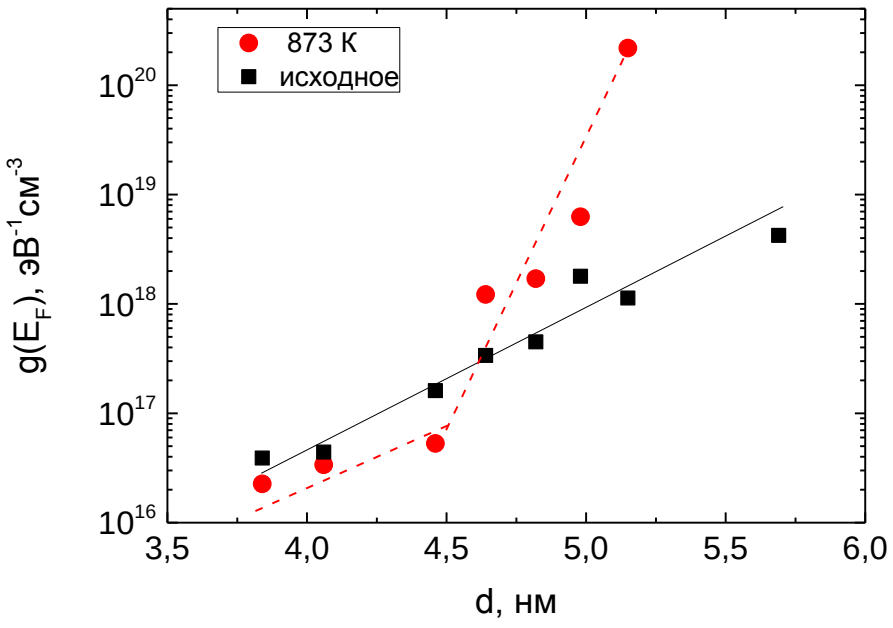


Рис. 5.21 - Зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми многослойной системы $(Mg/ZrO_2)_{52}$ в исходном состоянии и после отжига при температуре 873 К.

Очевидно, что исследованные образцы можно разделить на две группы:

- образцы, в которых отжиг приводит к уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми;

- образцы, в которых отжиг приводит к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми.

Уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми после отжига всегда наблюдалось для композитных образцов металл-диэлектрик, находящихся до порога перколяции [52 – 56, 74, 79 – 80, 82 – 84,93]. Наблюдаемое снижение $g(E_F)$ объяснялось уменьшением плотности дефектов в диэлектрической матрице композитов. В качестве наиболее вероятных дефектов рассматривались оборванные связи и растворенные в диэлектрике атомы металла. По всей видимости, в многослойных структурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с минимальной толщиной бислоя (3,5 до 4,5 нм) реализуется такой же механизм. Многослойные образцы морфологически подобны нанокомпозитам: наноразмерные металли-

ческие гранулы, слоями распределённые в объеме оксида циркония. То, что они распределены слоями, следует из характерного вида малоугловых рефлектограмм (рис. 5.13). Таким образом, уменьшение $g(E_F)$ в образцах с маленькой толщиной бислоя (менее 4.5 нм) связано с уменьшением плотности структурных дефектов в диэлектрической матрице.

Противоположная ситуация наблюдается в многослойных структурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщинами бислоя превышающими 4,6 нм. В образцах этой группы отжиг приводит к увеличению плотности электронных состояний на уровне Ферми. Подобный эффект ранее не наблюдался ни в композитных системах, ни в многослойных структурах и на наш взгляд доказывает тот факт, что в результате отжигов магний окисляется кислородом из диоксида циркония.

Известно, что основной тип структурных дефектов в напыленном вакуумными методами диоксиде циркония это кислородные вакансии [88-90]. В нашем случае наблюдается такой же эффект. При напылении чистого диоксида циркония в нем формируется большое число вакансий, стабилизирующих неравновесные структурные модификации (орторомбическую и кубическую) при комнатной температуре (см. раздел 3.3). Эти дефекты должны непосредственно участвовать в процессе прыжкового электропереноса и создавать локализованные состояния, по которым осуществляется Моттовская проводимость. Наблюдаемый в эксперименте рост величины $g(E_F)$ после отжига образцов $(Mg/ZrO_2)_{52}$ (рис. 5.21) означает, что возрастает и плотность структурных дефектов, через которые осуществляется прыжковый электроперенос.

При отжиге многослойной наноструктуры $(Mg/ZrO_2)_{52}$наблюдается окисление фазы магния (рис. 5.11, 5.12). Если предположить, что кислород, необходимый для этого процесса, мигрирует из диоксида циркония, то в диоксиде циркония должно возникать большое число кислородных вакансий. Эти вакансии и выступают в роли дефектов, формирующих электронные состояния. Наличие большого числа кислородных вакансий в диоксиде циркония после отжига подтверждается тем, что структура закристаллизовавшегося диоксида цир-

кония неравновесная, а именно – кубическая. В отсутствии кислородных вакансий кристаллизация должна приводить к формированию моноклинной структуры диоксида циркония [89-90].

Таким образом, в многослойных образцах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ реализуется тот же процесс, что и в многослойных образцах $(Mg/NbO_n)_{82}$ (рис. 4.10 – 4.11). Магний окисляется за счёт кислорода из оксидной фазы многослойной структуры. Однако, в отличие от многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$, где окисление магниевой фазы приводит к возникновению фазы чистого Nb, в многослойной наноструктуре $(Mg/ZrO_2)_{52}$ следов возникновения фазы чистого Zr не наблюдается. Вероятно, отсутствие фазы чистого Zr связано с относительно малыми толщинами слоев магния, по сравнению с его толщинами в многослойной структуре $(Mg/NbO_n)_{82}$, в которой происходит восстановление чистого Nb из оксидной фазы [66, 75 - 76]. Малым количеством фазы магния в многослойных образцах с небольшими толщинами бислоя (менее 4.6 нм) объясняется и уменьшение $g(E_F)$ в результате отжигов. Количество магния в этих образцах настолько мало, что его окисление не сказывается на количестве кислородных вакансий в диоксиде циркония. При увеличении толщины бислоя (более 4.6 нм) магния становится достаточно для образования новых дефектов в диэлектрике (кислородных вакансий), но не хватает для инициации процессов восстановления Zr.

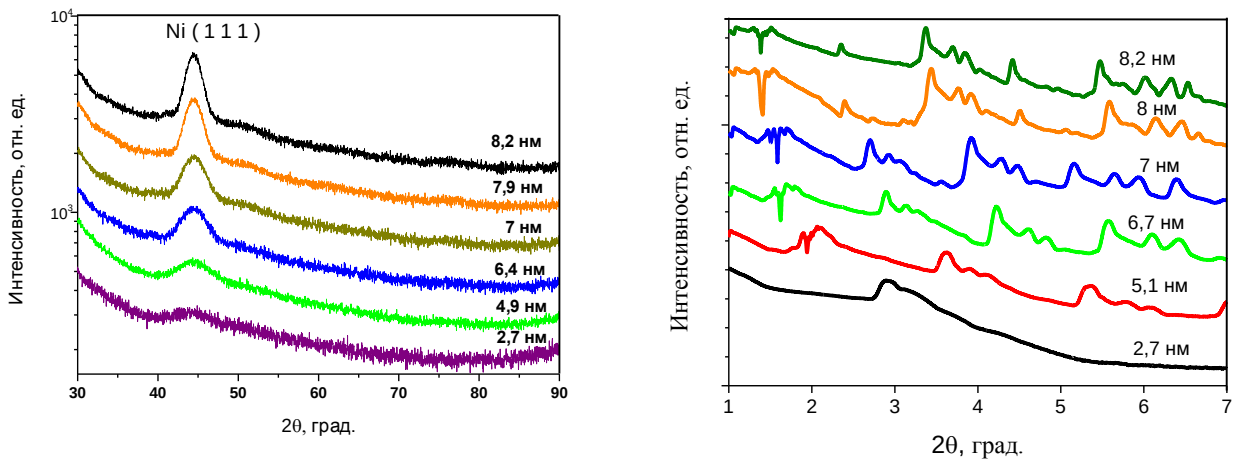
Несмотря на то, что в результате отжигов наблюдается увеличение $g(E_F)$ (рис. 5.21) величина сопротивления многослойных образцов при этом возрастает. В этом нет ничего удивительного, поскольку в результате отжигов происходит изменение фазового состава образцов. Вместо фазы магния в них формируется фаза оксида магния, сопротивление которого, очевидно, на несколько порядков выше, чем у чистого металла (4,4 Ом·см и $5{,}7\cdot10^6$ Ом·см [85-86]). Конечно, в исследуемом интервале толщин бислоя магний не формирует сплошных слоёв, но, в любом случае, исчезновение проводящих областей из объёма образцов должно снижать их проводимость.

ГЛАВА 6 Многослойная наноструктура $(Ni/ZrO_2)_{45}$

При получении многослойных наноструктур металл-оксид всегда есть возможность межфазного взаимодействия на границе раздела. Вероятность этого процесса особенно велика, когда металл способен легко образовывать оксид, то есть является химически активным. Например, при изучении многослойной наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$ образование оксида магния было обнаружено при получении образцов [66, 75 - 76]. Такое межфазное взаимодействие может быть следствием двух причин. Во-первых, это может быть связано с высокой химической активностью магния, который способен восстанавливать оксид ниобия. Например, при нагреве наноструктуры $(Mg/NbO_n)_{82}$до 673 К [66, 75 - 76] происходило полное восстановление оксида ниобия магнием. Во-вторых, это может быть следствием наноразмерности металлической фазы поскольку химическая активность наноразмерных объектов значительно превышает химическую активность того же материала, находящегося в объемном состоянии [8, 17, 20, 21, 24, 29]. В 6 главе проведено исследование многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ в которой первая возможная причина была минимизирована: оксидная фаза (ZrO_2) химически и термически стабильна, а металлическая фаза (Ni) химически значительно менее активна, чем магний [94].

6.1 Структура многослойных пленок $(Ni/ZrO_2)_{45}$

Анализ рентгеновской дифракции многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$показывает наличие в образцах только двух фаз: кристаллический никель и аморфный оксид циркония (рис. 6.1, а). На рентгеновской дифракции образцов присутствует единственный максимум, соответствующий отражению от семейства плоскостей (111) никеля с ОЦК решеткой. Пики от фазы оксида никеля, на общей рентгеновской дифракции не были обнаружены.



а) б)

Рис. 6.1 - Рентгеновская дифракция многослойной системы $(Ni/ZrO_2)_{45}$: а – общая дифракция; б – малоугловая рефлектометрия образцов с различной толщиной бислоя.

Следовательно, при периодическом послойном напылении оксида циркония и никеля окисления никелевой фазы не происходит, в отличие от ситуации, которая наблюдалась в многослойной системе $(Mg/NbO_n)_{82}$ (на рентгенограмме наблюдалась фаза оксида магния уже после получения пленок) [66, 75 - 76]. Отсутствие пиков от кристаллической фазы оксида циркония, свидетельствует о том, что в многослойной структуре $(Ni/ZrO_2)_{45}$ оксид циркония является рентгеноаморфным, как и в случае многослойной системы $(Mg/ZrO_2)_{52}$ [86-87].

Многослойность полученной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ подтверждается данными малоугловой рентгеновской рефлектометрии (рис.6.1, б): наблюдаются периодические осцилляции интенсивности, так же как в многослойных системах $(Mg/NbO_n)_{82}$ и $(Mg/ZrO_2)_{52}$ [66, 75 – 76, 86-87]. Увеличение толщины бислоя приводит к смещению осцилляций интенсивности в область малых углов, что свидетельствует о получении многослойных структур с последовательно увеличивающейся толщиной бислоя [66, 75 – 76, 86-87, 94].

Толщина многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ оценивалась с использованием методики, подробно описанной в пункте 2.2. В соответствии с резуль-

татами малоугловой рентгеновской дифракции рассчитанные толщины бислоев в измеренных образцах меняются в интервале значений от 2,7 до 8,5 нм. С использованием полученных значений толщин строился график зависимости номера образца от толщины бислоя. Аппроксимация этой зависимости позволила получить полином, с помощью которого были рассчитаны значения толщины бислоя для всех образцов многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$. Таким образом, толщина бислоя в полученных образцах многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ изменяется от 0,95 нм до 8,5 нм.

6.2 Зависимость электрического сопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$от толщины бислоя

Зависимость электросопротивления многослойных образцов $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от толщины бислоя аналогична концентрационным зависимостям сопротивления композитных структур [22, 24, 27, 29, 52 – 54, 56, 74, 77, 79, 84, 105, 109], то есть наблюдается нелинейный характер зависимости и явно выраженный порог электрической перколяции. Полученная зависимость может быть разделена на несколько участков.

1. Область толщин бислоя многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ меняющихся от 0,95 до 2,95 нм. Эта область высоких значений электросопротивления (от 10^6 до $1{,}6\cdot10^5$ Ом). Такие значения электрического сопротивления характерны для композитных доперколяционных образцов металл-диэлектрик [22, 24, 27, 29, 52 – 54, 56, 74, 77, 79, 84, 105, 109] и свидетельствуют о дискретности никелевых слоев.

2. Переходная область. Данная область аналогична электрическому порогу перколяции в композитных структурах металл-диэлектрик [22, 24, 27, 29, 52 – 54, 56, 74, 77, 79, 84, 105, 109]. Уменьшение электросопротивления в данной области происходит скачкообразно. При увеличении толщины бислоя с 2,9 до

4,2 нм происходит резкое снижение электросопротивления на три порядка: с $1{,}6 \cdot 10^5$ до $1{,}6 \cdot 10^2$ Ом.

3. Низкоомная область. Никелевые слои в образцах данной области представляют собой сплошные проводящие слои. Изменение толщины бислоя с 4,3 до 6 нм приводит к уменьшению электрического сопротивления на 2 порядка, дальнейший рост толщины бислоя оказывает слабое влияние на изменение сопротивления.

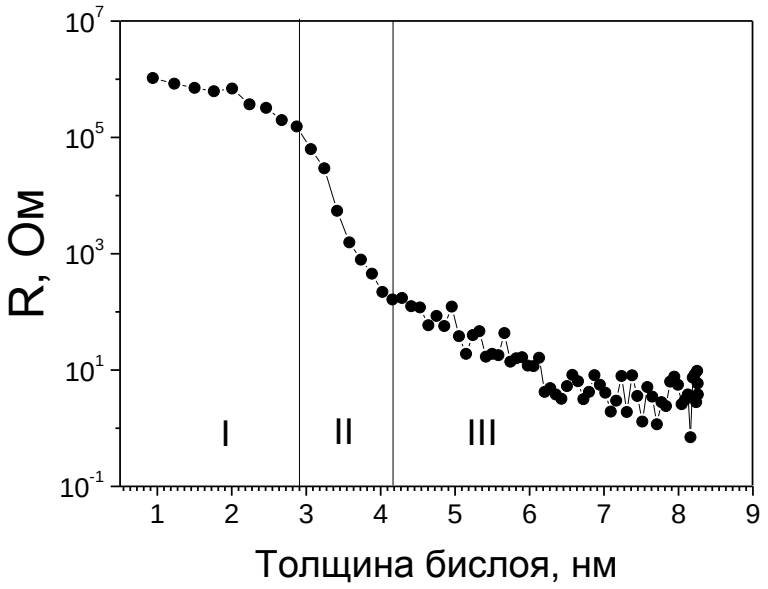


Рис. 6.2 - Зависимость электрического сопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$от толщины бислоя $(Ni+ZrO_2)$.

6.3 Температурные зависимости электросопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$

Доказательством образования дискретных никелевых слоев и смену механизмов электропроводности в многослойной наноструктуре $(Ni/ZrO)_{45}$ являются низкотемпературные зависимости сопротивления, измеренные в интервале температур от 77 до 300 К (рис. 6.3).

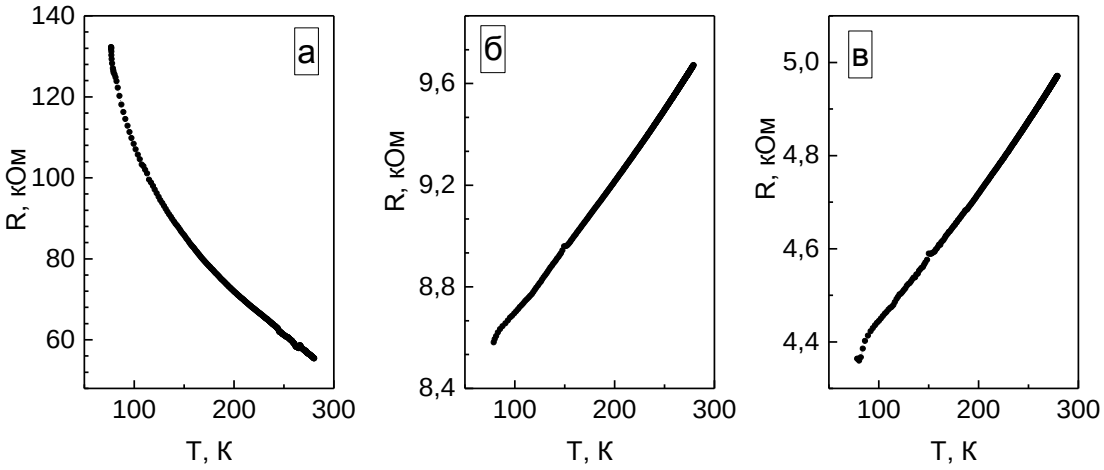


Рис. 6.3 - Температурные зависимости электросопротивления многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с разной толщиной бислоя $(Ni+ZrO_2)$: где а - 3 нм; б - 6,2 нм; в – 6,6 нм.

Зависимость электрического сопротивления многослойных структур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от температуры, при толщине бислоя 6,2 и 6,6 нм свидетельствует о металлическом типе электропроводности и является прямым доказательством образования сплошных проводящих металлических (никелевых) слоев (рис. 6.3, б и в). Иная ситуация наблюдается в образце с толщиной бислоя 3 нм (рис. 6.3, а). Зависимость имеет экспоненциальный вид с отрицательным значением ТКС, что указывает на неметаллический тип электропроводности и является подтверждением дискретности никелевых слоев. В данном случае образцы многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ представляют собой композитную структуру, в которой металлические наночастицы расположены в объеме диэлектрика и электрически изолированы друг от друга. Очевидно, что электроперенос таких наноструктур осуществляется за счет туннелирования носителей заряда.

Температурные зависимости сопротивления многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ в интервале температур 77 - 300 К, перестроенные в координатах модели Мотта, приведены на рис. 6.4. На основе полученных зависимостей были рассчитаны значения плотности электронных состояний на уровне Ферми (приведены на рис. 6.5).

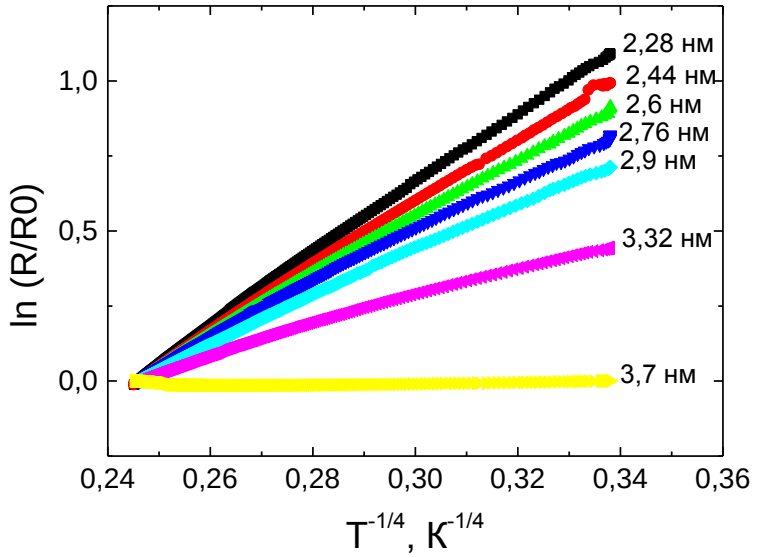


Рис. 6.4 – Температурные зависимости сопротивления многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$, перестроенные в координатах модели Мотта, цифры на рис. соответствуют толщинам бислоя.

При увеличении толщины бислоя (фактически увеличение толщины слоя никеля) наблюдается монотонное увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми. Полученные значения $g(E_F)$ находятся в соответствии с аналогичными результатами, полученными для композитных наноструктур $Ni_x(Al_2O_3)_{1-x}$, $Ni_x(Nb_2O_5)_{1-x}$ и $Fe_x(Nb_2O_5)_{1-x}$ [95, 96]. В этих композитных системах величина $g(E_F)$ достигает значений ~ 10^{22} $эВ^{-1}\cdot см^{-3}$ вблизи порога электрической перколяции. В нашем случае значения $g(E_F)$ так же достигают значений ~ 10^{22} $эВ^{-1}\cdot см^{-3}$ при толщине 3,2 нм. Следовательно, в многослойной системе $(Ni/ZrO_2)_{45}$ порог электрической перколяции приходится на толщину 3,2 нм, что находится в соответствии с зависимостью электрического сопротивления от толщины бислоя полученных пленок (рис. 6.2). Начало резкого снижения электросопротивления (рис. 6.2) приходится как раз на толщину бислоя 3,2 нм. Таким образом, несмотря на послойное осаждение никеля, и диоксида циркония, в многослойных образцах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной бислоя менее 3,4 нм слои нике-

ля являются дискретными, а сами образцы по своим свойствам должны быть подобны гранулированным нанокомпозитам.

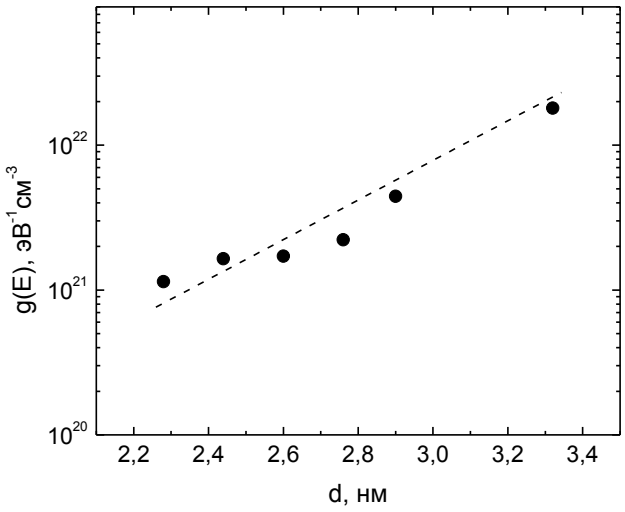


Рис. 6.5 - Зависимость плотности электронных состояний на уровне Ферми многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от толщины бислоя.

Известно, что доперколяционные композиты ферромагнитный металл - диэлектрик обладают магниторезистивным эффектом [95, 97 - 103]. Поэтому для подтверждения дискретности никелевых слоёв проведено исследование магниторезистивного эффекта в полученных многослойных образцах.

6.4Магниторезистивный эффект многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$

Величина магниторезистивного эффекта в многослойных наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ определялась по разнице сопротивления, измеренного в нулевом магнитном поле и в поле 8 кЭ согласно выражению:

$$MC = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \cdot 100\% \qquad (6.1)$$

где R(H) - сопротивление образца в магнитном поле напряженностью 8 кЭ; R(0) - сопротивление образа в нулевом магнитном поле.

Установлено, что магниторезистивный эффект действительно наблюдается в образцах с минимальными значениями толщины бислоя, иными словами в тех образцах у которых металлические слои являются дискретными. Магниторезистивный эффект отрицательный и изотропный (рис. 6.6.), следовательно, образцы многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с минимальными значениями толщин бислоя (до 3,1 нм) проявляют туннельное магнитосопротивление, что доказывает сделанное ранее предположение о дискретности никелевых слоев.

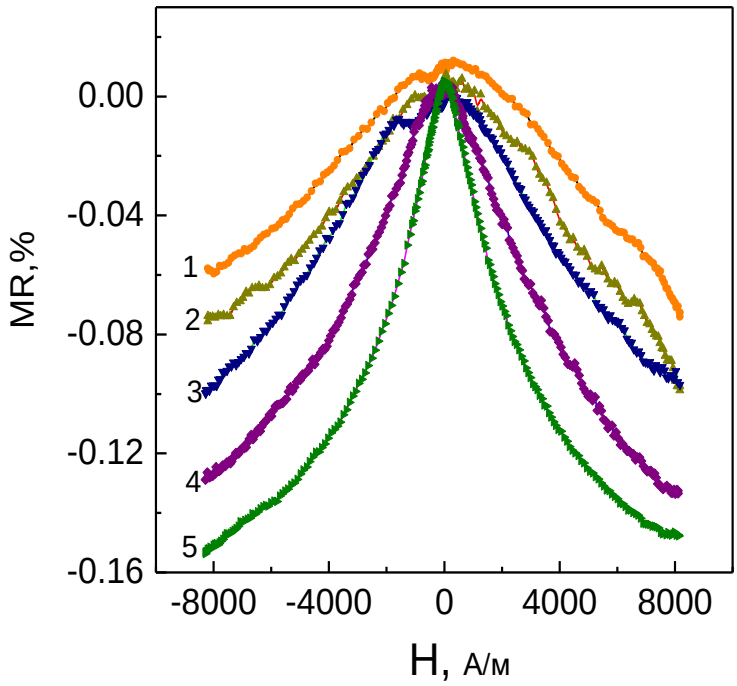


Рис.6.6 - Зависимость магнитосопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от напряжённости магнитного поля для разной толщины бислоя: 1 - 1,75 нм; 2 - 2 нм; 3 - 2,24 нм; 4 - 2,46 нм; 5 - 3,2 нм.

На рис. 6.7 приведена зависимость магнитосопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от толщины бислоя. Максимальное значение магнитосопротивления приходится на толщину бислоя ~ 3,2 нм, что соответствует граничной толщине бислоя, на которой начинается формирование протяженных никелевых проводящих слоев (начало переходной области, соответствую-

щей порогу электрической перколяции на зависимости сопротивления от толщины бислоя см. рис. 6.2). Снижение величины магнитосопротивления при этой толщине так же является доказательством образования проводящих металлических кластеров. Когда толщина бислоя находится в интервале от 3,2 до 3,9 нм, магнитосопротивление начинает резко уменьшатся и быстро достигает нуля при толщине бислоя 4 нм.

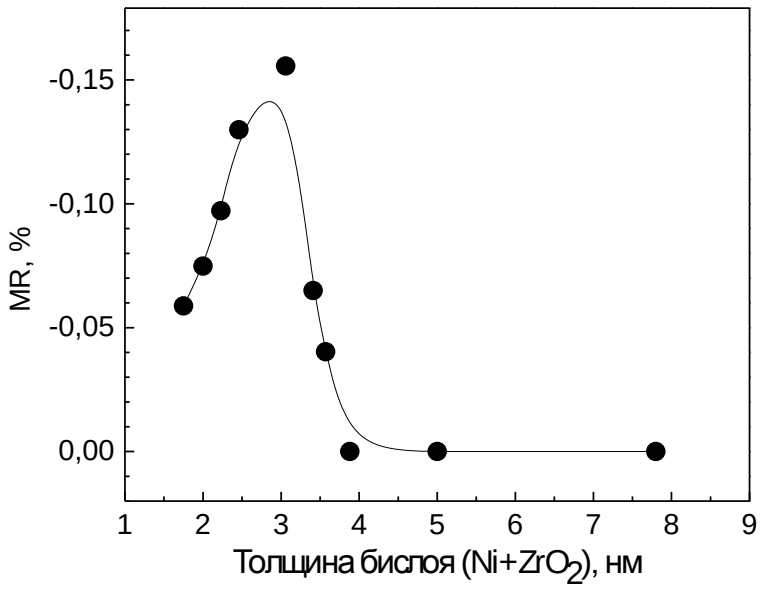


Рис. 6.7 - Зависимость магнитосопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ от толщины бислоя.

6.5 Термическая устойчивость многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$

По общему виду температурных зависимостей электросопротивления многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ можно сделать вывод о том, что характер изменения электрического сопротивления на всем интервале толщин бислоя в основном определяется толщиной слоя никеля (рис. 6.8).

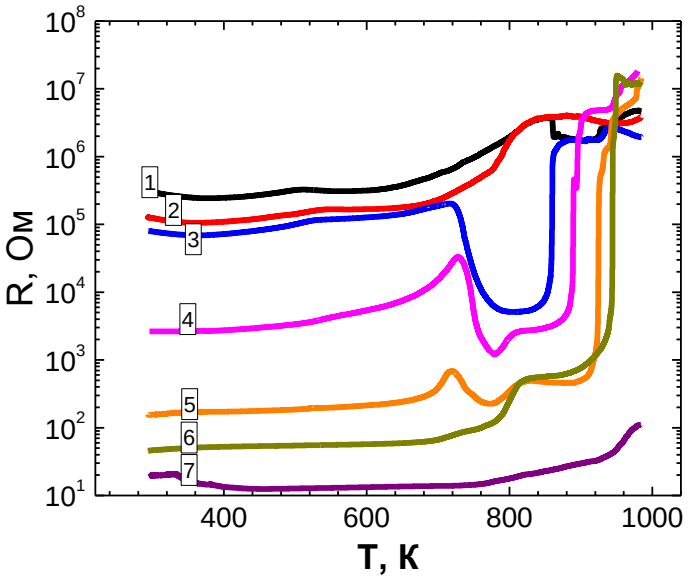


Рис. 6.8 - Температурная зависимость электросопротивления многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с различной толщиной бислоя:
1 - 2,23 нм, 2 - 2,67 нм, 3 - 2,85 нм, 4 - 3,41 нм, 5 - 3,73 нм, 6 - 4,64 нм, 7 - 4,95 нм.

Различный характер зависимости сопротивления от температуры связан со структурными изменениями, происходящими в объеме многослойных структур. Для изучения возможных фазовых и структурных изменений в многослойных образцах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ были проведены термические отжиги в тех же самых условиях, в которых снимались зависимости сопротивления от температуры, а затем проводились рентгеноструктурные исследования отожжённых образцов. Образцы нагревались до определённой температуры, выдерживались в течение 30 секунд, после чего охлаждались до комнатной температуры. Такая длительность отжига была выбрана для обеспечения максимального соответствия полученной структуры с измерениями температурных зависимостей сопротивления, полученных ранее (рис.6.8). Для отжигов были выбраны следующие характеристические температуры: 673 К, 773 К, 923 К и 963 К (при этой температуре отжиг длился 30 мин). После каждого отжига проводился рентгеноструктурный анализ всех образцов [94, 100].

6.5.1. Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с дискретными слоями никеля

Температурная зависимость электрического сопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с дискретными слоями никеля аналогична зависимостям, наблюдаемым в доперколяционных нанокомпозитах. Эти зависимости характеризуются монотонным увеличением электросопротивления, которое достигает своего максимума в интервале температур от 773 К до 873 К и начинает снижаться при дальнейшем увеличении температуры (рис.6.9).

Результаты рентгеновской дифракции многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщинами бислоя менее 2,9 нм приведены на рис. 6.10. Очевидно, что отжиг до температур 673 К не приводит к каким-либо фазовым изменениям в структуре многослойной пленки. На рентгенограммах не появляется никаких новых пиков, иными словами оксид циркония остается аморфным, а фаза никеля – мелкодисперсной.

Кристаллизация аморфного оксида циркония происходит после нагрева образцов до температуры 773 К, о чем свидетельствует появившийся пик, соответствующий кубической фазе ZrO_2. Можно предположить, что температура начала кристаллизации аморфного диоксида циркония в многослойных наносистемах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с дискретными слоями никеля, лежит в пределах от 673 до 773 К [94].

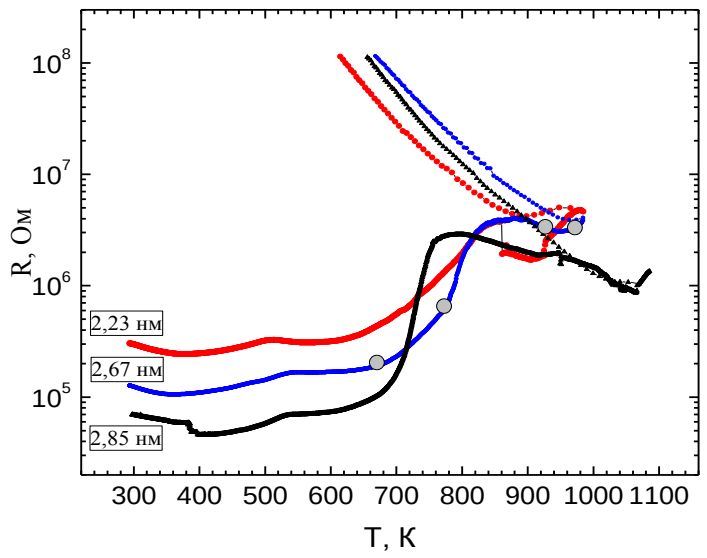


Рис. 6.9 - Температурная зависимость электросопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ при толщине бислоя менее 2,9 нм.
Серые кружки показывают температуру отжигов.

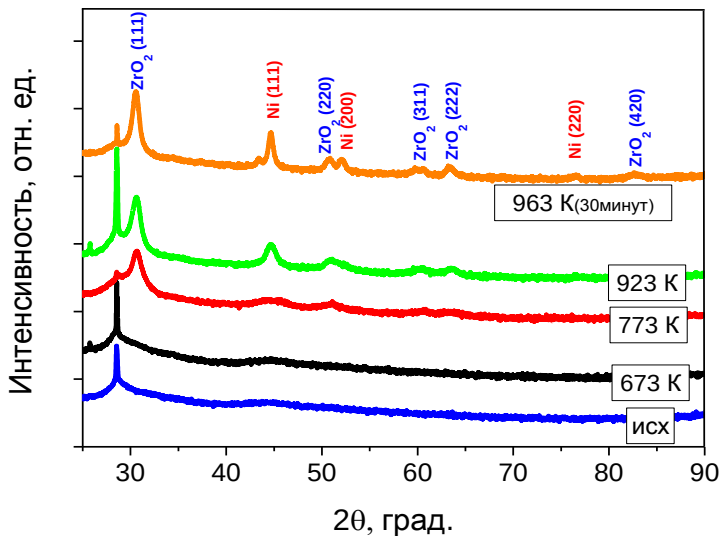


Рис. 6.10. Дифрактограммы многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной одного бислоя 2.67 нм.

Дальнейшее увеличение температуры отжига до 923 К способствует не только укрупнению кристаллических зерен оксида циркония, что проявляется в увеличении интенсивности полученного пика и появлению новых, дополнительных пиков от диоксида той же модификации (на 51, 61, 64 градусах), но и рекристаллизации никелевой фазы, что выражается в появлении четкого пика от

плоскостей (111), который соответствует никелю с ОЦК решеткой. Температурный отжиг при температуре 963 К в течение 30 минут оказывает слабое влияние на фазовый состав полученных многослойных наноструктур за исключением появления новых пиков от никеля с плоскостями (200) и (220), что так же говорит о продолжающейся рекристаллизации металлической фазы.

Можно предполагать, что такой продолжительный термический отжиг при температуре 963 К должен привести к полному разрушению многослойности структуры, как это было в случае с $(Mg/ZrO_2)_{52}$ [86, 90]. Однако из результатов малоугловой рентгеновской дифракции следует, что многослойная структура в образцах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с дискретными слоями никеля сохраняется без изменений вплоть до температуры 773 К, даже, несмотря на кристаллизацию ZrO_2 и начало рекристаллизации Ni (рис. 6.11). В свою очередь отжиг при температуре 963 К приводит к полному исчезновению многослойности полученных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной бислоя 2,7 нм.

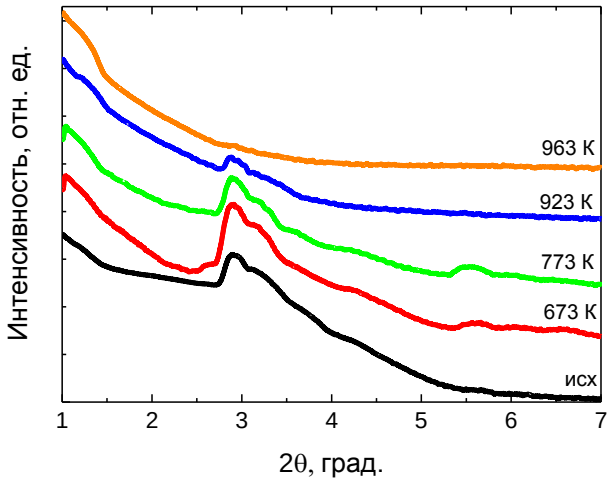


Рис. 6.11 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$с толщиной одного бислоя 2.67 нм.

6.5.2 Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$, находящиеся на электрическом пороге перколяции

Температурная зависимость сопротивления многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$с толщинами бислоя от 2,9 до 4 нм (рис. 6.12) существенно отличается от предыдущих зависимостей. При достижении температуры 713 - 723 К электросопротивление образцов начинает резко снижаться. Величина, на которую при этом уменьшается электросопротивление, коррелирует с толщиной бислоя. При увеличении толщины бислоя степень снижения электросопротивления от температуры уменьшается. Относительно низкорезистивное состояние в таких образцах сохраняется в интервале примерно ста градусов, а при дальнейшем повышении температуры наблюдается резкое увеличение сопротивления на два-три порядка. Значение температуры начала резкого роста электросопротивления так же коррелирует с толщиной бислоя (фактически с толщиной слоя никеля). С увеличением толщины бислоя начало резкого роста сопротивления смещается в более высокотемпературную область.

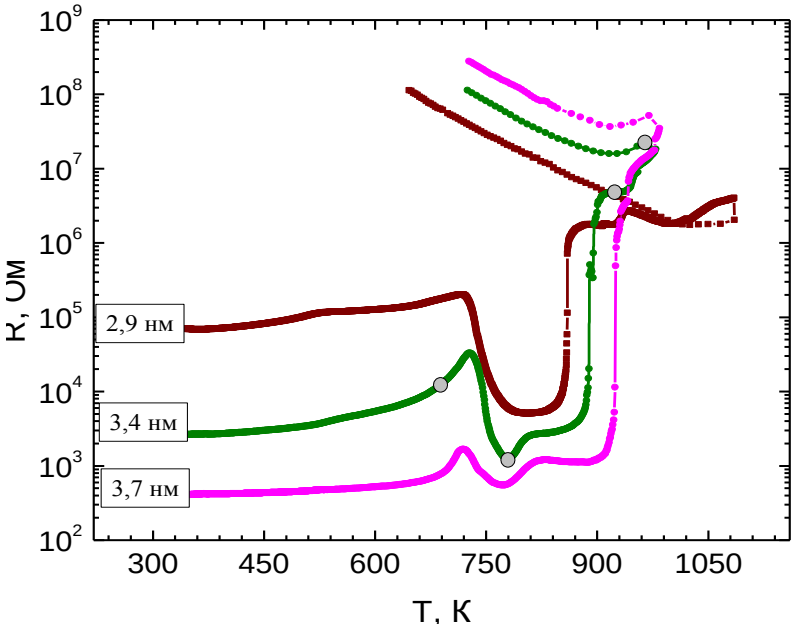


Рис. 6.12 - Температурная зависимость электросопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ при толщине бислоя от 2,9 нм до 3,7 нм. Серые кружки показывают температуру отжигов.

Изначально слои никеля в данной группе образцов являются несплошными, что следует из наличия в этих образцах отрицательного магниторезистивного эффекта (рис. 6.6). В работах [98, 104] было показано, что атомы никеля, находящиеся на поверхности оксида циркония, стремятся собираться в кластеры, а не диффундировать по поверхности ZrO_2. В нашем случае это приводит к тому, что в результате нагрева образцов происходит коалесценция нанагранул и образование перколяционных кластеров, которые формируют сплошную проводящую среду. Подобная эволюция структуры наблюдалась в композитах Fe-SiO, Co-AlO и Co-SiO, находящихся вблизи порога электрической перколяции [109 - 111]. Образование перколяционной металлической среды приводит к наблюдаемому снижению электросопротивления при температурах 713 – 773 К.

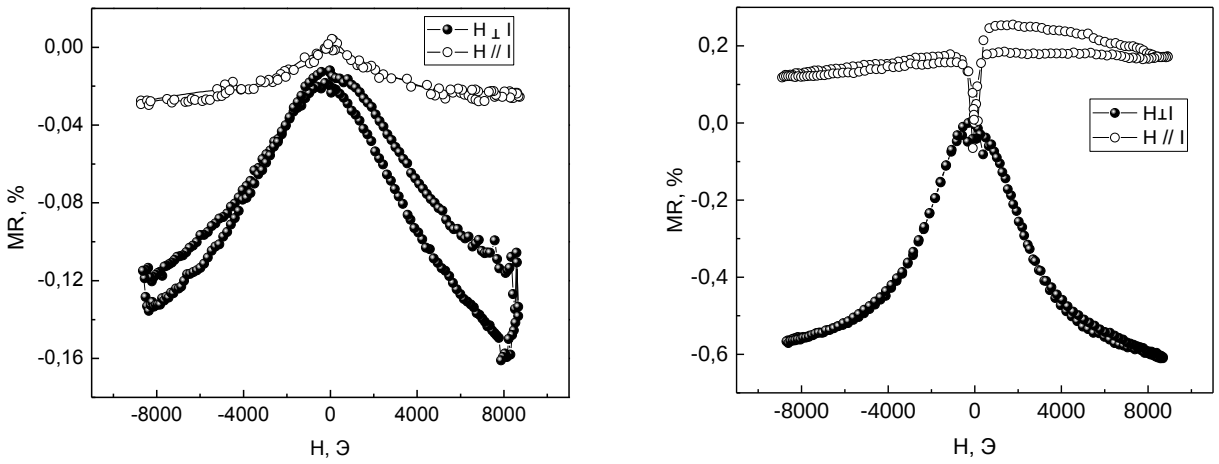
Подтверждением формирования сплошных проводящих слоев никеля стало обнаружение анизотропного магнитосопротивления (АМС) в образцах, отожженных при 823 К, то есть при температуре, соответствующей «низкорезистивному» состоянию (рис. 6.12) многослойной структуры.

На рис. 6.13 а показаны полевые зависимости магнитосопротивления, измеренные при разной взаимной ориентации поля и тока, в исходном образце и после его отжига. В исходном состоянии независимо от ориентации магнитного поля относительно дискретных металлических слоев, в наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ наблюдается отрицательное магнитосопротивление (ОМС). Разница в величине ОМС связана с тем, что в одном случает (когда магнитное поле параллельно току и металлическим слоям), процесс перемагничивания идет вдоль оси легкого намагничивания, в другом (когда магнитное поле ориентировано перпендикулярно току и металлическим слоям), перемагничивание осуществляется вдоль оси трудного намагничивания.

После термического отжига при температуре 823 К в образцах возникает анизотропное магнитосопротивление: при ориентации магнитного поля параллельно току (слоям) наблюдается положительное магнитосопротивление, при

перпендикулярной ориентации магнитного поля и тока магнитосопротивление отрицательное (рис. 6.13 б).

Известно, что анизотропное магнитосопротивление проявляется в сплошных никелевых пленках и фольгах, а также наблюдалось в композитах с никелевыми наногранулами ($Ni_x(MgO)_{100-x}$), подверженных термическому отжигу [103 - 105]. Возникновение АМС в отожженных композитах $Ni_x(MgO)_{100-x}$, было связано с образованием перколяционной структуры, обладающей металлическим типом проводимости [105]. Также, появление АМС в результате термического воздействия на многослойные наносистемы металл/металл и металл/диэлектрик наблюдалось в работах [106-107]. Таким образом, появление АМС в отожженных образцах $(Ni/ZrO_2)_{45}$с толщиной бислоя 3,4 нм доказывает формирование в них сплошных никелевых слоёв.



а) б)

Рис. 6.13 – Магниторезистивный эффект многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$с толщиной бислоя 3,4 нм: а – исходное состояние, б – после отжига при температуре 823 К.

При дальнейшем увеличении температуры электрическое сопротивление образцов резко возрастает на два-три порядка (рис. 6.12). Однако при этом никаких фазовых превращений в структуре исследуемых пленок не наблюдается (рис. 6.14). На дифрактограммах после всех отжигов наблюдаются пики только

от оксида циркония и ОЦК-никеля (рис. 6.14). Так как фазовых превращений не происходит, можно предположить, что наблюдаемый резкий рост электрического сопротивления связан не с процессами химического взаимодействия между никелем и оксидом циркония, а с изменением морфологии проводящих слоев (частичное разрушение сплошности проводящих слоев).

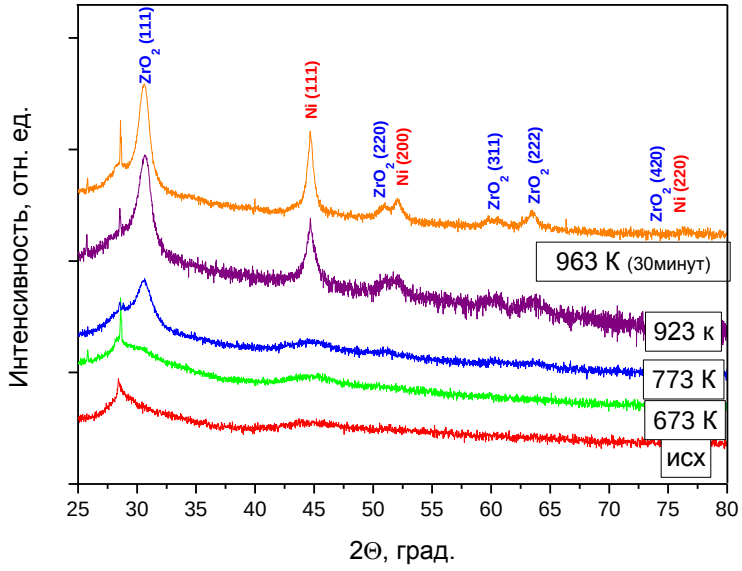
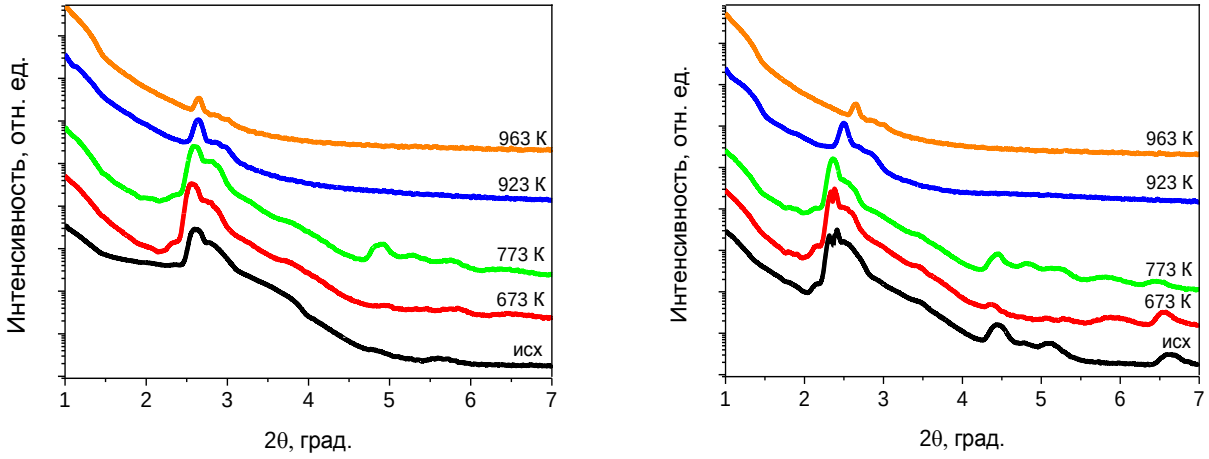


Рис. 6.14 - Дифрактограммы многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной одного бислоя 3,41 нм.

Результаты малоугловой рентгеновской дифракции образцов многослойной наноструктуры$(Ni/ZrO_2)_{45}$, находящейся в исходном состоянии и после отжигов, с толщинами бислоев 3,4 и 4 нм приведены на рис. 6.15. Их анализ показал, что многослойность исследованных образцов, сохраняется без каких-либо изменений вплоть до температуры 773 К, а при более высоких температурах (923 К, 963 К) начинаются морфологические изменения, приводящие к изменению формы рефлектограмм. Таким образом, можно считать, что причиной резкого роста электросопротивления в данном случае является нарушение в морфологии проводящих никелевых слоев. По всей видимости, термический нагрев до некоторой критической температуры приводит к разрыву проводящих слоях, что препятствует дальнейшей реализации металлической проводимости. Важ-

но, что температура разрыва проводящих слоев зависит от толщины никелевого слоя, чем больше толщина слоя никеля, тем многослойная структура $(Ni/ZrO_2)_{45}$ является более термоустойчивой (рис. 6.12) и, соответственно, сплошность проводящих слоев сохраняется до более высокой температуры.



а) б)

Рис. 6.15 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с разной толщиной бислоя $(Ni+ZrO_2)$: а – 3,4 нм; б - 4 нм.

Нарушение сплошности никелевых слоев, происходит за счет процессов рекристаллизации никелевых кластеров. Рентгеновская дифракция (рис. 6.14) подтверждает наличие процессов рекристаллизации. Дифракционный максимум (111) соответствующий никелю после отжига при 773 К по своему виду больше напоминает аморфное гало. После нагрева до 923 К, а в особенности после длительного отжига при 963 К, этот пик приобретает четкую форму, а его интенсивность существенно увеличивается. Определение среднего размера зерна по методу Шеррера в образцах многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ после отжигов показало, что после нагрева до 773 К средний размер зерна составляет 3,7 нм, а после нагрева до температур 923 К увеличивается до 20-24 нм.

Известно, что при коалесценции наноразмерных зародышей площадь поверхности, на которой располагаются укрупненные зерна, оказывается меньше, чем исходная площадь, занимаемая наноразмерными зернами. Вероятно, в слу-

чае многослойной структуры происходит аналогичный процесс. Слои никеля, в образцах $(Ni/ZrO_2)_{45}$, которые располагаются на пороге перколяции, являются двумерными (их толщина не превышает 2-3 нм). К таким слоям можно применить те же закономерности, которые справедливы и для зародышей, расположенных на поверхности. Их слияние (коалесценция) приводит к снижению общей площади, которую исходно занимали зародыши, что приводит к образованию разрывов в сплошном двумерном никелевом слое.

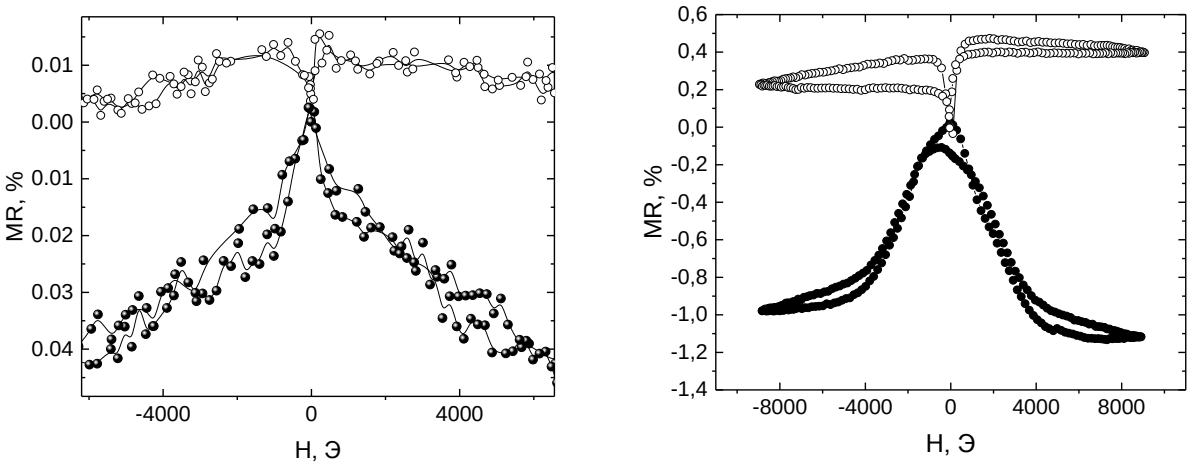
6.5.2 Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ со сплошными слоями никеля

Многослойные наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$с толщиной бислоя свыше 4,5нмизначальноимеют сплошные никелевые слои, распределённые между слоями оксида циркония. Образование сплошных никелевых слоев следует из температурной зависимости электросопротивления, а также из зависимости электросопротивления и магнитосопротивления от толщины бислоя (см. рис. 6.2, 6.3 и. 6.7).

Доказательством наличия сплошных проводящих слоев никеля является магниторезистивный эффект. Образцы данной группы, как в исходном состоянии, так и после термического отжига проявляют АМС, то есть знак, и величина эффекта зависят от взаимной ориентации магнитного поля и тока [95, 103 - 105] (рис. 6.16).

В образцах этой группы на температурной зависимости электросопротивления отсутствует участок резкого снижения сопротивления (слои никеля исходно сплошные), однако резкий рост сопротивления при нагреве до 923–973 К присутствует в образцах с толщинами бислоя 4,64 и 4,95 нм (рис. 6.17).Так же как и в образцах предыдущей группы, при толщинах бислоя 4,64 и 4,95 нм слои никеля являются двумерными и при рекристаллизации этих слоев происходит

разрушение их сплошности, что приводит к увеличению электрического сопротивления всей многослойной пленки.



а) б)

Рис. 6.16 – Магниторезистивный эффект многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной бислоя 4,5 нм: а – исходное состояние, б – после отжига при температуре 823 К: ○ – параллельная ориентация магнитного поля и тока; ● – перпендикулярная ориентация магнитного поля и тока.

Фазовый состав образцов этой группы после отжига такой же, как и в образцах с более низкими значениями толщины бислоя. На рентгеновской дифракции наблюдаются рефлексы, которые относятся к фазе кубического оксида циркония и никеля с ОЦК решеткой (рис. 6.18). Наличие сплошных слоёв никеля толщиной более 4,5 нм приводит к тому, что процессы кристаллизации аморфного оксида циркония начинаются при более низкой температуре (пики от ZrO_2появляются уже после отжига при 673 К, рис. 6.18).

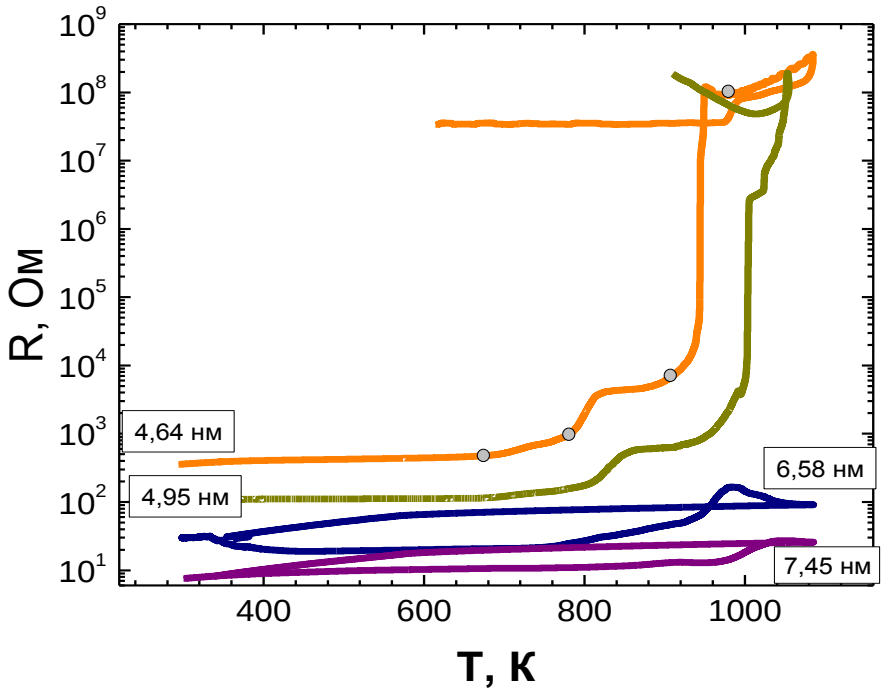


Рис. 6.17 - Температурная зависимость электросопротивления многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной бислоя от 4,2 нм до 7,45 нм.

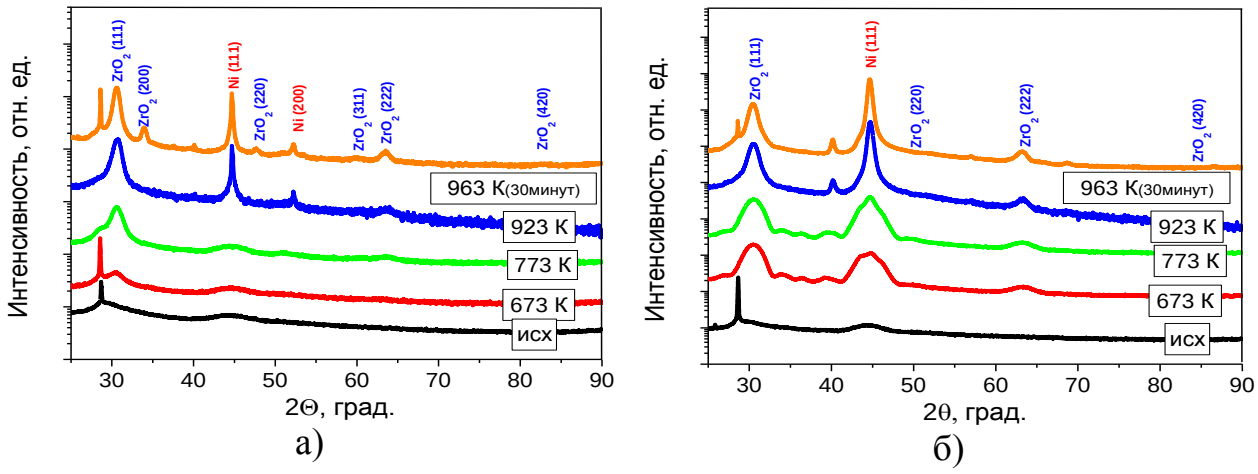


Рис. 6.18 - Дифрактограммы многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с разной толщиной бислоя $(Ni+ZrO_2)$: а – 4,53 нм; б – 6,65 нм.

По всей видимости, снижение температуры кристаллизации аморфного оксида циркония связана с повышенной эффективностью переноса тепла по слоям никеля, обладающим более высокой теплопроводностью по сравнению с оксидом циркония [112].

В многослойных структурах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ со сравнительно большими значениями толщины бислоя (6,65 нм) дифракционные максимумы, полученные от образцов после термического отжига при температурах 673 и 773 К, обладают аномально большой шириной (6-8 градусов), независимо от того, к какой фазе относится рефлекс (к никелю или оксиду циркония) (см. рис. 6.18). Предположительно, такая аномальная ширина полученных рефлексов напрямую связана с высокими значениями механического напряжения, которое возникает в наноразмерных слоях многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ за счет разницы в коэффициентах теплового расширения никеля и оксида циркония. Механические напряжения исчезают после отжига и рекристаллизации при температурах 923 и 963 К, вследствие чего пики приобретают обычный вид.

Анализ малоугловой рентгеновской рефлектометрии многослойных наноструктур $(Ni/ZrO_2)_{45}$ со сплошными слоями никеля, свидетельствует, о сохранении многослойности вплоть до температуры 773 К (рис.6.19). После отжигов при этой температуре вид малоугловых рефлектограмм практически не меняется. Это свидетельствует о высокой термостойкости многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ со сплошными никелевыми слоями. Разрушение многослойности наступает после отжига при температуре 923 К и выше (пики и осцилляция интенсивности практически полностью пропадают).

Подтверждением радикального изменения морфологии проводящих никелевых слоев служат микрофотографии поверхности образцов до и после отжига при 963 К. В исходном состоянии поверхность образца ровная, без каких-либо посторонних включений (рис. 6.20 а).

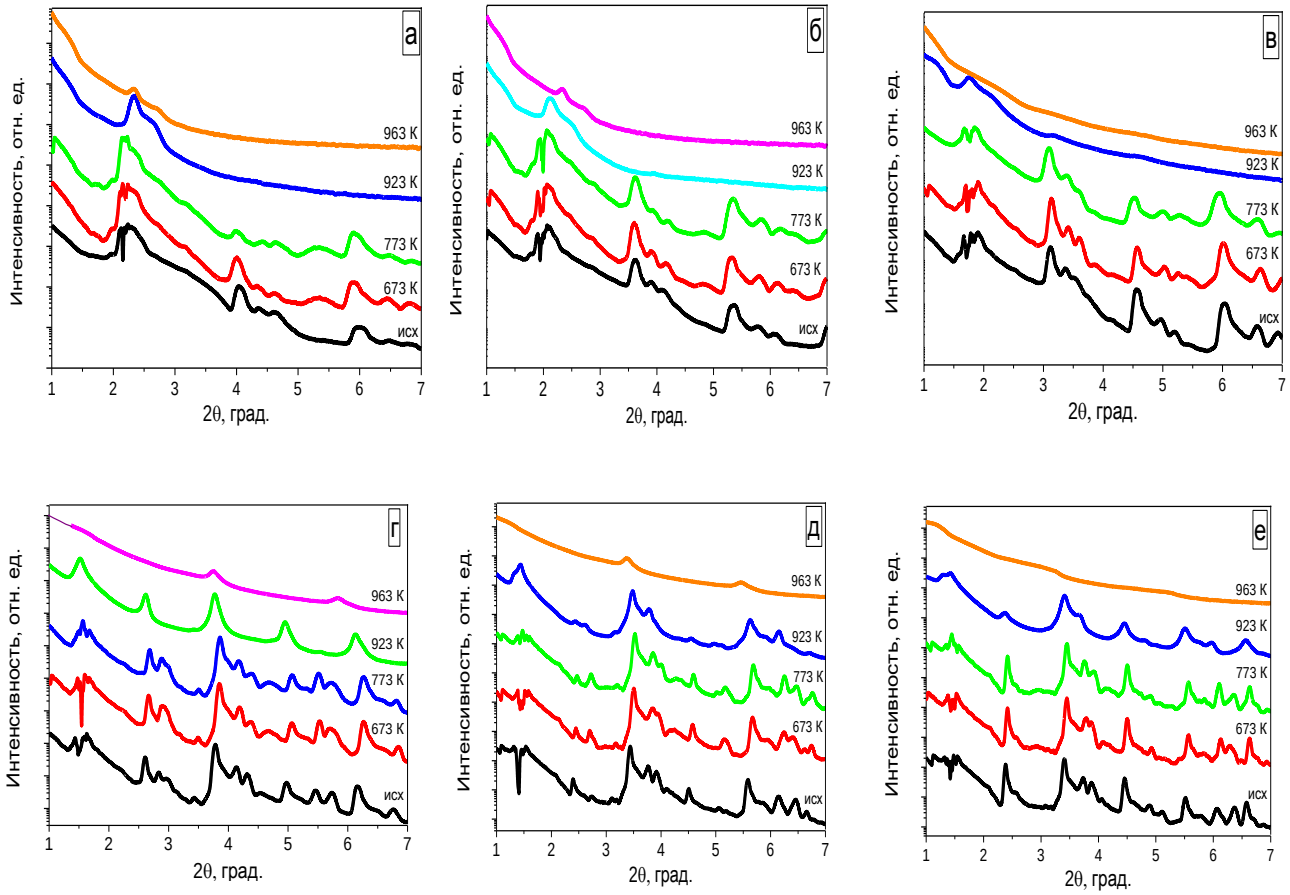
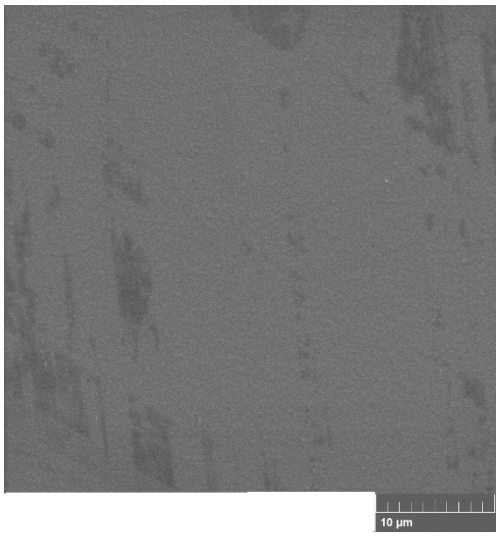


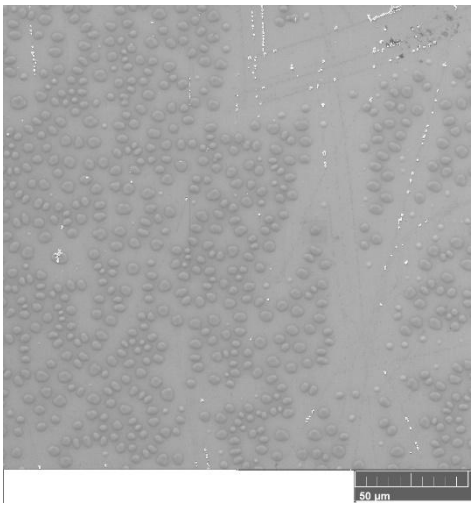
Рис. 6.19 - Малоугловая рентгеновская рефлектометрия многослойной структуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$с разной толщиной бислоя $(Ni+ZrO_2)$:
а – 4,52 нм; б – 5,15 нм; в – 5,97 нм; г – 7,3 нм; д – 8,04 нм; е – 8,14 нм.

Однако после отжига на поверхности образца появляются объекты микронного размера (светлые включения 0,5-1 мкм и образования островкового типа 1-5 мкм) (рис. 6.20 б). Элементный анализ, проведенный для разных областей поверхности отожженного образца, показал, что светлые включения содержат 92 ат. % чистого никеля (рис. 6.21 спектр 1, рис. 6.22 а), а состав островков (рис. 6.21 спектр 2, рис. 6.22 б) такой же, как и у остальной поверхности (рис.6.21, спектр 3, рис. 6.22 в). Учитывая, что фазовых превращений в многослойных наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{45}$ после отжига не наблюдается, можно сделать вывод о том, что разрушение проводящих никелевых слоев при температуре 963 К происходит только за счет изменения морфологии. Происходит раз-

рушение наноразмерных слоев никеля за счет образования металлических гранул микронного размера, что видно на микрофотографиях (рис. 6.21).



а)



б)

Рис.6.20 - Микрофотография поверхности многослойной пленки $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной бислоя 4,5 нм:

а - в исходном состоянии, б – после отжига при температуре 963 К.

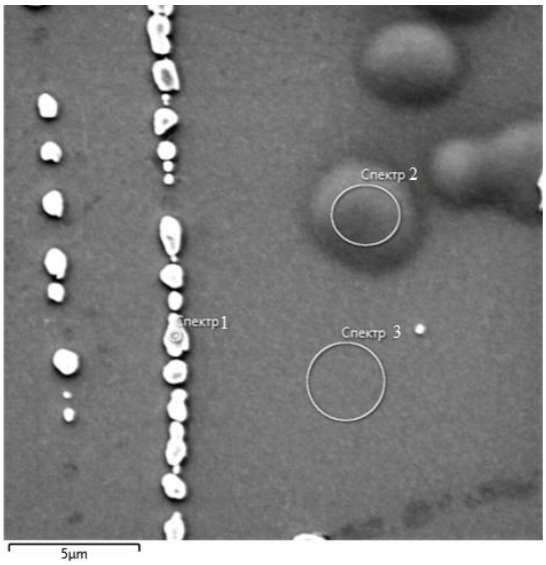
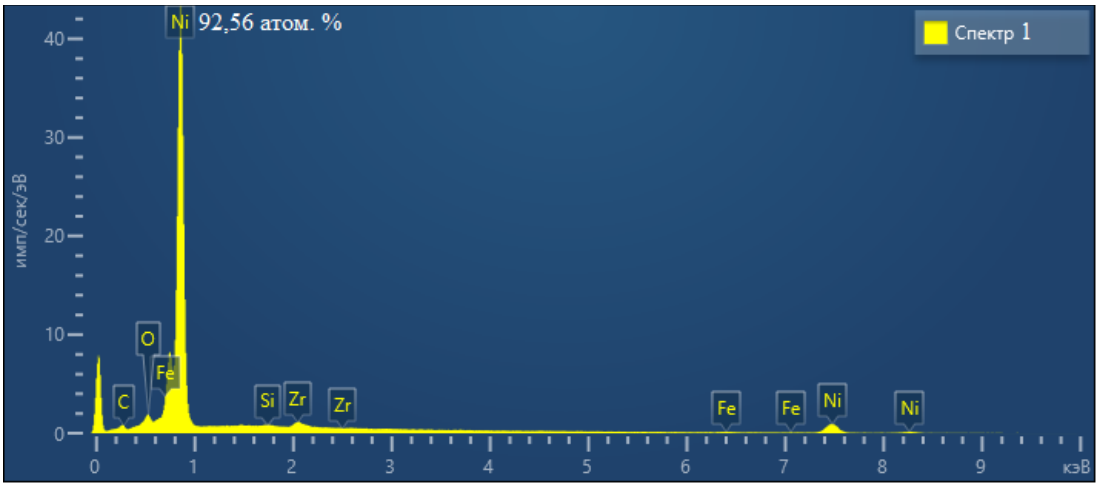
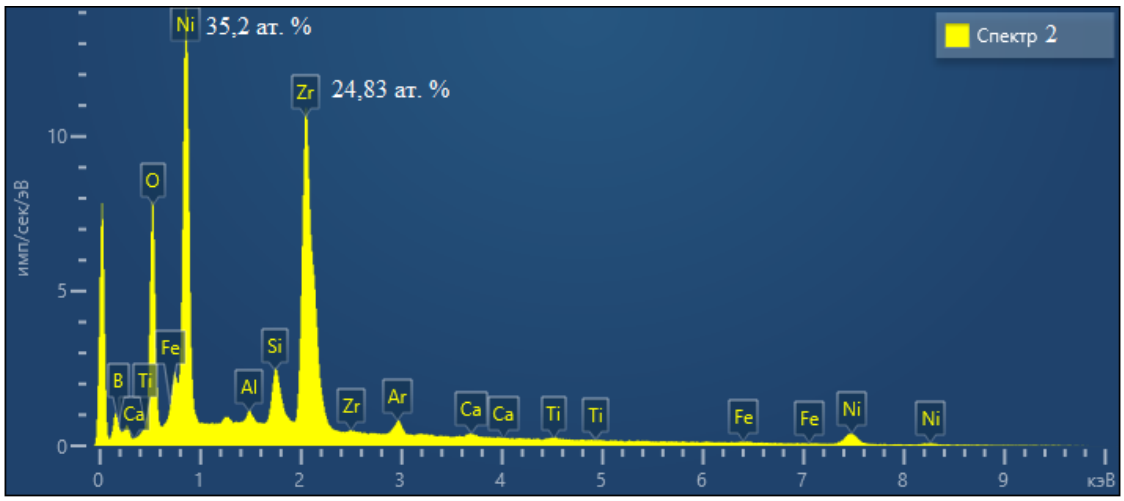


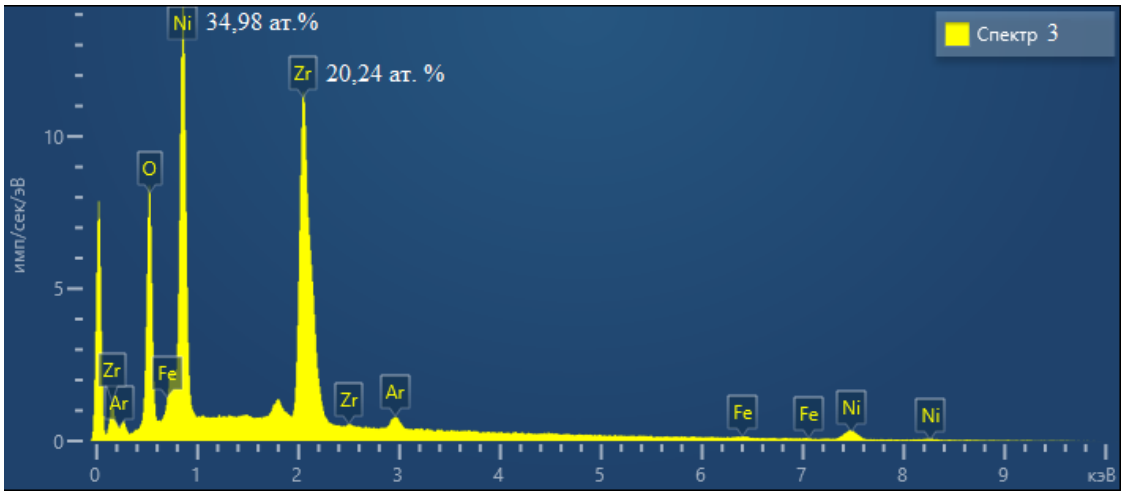
Рис. 6.21 - Микрофотография поверхности многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ с толщиной бислоя 4,5 нм после отжига при температуре 963 К. Показаны области («спектр») в которых определялся элементный состав.



а)



б)



в)

Рис. 6.22 - Элементный анализ разных участков поверхности образца многослойной наноструктуры $(Ni/ZrO_2)_{45}$ после отжига при температуре 973 К: а – участок 1, б – участок 2, в – участок 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что при ионно-лучевом напылении магния в циклическом режиме (осаждение + пауза) в среде чистого аргона на вращающейся подложке происходит формирование многослойной структуры Mg-MgO вследствие захвата магнием атомов кислорода из остаточного газа распылительной камеры в период паузы.

2. Экспериментально показано, что кислородные вакансии стабилизируют метастабильные модификации диоксида циркония (орторомбическую и кубическую фазы) при комнатной температуре без введения в оксид стабилизирующих примесей

3. Ионно-лучевым распылением двух независимых мишеней с последующим осаждением материала на вращающуюся подложку получены многослойные наносистемы $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с градиентом толщины металлических слоев. Значения толщины одного бислоя в образцах (металл + оксид) варьируется от 0,95 до 8,5нм. На основе данных рентгеноструктурного анализа установлено, что в напыленных многослойных структурах $(Mg/NbO_n)_{82}$ в исходном состоянии поверхность магниевых слоев частично окислена. Показано, что использование стабильного диоксида циркония в качестве диэлектрических слоёв при формировании многослойных структур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ позволяет получать неокисленные слои (или наночастицы) металлической фазы (Mg или Ni).

4. Установлено, что последовательное увеличение толщины металлических слоёв (Mg или Ni) в многослойных наноструктурах $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ сопровождается переходом от дискретных слоёв металла к сплошным проводящим слоям. Такой морфологический переход объясняет наличие электрического порога перколяции во всех исследованных системах.

5. В многослойных наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с дискретными металлическими слоями обнаружено туннельное магнитосопротивление достигающее 0,16 % в поле 8 кЭ.

6. Исследованы температурные зависимости электрического сопротивления синтезированных многослойных наноструктур $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ в интервале температур 77 – 300 К. Установлено, что в дискретных многослойных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ в области низких температур реализуется прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Показано, что в дискретных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ плотность электронных состояний на уровне Ферми линейно увеличивается при увеличении толщины металлического слоя ($4\cdot10^{16}$ - $5\cdot10^{18}$ эВ·см$^{-3}$ и 10^{21}-$2\cdot10^{22}$эВ·см$^{-3}$, соответственно).

7. Установлено, что температурные зависимости электрического сопротивления многослойных наноструктур $(Mg/NbO_n)_{82}$, $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и $(Ni/ZrO_2)_{72}$ со сплошными слоями металлической фазы, исследованные в интервале 300 – 1000 К, характеризуются общей закономерностью. Во всех системах наблюдается резкое возрастание электросопротивления образцов на несколько порядков при увеличении температуры. Установлены физические причины резкого роста электрического сопротивления для исследованных систем:

- в многослойных наноструктурах $(Mg/NbO_n)_{82}$ рост электросопротивления обусловлен протеканием металлотермической реакции: окисление слоев магния за счет разложения оксида ниобия и образование высокорезистивного состояния из слоев оксида магния и ниобиевых нанокластеров;

- в многослойных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ рост электросопротивления также обусловлен окислением магния, однако при этом разложения оксида циркония не происходит, а высокорезистивное состояние в этих образцах обусловлено наличием двух диэлектрических фаз: оксида циркония и оксида магния;

- в многослойных наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{72}$ окисления металлических слоев не происходит, рост электрического сопротивления связан с разрушением двумерных (наноразмерных) слоёв никеля в результате рекристаллизации, инициированной высокими температурами.

8. Увеличение плотности электронных состояний на уровне Ферми в многослойных наноструктурах $(Mg/ZrO_2)_{52}$ с толщинами бислоев более 4,6 нм после отжига при температуре 873 К, которое ранее не наблюдалась ни в композитных, ни в многослойных наноструктурах, обуславливается окислением магниевой фазы кислородом из диоксида циркония, что приводит к увеличению концентрации дефектов (кислородных вакансий) в диоксиде.

9. На основе результатов малоугловой рентгеновской рефлектометрии установлено, что слоистая морфология в полученных наноструктурах сохраняются до сравнительно высоких температур: 723 К для $(Mg/NbO_n)_{82;}$ 673 К для $(Mg/ZrO_2)_{52}$ и 723 К для $(Ni/ZrO_2)_{72}$.

10. Образование сплошных проводящих слоев за счет коалесценции никелевых гранул в многослойных наноструктурах $(Ni/ZrO_2)_{72}$ с толщинами бислоев от 2,9 до 4 нм в результате отжига при температуре 823 К приводит к появлению анизотропного магниторезистивного эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kramer D. A. Magnesium / D. A. Kramer // 2011 Minerals Yearbook. - 2013.

2. Roskill, Magnesium Metal: Global Industry Markets and Outlook 2012. - 2012.

3. Jain I. P. Hydrogen storage in Mg: a most promising material / I.P. Jain, C. Lal, A. Jain // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – V. 35. – p. 5133–5144.

4. Yu X. Recent advances and remaining challenges of nanostructured materials for hydrogen storage applications / X. Yu, Z. Tang, D. Sun, L. Ouyang, M. Zhu // Prog. Mater. Sci. – 2017. – V. 88. – p. 1–48.

5. Barkhordarian G. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb_2O_5as catalyst / G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann // Scripta Mater. – 2003. – V.49. – p. 213–217.

6. Hamed S. Synergetic effect of Ni and Nb_2O_5 on dehydrogenation properties of nanostructured MgH_2 synthesized by high-energy mechanical alloying / S. Hamed, A. Kaflou, A. Simchi // Int. J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – p. 7724–7730.

7. El-Eskandarany M.S. Bulk nanocomposite MgH_2/10 wt% (8 Nb_2O_5/$_2$Ni) solid-hydrogen storage system for fuel cell applications / M.S. El-Eskandarany et al // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – V. 43. – p. 23382–23396.

8. Gajdics M. Microstructural and morphological investigations on Mg-Nb_2O_5-CNT nanocomposites processed by high-pressure torsion for hydrogen storage applications / M. Gajdics, T. Spassov, V. Kovacs Kis, E. Shafler, A. Revesz // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – p. 7917-7928.

9. Dolcia F. An investigation of the H2 uptake in Mg–Nb–O ternary phases / F. Dolcia, M. Bariccoa, P. P. Edwardsb, E. Giamelloa // International journal of hydrogen energy. – 2008. – V. 33. – p. 3085–3090.

10. Kilinc N. Structure and electrical properties of Mg-doped ZnO nanopar-

ticles / N. Kilinc, L. Arda, S. Öztürk and Z. Z. Öztürk // Cryst. Res. Technol. – 2010. – V. 45. – N. 5. – P. 529-538.

11. Gautam Y. K. Hydrogen absorption and desorption properties of Pd/Mg/Pd tri-layers prepared by magnetron sputtering. / Y. K. Gautam; M. Kumar; R. Chandra // Surf. Coat. Technol. – 2013. –V. 237. – p. 450−455.

12. Gharavi, A. G. Thickness effects inhydrogen sorption of Mg/Pd thin films. / Gharavi, A. G.; Akyıldız, H.; Öztürk, // J. Alloys Compd. – 2013. V. 580. – p. 175−178.

13. T. Ejima Aging and thermal stability of Mg/SiC and Mg/Y_2O_3 reflection multilayers in the 25-35 nm region / T. Ejima, A. Yamazaki, T. Banse, K. Saito, Y. Kondo, S. Ichimaru, and H. Takenaka // Appl. Opt. - 2005. - V 44. – p. 5446–5453.

14. H. Maury Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers / H. Maury, P. Jonnard, K. Le Guen, J.-M. André, Z. Wang, J. Zhu, J. Dong, Z. Zhang, F. Bridou, F. Delmotte, C. Hecquet, N. Mahne, A. Giglia, and S. Nannarone // Eur. Phys. J. – 2008. –V.64. - 193–199.

15. H. Li Zr/Mg multilayer mirror for extreme ultraviolet application and its thermal stability / H. Li, J. Zhu, S. Zhou, Z. Wang, H. Chen, P. Jonnard, K. Le Guen, and J.-M. André // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V.102. –p. 111103.

16. Liu J. Direct Microstructurale vidence on the catalyzing mechanism for De/hydrogenation of Mg by multi-valence NbO_x / J. Liu, Y. Fu, W. Huang, H. Wang, L. Ouyang, M. Zeng, and M. Zhu // J. Phis. Chem. – 2020. – V. 124. – P. 6571-6579.

17. Волхонский А. О. Оценка термической стабильности многослойных наноструктурных покрытий на основе анализа диффузионной подвижности компонентов слоев / А.О. Волхонский, И.В. Блинков, Ю.В. Левинский, Е.А. Скрылева // Изв. вузов. Порошк. металлургияифункц. покрытия. – 2016. - №. 4. – с. 86-93.

18. Blinkov I.V. Investigation of structure and phase formation in multilayer coatings and their thermal stability. / Blinkov I.V., Volkhonskii A.O., Kuznetsov D.V., Skryleva E.A. // J. Alloys Compd. - 2014. - Vol. 586. - p. S381—S386.

19. Barshilia Harish C. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings / Barshilia Harish C., Anjana Jain, Rajam K.S. // Vacuum. - 2004. - Vol. 72. - p. 241—248.

20. Сергеев Г. Б. Размерные эффекты в нанотехнологии / Г. Б. Сергеев // Рос. хим. ж. – 2002. - №. 5. – с. 22-29.

21. Гайсин А. У. Формирование межфазной границы в многослойных наноструктурах Mo/Si и Mo/Be: влияние барьерных слоев и температуры отжига на ее состав, протяженность и отражающую способность зеркал / А. У. Гайсин // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – 2021. – 261 с.

22. Cacucci A. Croissance de multicuchesperiodiques metal/oxide: relation structure / comportementelectrique dans les systems a base de titane et de tungsten / A. Cacucci // Universite de Bourgogne. - These pour obtenir le grande de Docteur de l'Universite de Bourgogne. - 2014. – 186 p.

23. Helmersson U. Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness / U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. E. Sundgren, L. C. Markert, J. E. Greene // Journal of Applied Physics. – 1987. – V. 62. – p. 481.

24. Мовчан Б. А. Исследование структуры и свойств толстых, напыленных в вакууме пленок никеля, титана, вольфрама, оксида алюминия и диоксида циркония. / Б. А. Мовчан, А. В. Демишихин // Физика металлов и материаловедение. – 1969. - № 4. – с. 653.

25. Thornton J.A. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings / J.A. Thornton // Journal of Vacuum Science and Technology. – Vol. 11. – 1974. – P. 666.

26. Honda S. Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO_2 granular films / S. Honda, T. Okada, M. Nawate // Phys. Rev. B. - 1997.- V. 56. – P. 14566.

27. Barzilai S. Magnetic and transport proprieties of granular cobalt films /

S. Barzilai, Y. Goldstein, I. Balberg, J. S. Helman // Phys. Rev. B. - 1981.- V. 23. – P. 1809.

28. Milner A. Spin-dependant electronic transport in granular ferromanets / A. Milner, A. Gerber, B. Grosman, M. Kavrovsky, A. Gladkikh // Phys. Rev. Lett. - 1996.- V. 76. – P. 475.

29. Sheng P. Low temperature magnetoresistive effects and coulomb blockade in La0.7Ca0.3MnO3 nanoparticles synthesis by auto-Ignition method / P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie // Phis. Rev. Lett. – 1973. – V. 31. – P. 44-47.

30. Benguigui L. Simulation of dielectric failure by means resistir-doide random lattices / L. Benguigui // Phys. Rev. B. - 1988.- V. 38. – P. 7211.

31. Fujii H. Remarkable hydrogen storage, structural and optical properties in multi-layered Pd/Mg thin films / H. Fujii, K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, S. Orimo and K. Toiyama // Materials Transactions. – 2002. – V. 43. – P. 2721-2727.

32. Higuchi K. Remarkable hydrogen storage properties in three-layered Pd/Mg/Pd thin films / K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, K. Toiyama, M. Honda, S. Orimo and H. Fujii // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 330–332. – P. 526–530.

33. Yoshimura K. Hydrogenation of Pd capped Mg thin films at room temperature / K. Yoshimura, Y. Yamada and M. Okada // Surface Science. – 2004. – V. 566-568. – P. 751-754.

34. Higuchi K. In situ study of hydriding-dehydriding properties in some Pd/Mg thin films with different degree of Mg crystallization / K. Higuchi, H. Kajioka, K. Toiyama, H. Fujii, S. Orimo and Y. Kikuchi // Journal of alloys and compounds. – 1999. – V. 293-295. – P. 484-489.

35. YE. S. Hydrogen storage properties of preferentially orientated Mg-Ni multilayer prepared by magnetron sputtering / S. YE, L. Ouyang and M. Zhu // Rare Metals. – 2006. – V. 25. – P. 295.

36. Domènech-Ferrer R. Hydrogenation properties of pure magnesium and magnesium–aluminium thin films / R. Domènech-Ferrer, Madana Gurusamy

Sridharan, G. Garcia, F. Pi, J. Rodriguez-Viejo // Journal of Power Sources. – 2007. – V. 169. –P. 117–122.

37. Fischer A. Hydrogen in magnesium alloys and magnesium interfaces: preparation, electronic properties and interdiffusion / A. Fischer, H. Köstler and L. Schlapbach // Journal of the Less Common Metals. – 1991. – V. 172-174. – P. 808-815.

38. Krozer A. Unusual kinetics due to the interface hydride formation in the hydriding of Pd/Mg sandwitch layers / A. Krozer and B. Kasemo // Journal of Vacuum Science and Technology A. – 1987. – V. 5. – P. 4.

39. Paillier J. Influence of the deposition atmosphere on the characteristics of Pd–Mg thin films prepared by pulsed laser deposition / J. Paillier, S. Bouhtiyya, G.G. Ross and L. Roué // Thin Solid Films. – 2006. – V. 500. – P. 117 – 123.

40. Song Y. Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: a first principles investigation / Y. Song, Z. X. Guo and R. Yang // Physical review B. – 2004. – V. 69. – №. 094205.

41. Cui J. Remarkable enhancement in dehydrogenation of MgH_2 by a nanocoating of multi-valence Ti-based catalysts /J. Cui, H. Wang, J. Liu, L. Ouyang, Q. Zhang, D. Sun, X. Yao, M. Zhu // J. Mater. Chem. A. – 2013. –V. 1. – P. 5603−5611.

42. Cui J. Mg−TM (TM: Ti, Nb, V, Co, Mo or Ni) core−shell like nanostructures: synthesis, hydrogen storage performance and catalytic mechanism / J. Cui, J. Liu, H. Wang, L. Ouyang, D. Sun, M. Zhu, X. Yao //J. Mater. Chem. A. – 2014. – V. 2. – P. 9645−9655.

43. Barkhordarian G. Catalytic mechanism of transition-metal compounds on Mg hydrogen sorption reaction / G. Barkhordarian, T. Klassen, R. Bormann//J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 11020−11024.

44. Nielsen T. K. MgH2−Nb2O5 investigated by in situ synchrotron X-ray diffraction /T. K. Nielsen, T. R. Jensen// Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 13409−13416.

45. Ye S. Hydrogen storage and structure variation in Mg/Pd multilayer film

/ S. Y. Ye, S. L. I. Chan, L. Z. Ouyang, M. Zhu// J. Alloys Compd. – 2010. – V. 504. – P. 493−497.

46. Xin G. Superior (de)hydrogenation properties of Mg−Ti−Pd trilayer films at room temperature / G. Xin, J. Yang, C. Wang, J. Zheng, X. Li // Dalton Trans. – 2012. – V. 41. – P. 6783−6790.

47. Baldi A. Destabilization of the Mg-H system through elastic constraints /A. Baldi, M. Gonzalez-Silveira, V. Palmisano, B. Dam, R. Griessen, // Phys. Rev. Lett. – 2009. – V. 102. – P. 226102.

48. Ouyang L. Z. Effect of interfacial free energy on hydriding reaction of Mg−Ni thin films /L. Z. Ouyang, S. Y. Ye, H. W. Dong, M. Zhu // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. 90. - No. 021917.

49. Ham B. Hydrogen sorption in orthorhombic Mg hydride at ultra-low temperature / B. Ham, A. Junkaew, R. Arroyave, J. Chen, H. Wang, P. Wang, J. Majewski, J. Park, H.-C. Zhou, R. K. Arvapally, U. Kaipa, M. A. Omary, X. Y. Zhang, Y. Ren, X. Zhang//Int. J. HydrogenEnergy. -2013. – V. 38. – P. 8328−8341.

50. Wang, K. Nitrogen-Stimulated Superior Catalytic Activity of Niobium Oxide for Fast Full Hydrogenation of Magnesium at Ambient Temperature / K. Wang,; X. Zhang,; Z. Ren; X. Zhang; J. Hu; M. Gao; H. Pan; Y. Liu // Energy Storage Mater. – 2019. –V. 23. – p. 79−87.

51. Pukazhselvan D. Crystal structure, phasestoichiometry and chemical environment of $Mg_xNb_yO_{x+y}$ nanoparticles and their impact on hydrogen storage in MgH2 / D. Pukazhselvan, G. Otero-Irurueta, J. Pérez, B. Singh, I. Bdikin; M. K. Singh, D. P. Fagg// Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. –V. 41. –p. 11709−11715.

52. Ситников А. В. Получение нанокомпозитов металл-диэлектрик ионно-лучевым распылением / А. В. Ситников // Выездная секция Международного семинара по проблемам магнетизма в магнитных пленках, малых частицах и наноструктурных объектах. – 2003. – Астрахань. – с. 75-79.

53. Ситников А.В. Электрические и магнитнные свойства наногетерогенных систем металл-диэлектрик. / А. В. Ситников // Диссертация

на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Воронеж. – 2009. - 319 с.

54. Золотухин И. В. Нанокомпозиты металл-диэлектрик с аморфной структурой / И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней - Современные проблемы физики твердого тела и материаловедения: юбилейный сборник памяти В.С. Постникова. – Воронеж: ВГТУ. – 2005. – С. 44 – 54.

55. Белоногов Е. К. Ионно-лучевой метод получения гранулированных и многослойных структур ферромагнетик-диэлектрик для защиты от электромагнитного излучения / Е. К. Белоногов, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников // Proc. XII Int. Conf. on Spin-Electronics and Gyrovector Electrodynamic. Section of Int. Cinf. «Electromagnetic Fields and Materials». М.: МЭИ (ТУ). – 2003. – с. 447-458.

56. Калинин Ю. Е. Физические свойства нанокомпозитов металл-диэлектрик с аморфной структурой / Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – 2007. - № 10. – с. 9-21.

57. Alderton D. X-Ray Diffraction / D. Alderton // Encyclopedia of Geology. – 2021. –N. 2. – p.520-531

58. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ. / Л.М. Ковба, В. К. Трунов. – М.: Изд-воМГУ,1976. –231с.

59. Костюченко А. В. Методы анализа и контроля наноструктурированных материалов: методические указания / А. В. Костюченко. – Воронеж. – 2017. – 76 с.

60. Порай–Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. / М.А.Порай–Кошиц. - Т. 2. –М.: Изд-во МГУ, 1960. – 632 с.

61. Als-Nielsen J., Mc Morrow D. Elements of Modern X-ray Physics // New York: John Wiley & Sons, 2011. – 434 p.

62. Felcher G. P. Polarized neutron reflectometry: Recent developments and perspectives / Felcher G. P., TeVelthuis S. G. E, Rühm A., Donner W. // Physica B. -

201. - V.297. - P.87-93.

63. Ramírez G. Amorphous niobium oxide thin films / G. Ramírez // J. Non-Cryst. Solids. – 2010. – V. 356. – p. 2714–2721.

64. Maury H. Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers / H. Maury // Eur. Phys. J. B. – 2008. – V. 64. – P. 193–199.

65. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. / А. И. Гусев. - Екатеринбург: ИХТТУрОРАН, 1998. - 199 с.

66. Стогней О.В. Получение многослойных образцов Mg/NbO / О.В. Стогней, А.В.Ситников, А.Н.Смирнов, К.И.Семененко, В.В.Черниченко // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2016. Т. 12. № 6. С. 18 – 23.

67. Elements of Modern X-ray Physics / J. Als-Nielsen, D. McMorrow // New York: John Wiley & Sons. - 2011.

68. Avinash N. Biological and mechanical enhancement of zirconium dioxide for medical applications / N. Avinash, Balasubramanian Kandasubramanian // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 4040-4057.

69. Sponchia G. Orthorhombic phase stabilization and transformation phase process in zirconia tantalum-doped powders and spark plasma sintering systems / G. Sponchia, M. Boffelli, M. Back, W. Zhu, A. Domínguez-Rodríguez, G. Pezzotti, G. DePortu, P. Riello, A. Benedetti // Journal of the Europian ceramic society. – 2017. – V. 37. – P. 3393 – 3401.

70. Cumbrera F. L. Some crystallographic considerations on the novel ortho-rhombic ZrO_2 stabilized with Ta doping/ F. L. Cumbrera, G. Sponchia, A. Benedetti, P. Riello, J. M. Pérez-Mato, A. L. Ortiz // Ceramics International. - 2018. – V. 44. – P. 10362 – 10366.

71. Stognei O. V. Phase transformation in pure ZrO_2 / O. V. Stognei, A. N. Smirnov // AIP Conference Proceedings. – 2022. – V. 2466. - №. 03005.

72. C. Leon Correlated ion hopping in single-crystal yttria-stabilized zirco-nia / C. Leon, M. Lucia, J. Santamaria // Phys. Rev. – 1997. – V. 55. – p. 882.

73. Zavodinsky V. G. The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia / V. G. Zavodinsky // Phisics of the solid state. – 2004. – V. 46. – P. 453 – 457.

74. Терехов В. А. Особенности фозообразования и электронного строения в пленочных композитах $Al_{1-x}Si_x$ при магнетронном и ионно-лучевом напылении / В.А. Терехов, Д.С. Усольцева, О.В. Сербин, И.Е. Занин, Т.В. Куликова, Д.Н. Нестеров, К.А. Барков, А.В. Ситников, С.К. Лазарук, Э.П. Домашевская // Физика твердого тела. – 2018. – Т.60. – вып. 5. – с. 1005-1011.

75. Stognei, O., V Multilayer Mg/NbO thin film nanostructures / Stognei, O., V; Smirnov, A. N.; Sitnikov, A., V; Semenenko, K., I // Solid State Communications. - 2021. - V. 330. - P.114251.

76. Стогней О.В. Термическая стабильность многослойной структуры Mg/NbO / О.В. Стогней, А.В.Ситников, А.Н.Смирнов, // Вестник Воронежского государственного технического университета. - 2017. - Т. 13. № 6. - С. 144 – 150.

77. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Мир. – 1982. – 368с.

78. Abeles B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng, M.D. Coutts and Y. Arie // Advances in Physics. 1975. – Vol. 24. – P. 407-461.

79. Гриднев С. А. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С. А. Гриднев, Ю. Е. Калинин, А. В. Ситников, О. В. Стогней. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. - 2012. – 352 с.

80. Stognei O.V. Change of the electrical properties of granular CoFeB–SiO_n nanocomposites after heat treatment / O.V. Stognei, V.A. Slyusarev, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov, M.N. Kopitin // Microelectronic Engineering. – 2003. – V. 69. – p. 476–479.

81. Stognei O.V. Thermal stability of $(Mg/NbO)_{82}$ multilayer nanostructure / O. V. Stognei, A. N. Smirnov, A. V. Sitnikov, M. N. Volochaev // Available at

SSRN. – 2023. –12 p.

82. Semenenko K.I. Thermal stability, structure and phase composition of $Ni_x(NbO)_{100-x}$ composites, J Surface Investigation: X-Ray / K.I.Semenenko, M. A. Kashirin, O. V. Stognei, A. D. Al-Maliki // Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – Vol.10. – P. 1087-91. – 12 p.

83. Grebennikov A. Magnetic and Magnetotransport Properties of Fe-NbO System / A. Grebennikov, O. Stognei, K. Semenenko, T. Tregubova // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 233-234. – P. 579-582.

84. Волочаев М. Н. Особенности структуры, магнитных и электрических свойств наногранулированных пленок Co-ZrO_2 и Co-Al_2O_3, полученных методом планарной металлотермии / М. Н. Волочаев // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. - 2018. - Красноярск. - с. 117.

85. Smirnov A.N. Nanostructures multicouches Mg/NbO / A. N. Smirnov, K.I. Semenenko, O.V. Stognay, A.V. Sitnikov // Материалы IX Международной научно - практической конференции антропоцентрические науки: инновационный взгляд на образование и развитие личности. – 2019. - с. 515-516.

86. Стогней О. В. Структура и электрические свойства многослойных наноструктур $(Mg/ZrO2)_{52}$ / О. В. Стогней, А. Н. Смирнов, А. В. Ситников, М. Н. Волочаев // ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2023, том 87, № 9, с. 1348–1354.

87. Qiao K. Mg/ZrO_2 Metal matrix nanocomposites fabricated by friction stir processing: microstructure, mechfnicalpoprietes, and corrosion behavior // K. Qiao, T. Zhang, K. Wang, S. Yuan et all. // Front. Bioeng. Viotechnol. - 2021. - V. 9. - 605171.

88. Navazani M. Fabrication of Mg-ZrO_2 surface layer composites by friction stir processing / M. Navazani, K. Dehghani // Journal of Materials Processing Technology. - 2016. - V. 229. - p. 439-449.

89. Филатов М. С. Влияние структурно-морфологической организации

покрытий на основе ZrO_2 на теплопроводность и механические свойства // Дисс. канд. ф.-м.н. Воронеж: ВГТУ. - 2019. - 133 с.

90. Смирнов А. Н.Температурная стабильность многослойной структуры Mg/ZrO_2 / А.Н.Смирнов, О.В. Стогней // Альтернативная и интеллектуальная энергетика. Материалы II Международной научно- практической конференции. - 2020. - С. 239 - 240.

91. Зубарев Е. Н. Реакционная диффузия в наноразмерных слоистых системах металл/кремний / Е. Н. Зубарев // УФН. – 2011. – Т. 181. – С. 491 – 520.

92. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздалев //. - М.: КомКнига. 2006. - 592 с.

93. Захвалинский В. С. Прыжковая проводимость $La_{\{1-x\}}Sr_{\{x\}}Mn_{\{1-y\}}Fe_{\{y\}}O_{\{3\}}$ / В. С. Захвалинский, R. Laiho, A. V. Lashkul, К. Г. Лисунов, E. Lahderanta, Ю. С. Некрасова, П. А. Петренко // Научные ведомости БелГУ. – 2011. -№ 11. - с. 106.

94. Stognei O. V. Influence of the nickel layers thickness on the electrical properties of $(Ni/ZrO)_{45}$ multilayer nanostructures / O. V. Stognei, A. N. Smirnov, I. A. Nepochataya, V. A. Kirillova // AIP Conference Proceedings. – 2020. – Vol. 2313. – P. 030031.

95. Grebennikov A. Magnetic and Magnetotransport Properties of Fe-NbO System / A. Grebennikov, O. Stognei, K. Semenenko, T. Tregubova // Solid State Phenomena. – 2015. – V. 233-234. – P. 579-582.

96. Stognei O.V. Matrix-type effect on the magnetotransport properties of Ni–AlO and Ni–NbO composite systems / O.V. Stognei, A.J. Maliki, A.A. Grebennikov, K.I. Semenenko, E.O. Bulovatskaya, A.V. Sitnikov // Semiconductors. - 2016. – Vol.50. – Iss. 6. - P. 709-714.

97. Denisova E.A., Komogortsev S.V., Iskhakov R.S., et al. Magneticanisotropy in multilayer nanogranular films $(Co_{40}Fe_{40}B_{20})_{50}(SiO_2)_{50/\alpha}$-Si:H //Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017 – V. 440 –P. 221-224.

98. Letichevsky S. The Ni/ZrO_2 catalyst and the mathanation of CO and CO_2 // D. S. D. da Silva, S, Letichevsky, L. E. P. Borges, L. G. Appel // International Journal of Hydrogrn Energy. - 2012. - V. 37. - p. 8923-8928.

99. Boshkova N. Corrosion Efficiency of Zn-Ni/ZrO_2 and Zn-Co/ZrO_2 Bi-Layer Systems: Impact of Zn-Alloy Sublayer Thickness / Boshkova, N.; Stoyanova, D.; Stambolova, I.; Dimitrov, O.; Simeonova, S.; Avdeev, G.; Peshova, M.; Bachvarov, V.; Smrichkova, S.; Boshkov, N. // Coatings. - 2024. - V. 14.- p. 792.

100. Непочатая И.А. Влияние толщины слоев никеля на электрические и магниторезистивные свойства $(Ni/ZrO)_{45}$ многослойных наноструктур / Непочатая И.А., Смирнов А.Н., Стогней О.В. // МИКРОЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА: АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ.межвузовский сборник научных трудов. Воронеж. - 2021. - С. 99-103.

101. Stognei O.V. Matrix-type effect on the magnetotransport properties of Ni–AlO and Ni–NbO composite systems / O.V. Stognei, A.J. Maliki, A.A. Grebennikov, K.I. Semenenko, E.O. Bulovatskaya, A.V. Sitnikov // Semiconductors. - 2016. – Vol.50. – Iss. 6. - P. 709-714.

102. Gerber A. Magnetoresistance of granular ferromagnets / A. Gerber, A. Milner, B. Groisman // Phys. Rev. B. – 1997. – Vol. 55. –P.6446.

103. Grebennikov A. Anisotropic Magnetoresistance And Weak Localization In Granular System Ni-MgO / A. Grebennikov, O. Stognei // Solid State Phenomena. – 2015. – Vol. 233-234. – P. 501-504.

104. Cadi-Essadek A. Density functional theory study of Ni clusters supported on the ZrO_2(111) Surface / A. Cadi-Essadek, A. Roldan, N. H. de Leeuw // Fuel Cells 17. – 2017. – V. 2. – P. 125-131.

105. Гребенников А. А. Электрические, магнитные и магнитотранспортные свойства гранулированных нанокомпозитов $Ni_x(MgO)_{100-x}$ и $Fe_x(MgO)_{100-x}$ / А. А. Гребенников // Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – Воронеж. – 20011. - 119 с.

106. Rizal C. S. Study of magnetic anisotropy and magnetoresistance effects

in ferromagnetic Co/Au multilayer films prepared by oblique incidence evaporation method / C. S. Rizal // Jurnal of Magnetism and Magnetic Materials. - 2007. – V. 310. – P. 646-648.

107. Park B. G. Tunneling anisotropic magnetoresistance in multilayer-(Co/Pt)/AlO_x/Pt structures / B. G. Park, J. Wunderlich, D. A. Williams, S. J. Joo, K.Y. Jung, K. H. Shin, K. Olejnik, A. B. Shick, and T. Jungwirth // Phys. Rev. Lett. – 2008. – V. 100. – P. 087204.

108. Еремеев С. В. Влияние кислородных вакансий на адгезию на границах раздела Nb/Al_2O_3 и Ni/ZrO_2 / С. В. Еремеев, Л. Ю. Немирович-Данченко, С. В. Культова // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – В. 3. – с. 523 – 532.

109. Аронзон Б.А. Проводимость, магнитосопротивление и эффект Холла в гранулированных пленках Fe/SiO_2 / Аронзон Б.А., Варфоломеев А.Е., Ковалев Д.Ю. // ФТТ. – 1999. - Т.41. - В.6. - С.944-950.

110. Jae-Geun H. Annealing effect of tunneler type GMR in Co-Al-O granular thin films / H. Jae-Geun, S. Mitani, K. Takanashi // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. - 1999. -V.198-199. - P.21-23.

111. Honda S. Tunneling magnetoresistance in ultrathin Co-SiO_2 granular films / Honda S., Yamamoto Y. //Journal of Applied Physics. – 2003. - V.93.- P.7936-7938.

112. Головин Ю. И. Керамические материалы на основе диоксида циркония / А.О. Жигачев, Ю.И. Головин, А.В. Умрихин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин, В.В. Родаев, Т.А. Дьячек // Техносфера. – 2018. – 358 с.