

08

# Нанокристаллический диоксид циркония для функциональных применений, полученный осаждением из плазмы дугового разряда низкого давления

© Л.Ю. Федоров<sup>1,2</sup>, И.В. Карпов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: 1401-87@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Рассмотрен управляемый вакуумно-дуговой синтез наночастиц и нанокристаллических слоев на основе диоксида циркония  $ZrO_2$ , позволяющий регулировать процентное соотношение моноклинной и тетрагональной фаз. Образование тетрагональной фазы связано с формированием большого количества кислородных вакансий, образующихся за счёт высокоскоростной закалки наночастиц. Образцы были охарактеризованы при помощи рентгенофазового анализа. Электрические свойства образцов исследованы методом импедансной спектроскопии и измерением вольт-амперных характеристик. Установлена зависимость диэлектрической проницаемости и проводимости в режиме постоянного тока от фазового состава. Существование фаз *m*- и *t*- $ZrO_2$  обеспечивают дефицит кислорода в объеме образца. Это способствует формированию двух обратимых состояний сопротивления — эффект резистивного переключения.

**Ключевые слова:** вакуумная дуга, оксид циркония, мемристор, кислородные вакансии.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59586.6393PA

## 1. Введение

Диоксид циркония рассматривается для применения в устройствах энергонезависимой памяти (мемристорах), а также, в качестве подзатворного диэлектрика транзисторов на металлоксидных полупроводниках [1,2]. Он обладает хорошей технологической совместимостью с кремнием. При формировании оксида циркония в виде тонких пленок или наночастиц отмечалось большое количество кислородных вакансий [3]. Это определяет его высокую диэлектрическую проницаемость, проводимость *p*-типа с шириной запрещенной зоны 5–7 eV, а также возможность формирования в структуре оксида проводящих каналов (филаментов), обеспечивающих возможность резистивного переключения в диэлектрике [4,5]. Для потенциального включения диоксида циркония в полупроводниковые устройства представляется важным подробное рассмотрение механизмов влияния условий получения на индуцированные при этом изменения электронной структуры.

## 2. Методика эксперимента

Синтез наночастиц и покрытий на основе  $ZrO_2$  проводился в плазмохимическом реакторе, подробно описанном в [6–8]. Реактор предварительно вакуумировали до базового давления  $10^{-3}$  Па. Образцы были получены при давлении 30 и 130 Па в вакуумной камере с плазмообразующим газом аргоном. Кислород подавался в

реактор на уровне 20 объемн.% от подачи аргона таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела.

Образцы представляли собой слоистую структуру металл–диэлектрик–металл. В качестве подложки выступали стандартные пластинки *p*-Si (001) покрытые слоем диоксида кремния  $SiO_2$  (толщина  $\sim 500$  nm). Нижний электрод — слой Pt (50 nm) и верхний электрод — слой Au (50 nm) формировались методом магнетронного распыления. Диэлектрический слой — поликристаллическая пленка диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) формировалась вакуумно-дуговым распылением и контролировалась временем нахождения подложек под действием плазменного облака. Толщина слоя  $ZrO_2$  составляла  $\sim 100$  nm.

Данные порошковой дифракции были получены при комнатной температуре с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance с линейным детектором, использовалось излучение  $Cu-K\alpha$  ( $\lambda = 0.1540$  nm). Размер шага  $2\theta$  составлял  $0.01^\circ$ , время счета — 0.2 s на шаг. При анализе экспериментальных рентгенограмм для определения кристаллической структуры использовались данные PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Диэлектрические характеристики образцов определялись из импедансных измерений, выполненных с помощью анализаторов импеданса Elins 1500 и Agilent E5061B. Электрофизические исследования проводились по схеме плоского конденсатора на образцах, нанесенных на кремниевую пластину с проводящим слоем.

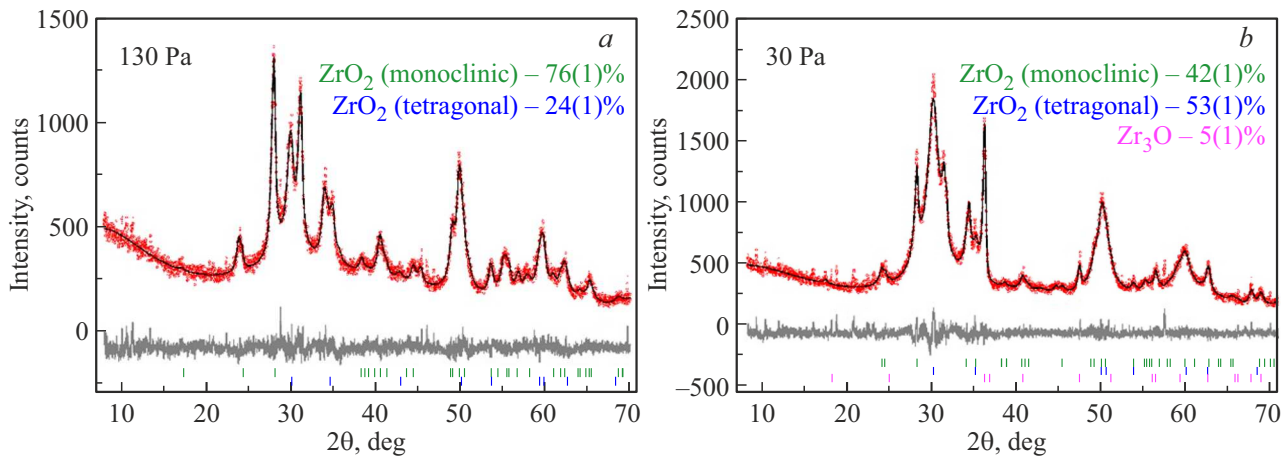


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц  $ZrO_2$ , полученных при давлении газовой смеси 130 Па (a) и 30 Па (b).

Основные параметры кристаллической структуры исследованных образцов

Давление при синтезе, Па	Фаза	Содержание, %	Группа симметрии	Параметры ячейки: $a, b, c, \text{Å}; \beta, \text{deg};$ объем $V, \text{Å}^3$	$R$ -факторы $R_{wp}, R_p, \chi^2$
130	$ZrO_2$	76(1)	$P2_1/c$	$b = 5.215 (3),$ $c = 5.327 (3),$ $\beta = 98.90 (1)$ $V = 142.1 (2)$	6.60, 5.26, 1.26
	$ZrO_2$	24(1)	$P4_2/nmc$	$a = 3.616 (3),$ $c = 5.173 (4),$ $V = 67.6 (1)$	
30	$ZrO_2$	42(1)	$P2_1/c$	$a = 5.153 (5),$ $b = 5.198 (5),$ $c = 5.325 (5),$ $\beta = 99.08 (2)$ $V = 140.8 (2)$	6.32, 5.00, 1.26
	$ZrO_2$	53(1)	$P4_2/nmc$	$a = 3.597 (3),$ $c = 5.193 (4),$ $V = 67.2 (1)$	
	$Zr_3O$	5(1)	$P6_322$	$a = 5.633 (5),$ $c = 5.5211 (4),$ $V = 143.2 (3)$	

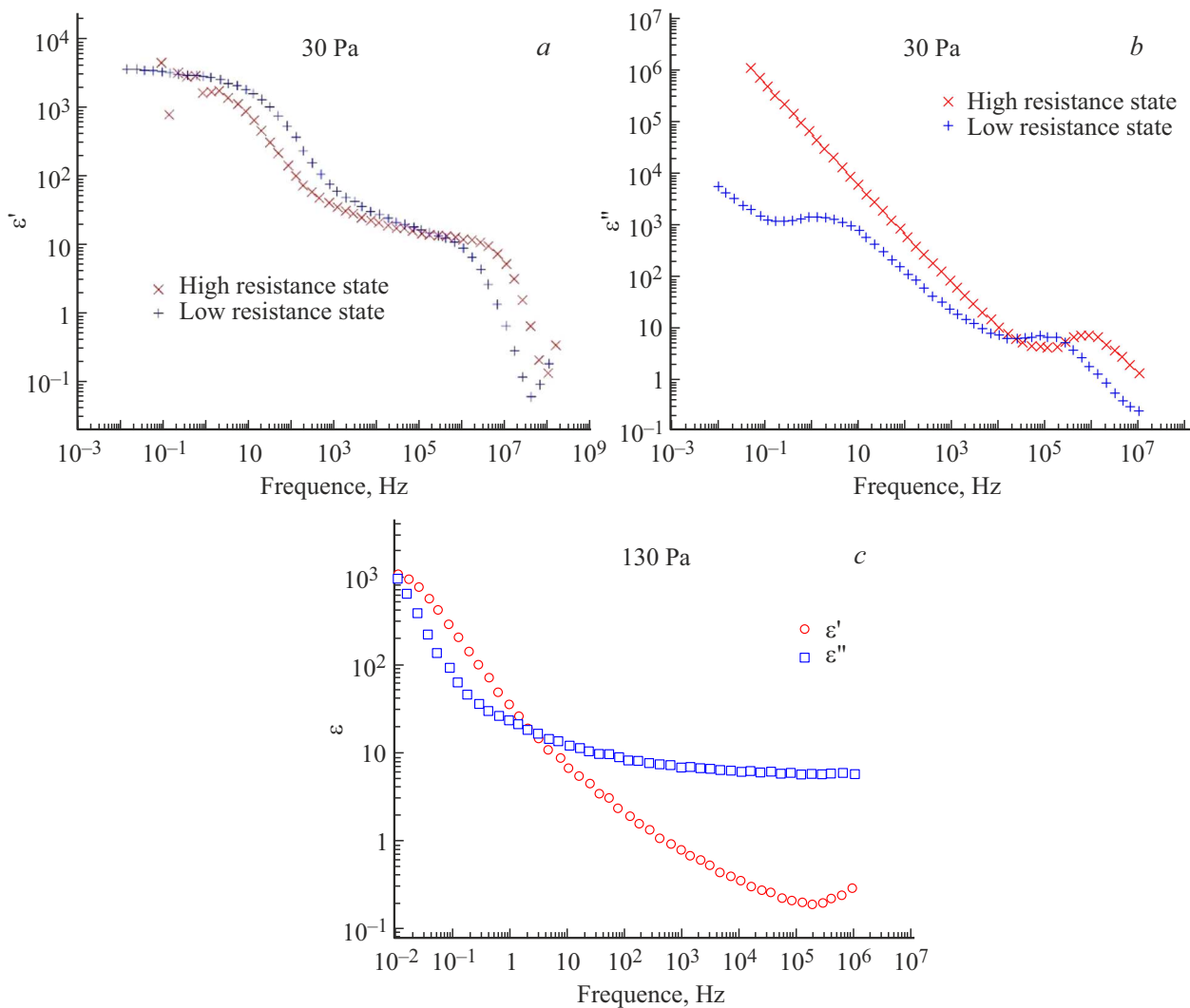
Аналогичная пластина выступала в роли верхнего электрода. Подключение прибора осуществлялось в двухконтактной конфигурации. Действительная ( $\epsilon'$ ) и мнимая ( $\epsilon''$ ) компоненты комплексной диэлектрической проницаемости рассчитывались по формулам:  $\epsilon' = Cd/(S\epsilon_0)$ ,  $\epsilon'' = \epsilon' \tan \varphi$ , где  $C$  — емкость,  $d$  — толщина образца, оцененная в 100 nm (расстояние между обкладками плоского конденсатора),  $S$  — площадь поперечного сечения, а  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума ( $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ ).

Электрические измерения постоянного тока были выполнены с помощью прецизионного источника-измерителя Keithley 2400 в диапазоне 0–9 V. Электроформовку проводили при 13–15 V с контролем тока, протекающего через образец.

### 3. Результаты и обсуждение

Дифрактограммы образцов  $ZrO_2$  показаны на рис. 1. Наблюдаемые рефлексы, связаны только с моноклинной и тетрагональной фазами  $ZrO_2$  и  $Zr_3O$ . Полученные данные были обработаны по методу Ритвельда с использованием TOPAS 4.2 [9] и представлены в таблице.

Уточнение Ритвельда использовалось для точного определения размера кристаллитов образца. Инструментальное уширение пика оценивалось с использованием Si-стандарта и впоследствии учитывалось в процессе оценки размера кристаллитов. В образце, полученном при давлении 30 Па, моноклинная фаза  $ZrO_2$  имеет средние размеры области когерентного рассеяния (ОКР)



**Рис. 2.** Действительная (a) и мнимая (b) компоненты диэлектрической проницаемости образца, полученного при давлении 30 Па, и образца, полученного при давлении 130 Па (c).

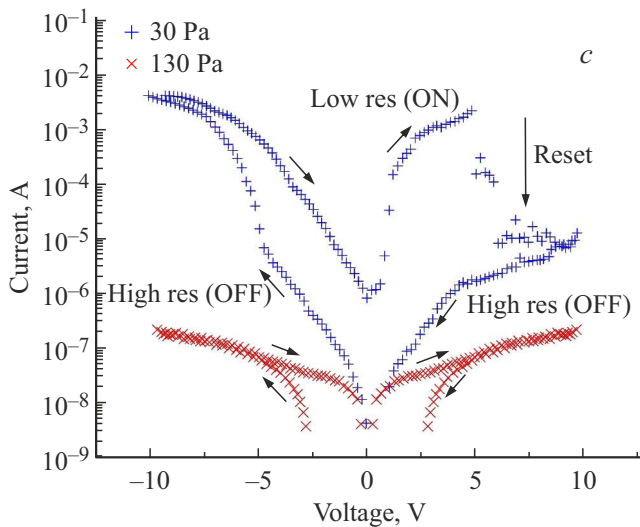
13.1(2) nm, тетрагональная фаза  $ZrO_2$  имеет средние размеры ОКР 5.4(1) nm, а в образце, полученном при 130 Па, — 19.0(6) nm и 8.2(2) nm соответственно.

На частотных зависимостях диэлектрической проницаемости  $ZrO_2$  (рис. 2) обнаружены следующие особенности. Действительная часть  $\epsilon'(\omega)$  диэлектрической проницаемости образца, полученного при давлении 30 Па, на низких частотах приближается к  $\sim 4 \cdot 10^4$ . Мнимая компонента демонстрирует степенное поведение ниже  $10^5$  Hz. Также наблюдается релаксационный пик на частоте  $\sim 10$  Hz. При этом наблюдается эффект переключения из состояния высокого сопротивления в состояние низкого сопротивления. В комплексной диэлектрической проницаемости можно выделить вклад диэлектрической проницаемости при постоянном токе  $\epsilon'' \propto \omega^{-1}$  и релаксационный пик. Образцы могут иметь отрицательное сопротивление, контролируемое напряжением. Для образца, полученного при давлении 130 Па, наблюдается снижение диэлектрической про-

ницаемости  $\epsilon''$ . Также заметно небольшое смещение релаксационного пика в направлении низких частот. Эффект резистивного переключения в этом образце не наблюдается.

На рис. 3 представлены ВАХ образцов, полученных при 30 и 130 Па. Как видно из рисунка, в образце, полученном при давлении 30 Па, проявляется эффект переключения из низкоомного включенного состояния (low resistance state) в высокоомное выключенное (high resistance state) при напряжении около +5 В. В то время как для образца, полученного при давлении 130 Па, эффект переключения отсутствует в области чувствительности прибора.

Данное явление объясняется стехиометрическим составом синтезированных покрытий из наночастиц  $ZrO_2$  и позволяет предположить, что процесс транспорта заряда в них связан с локализованными состояниями в запрещенной зоне [10]. Наиболее развитой в настоящее время моделью, описывающей эффект резистивного переключе-



**Рис. 3.** Вольт-амперные характеристики образцов, полученных при давлении 30 и 130 Па.

чения в диэлектрических пленках, является нитевидная модель на основе кислородных вакансий [11]. Измерения ВАХ подтверждают, что доминирующим механизмом транспорта является прыжковая проводимость. Установлено, что с ростом содержания кислороддефицитной фазы, растет проводимость постоянного тока и снижается частота релаксационного пика, который может быть обусловлен различными процессами захвата и высвобождения заряда. В одном случае носители заряда могут быть возбуждены с уровня Ферми в зону проводимости с более высокой энергией. Затем они снова захватываются ловушками на уровне Ферми. Более выгодным для носителей заряда оказываются прыжки между локализованными состояниями в зоне проводимости (вследствие их большей плотности здесь), чем между ловушками на уровне Ферми.

Также может возникать ситуация, когда максимум плотности локализованных состояний располагается ниже уровня Ферми. Тогда проводимость постоянного тока обусловлена прыжками на уровне Ферми, а пик релаксации возникает за счет эмиссии носителей на уровень Ферми и последующего повторного захвата.

При измерении ВАХ образцов, содержащих кислороддефицитную фазу, отмечается переключающее поведение: они могут находиться во включенном состоянии с высокой проводимостью и в выключенном — с низкой. У стехиометричных образцов такое поведение не наблюдается. Рост кислороддефицитной фазы в образцах может также приводить к повышенному содержанию гидроксильных групп в наночастицах. Это увеличивает количество электронов, вносящих вклад в проводимость. Вследствие смещения уровня Ферми в сторону больших энергий уменьшается вероятность захвата и высвобождения заряда и снижается частота, при которой наблюдается релаксационный пик. Стехиометричные образцы

содержат меньшее количество кислородных вакансий. Проводимость таких образцов ниже, ввиду меньшей плотности локализованных состояний в зоне проводимости. Следует отметить, что стехиометрия по кислороду приводит к меньшему числу локализованных состояний в запрещенной зоне.

#### 4. Заключение

Синтезированы образцы наночастиц и покрытий на основе  $ZrO_2$  с различным фазовым составом и стехиометрией. Образец, имеющий большое содержание тетрагональной фазы, демонстрирует эффект переключения из состояния высокого сопротивления в состояние низкого сопротивления. В то время как в образце, содержащем в основном моноклинную фазу, данный эффект не наблюдается. Данное явление объясняется наличием или отсутствием кислородных вакансий. В образце с кислороддефицитной фазой наблюдается рост проводимости в режиме постоянного тока, который может быть обусловлен различными процессами захвата и высвобождения заряда. Также может наблюдаться туннелирование вдоль пути протекания тока или прыжки с участием фононов между локализованными состояниями в запрещенной зоне. В стехиометричных образцах за счет низкого содержания кислородных вакансий проводимость значительно ниже.

#### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00374, <https://rscf.ru/project/24-29-00374/>

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, А.И. Белов, А.П. Касаткин, А.Н. Михайлов. Письма в ЖТФ **40**, 3, 12 (2014).
- [2] A.V. Emelyanov, K.E. Nikiruy, V.A. Demin, V.V. Rylkov, A.I. Belov, D.S. Korolev, E.G. Gryaznov, D.A. Pavlov, O.N. Gorshkov, A.N. Mikhaylov, P. Dimitrakis. *Microelectron. Eng.* **215**, 110988 (2019).
- [3] S. Shukla, S. Seal. *Int. Mater. Rev.* **50**, 45 (2005). DOI: 10.1179/174328005X14267.
- [4] S. Kumar, A.K. Ojha. *J. Alloys Compd.* **644**, 654 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.04.183.
- [5] C.H. Lai, H.W. Chen, C.Y. Liu. *Materials* **9**, 551 (2016). DOI: 10.3390/ma9070551.
- [6] А.В. Ушаков, И.В. Карпов, Л.Ю. Федоров, Е.А. Гончарова, М.В. Брунгардт, В.Г. Демин. *ЖТФ* **91**, 1984 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51764.157-21.
- [7] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lepeshev, S.M. Zharkov. *Vacuum* **128**, 123 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.03.025.

- [8] A.V. Ushakov, I.V. Karpov, A.A. Lipeshev, M.I. Petrov. *Vacuum* **133**, 25 (2016). DOI: 10.1016/j.vacuum.2016.08.007.
- [9] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
- [10] E.W. Lim, R. Ismail. *Electronics* **4**, 586 (2015). DOI: 10.3390/electronics4030586.
- [11] M.J. Rozenberg, M.J. Sánchez, R. Weht, C. Acha, F. Gomez-Marlasca, P. Levy. *Phys. Rev. B* **81**, 115101 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.115101.

*Редактор Е.Ю. Флегонтова*