

УДК 537.5

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ НАНОПЛЕНОК ВОЛЬФРАМА С РАЗЛИЧНЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ

© 2024 г. А. В. Проказников^{а, *}, Р. В. Селюков^а, В. А. Папорков^б

^аФизико-технологический институт им. К.А. Валиева РАН, Ярославский филиал,
НИИ «Курчатовский институт», Ярославль, 150067 Россия

^бЯрославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, 150003 Россия

*e-mail: prokaznikov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 16.06.2024 г.

Принята к публикации 16.06.2024 г.

Исследованы электрофизические свойства тонких пленок W, осажденных методом магнетронного распыления, в зависимости от их толщины, материала подложки, фазового состава и структуры. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о поликристаллическом состоянии пленок, наличии двух фаз W, а также об изотропии магнитооптических свойств тонких пленок Co, осажденных на W. Экспериментально и теоретически исследована зависимость удельного сопротивления от толщины пленок W и материала подложки, которая свидетельствует о доминирующем вкладе процессов транспорта носителей заряда через границы кристаллитов.

Ключевые слова: магнетронное распыление, тонкие пленки, кобальт, хром, молибден, вольфрам, магнитооптический эффект Керра, удельное сопротивление, рентгеновская дифракция.

DOI: 10.31857/S1028096024110024, EDN: REVYFM

ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание в настоящее время уделяется созданию многослойных пленочных структур, обладающих необходимыми свойствами в различных областях: оптических, магнитных, электрофизических, сенсорных. Для таких систем характерно возникновение на границах раздела взаимодействия Дзялошинского–Мория, связанного с нарушением инверсионной симметрии. Структуры, состоящие из трех слоев металлов, включая ферромагнитные, привлекают внимание ввиду обнаруженной корреляции между интенсивностью взаимодействия Дзялошинского–Мория и работой выхода для неферромагнитного металла в трехслойных структурах [1], что позволяет на стадии проектирования структуры найти необходимое сочетание материалов с требуемыми свойствами. Взаимодействие Дзялошинского–Мория, обусловленное соответствующей границей раздела, обеспечивает существование устойчивых локализованных магнитных конфигураций [2, 3].

Многослойные системы с такими металлами, как Cr, Mo, W, интересны тем, что, во-первых, позволяют сформировать магнитные структуры на основе Co с осью анизотропии в плоскости пленки Co [4]. Во-вторых, в этих материалах наблюдаются волны зарядовой и спиновой плотности [5]. В-третьих, различные фазы W обладают разными физическими свойствами и применяются для детектирования темной материи, нейтрино, фотонов в чувствительных болометрах [6]. Фаза α -W, имеющая объемно-центрированную кубическую (ОЦК) решетку, характеризуется температурой перехода в сверхпроводящую фазу порядка 0.015 K [7], тогда как фаза β -W с кубической решеткой типа A15 обладает сверхпроводимостью при температурах ниже 3–4 K [7], что находит применение при создании чувствительных болометров [8]. Использование пленок W позволило впервые зарегистрировать на большом адронном коллайдере нейтрино в столкновительных реакциях протонов, которые до настоящего времени регистрировали исключительно

в астрофизических событиях [9]. Преимущества использования пленок W в качестве компонентов детектора нейтрино подробно описаны в [10]. Кроме того, ядра W являются важным компонентом получения τ -лептонов и τ -нейтрино [11], что свидетельствует о важности этого элемента в изучении фундаментальных свойств материи. Уникальными свойствами обладают также соединения W, в частности, WO_3 , на основе которого был сконструирован сенсор водорода [12].

В системе Co–W обнаружена значительная перпендикулярная составляющая магнитной анизотропии [13], необходимая для создания плотной магнитной памяти. Кроме того, предсказано, что взаимодействие Дзялошинского–Мория снимает вырождение для дисперсии спиновых волн в системе Fe/W(110) и обуславливает асимметрию дисперсионного соотношения для спиновых волн [14]. В [15] экспериментально обнаружено влияние взаимодействия Дзялошинского–Мория на дисперсию спиновых волн в системе Fe/W(110), а также снятие вырождения и асимметрия дисперсионного соотношения для спиновых волн.

В силу многих уникальных свойств структур на основе тонких пленок W в настоящей работе проведено комплексное исследование подобных систем — их электрофизических, магнитооптических свойств, структуры, фазового состава в зависимости от толщины пленок, типа подложки, температуры осаждения. Обнаруженные закономерности свидетельствуют о поликристаллическом состоянии пленок металлов группы хрома и отсутствии анизотропии магнитооптических характеристик тонких пленок Co, осажденных на W, по сравнению с системами Co/Cr и Co/Mo [16]. Экспериментальные и теоретические исследования приводят к выводу, что удельное сопротивление пленок W уменьшается с ростом их толщины, основной вклад дают процессы рассеяния носителей заряда на границах зерен. Важным моментом настоящего исследования является возможность технологического приготовления пленок W с необходимыми физическими свойствами, что может быть использовано в вышеуказанных областях науки и техники.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Пленки металлов осаждали методом магнетронного распыления на установке SCR-651 Tetra (Alcatel). Для распыления мишени W чистотой 99.95% использовали Ag чистотой 99.995%, рабочее давление Ag составляло 0.2 Па. Остаточное давление 5×10^{-5} Па, высокочастотная мощность на мишени 300 Вт. Пленки осаждали на пла-

стины c-Si(100), покрытые термическим SiO_2 , а также стеклянные подложки (ISO 8037/1) при температуре 300 К с плавающим потенциалом на подложке. Толщину термического SiO_2 измеряли интерференционным методом на микро-спектрофотометре MPV SP Leitz, она оставляла 1 мкм.

Съемку дифрактограмм в режиме θ – 2θ проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием излучения CuK_α при напряжении на трубке 30 кВ и анодном токе 30 мА. Монохроматизацию излучения трубки обеспечивал графитовый кристалл-монохроматор на первичном пучке. Изображения поверхности пленок получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Supra-40 (Carl Zeiss). Измерения удельного сопротивления ρ пленок W проводили четырехзондовым методом.

В работе изучали магнитооптические петли гистерезиса магнитооптического экваториального эффекта Керра. Исследования проводили при комнатной температуре согласно методике, детально изложенной в [17]. Образец помещали между полюсами электромагнита, создающего магнитное поле частотой 30 Гц с амплитудой до 1000 Э, достаточной для магнитного насыщения образца [17]. Поляризованный в плоскости падения (p -волна) лазерный пучок света диаметром 1 мм падал на поверхность пленки под разными углами в стандартной конфигурации для измерений магнитооптического экваториального эффекта Керра, направление магнитного поля было перпендикулярно плоскости падения. Измеряли величину

$$\delta = \Delta I / I(0), \quad (1)$$

где $\Delta I = I(H) - I(0)$. Здесь $I(H)$ — интенсивность света, отраженного от намагниченной поверхности, а $I(0)$ — интенсивность света, отраженного от ненамагниченной поверхности, H — напряженность магнитного поля. Значение ΔI пропорционально переменной составляющей тока фотоприемника, $I(0)$ пропорционально постоянной составляющей тока. Зависимость δ от напряженности магнитного поля $\delta(H)$ представляла собой магнитооптическую петлю гистерезиса. Длина волны излучения лазера составляла $\lambda = 633$ нм, исследования проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1, 2 представлены дифрактограммы пленок W, осажденных на различные подложки.

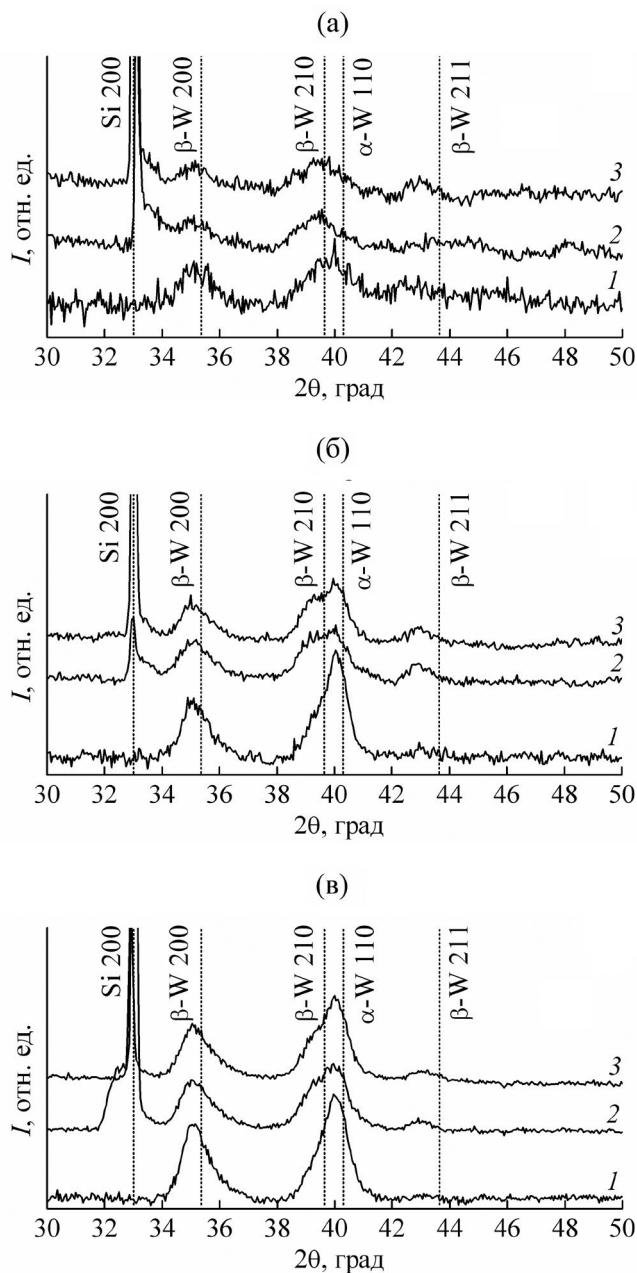


Рис. 1. Дифрактограммы образцов с пленками W толщиной 10 (а), 20 (б), 30 нм (в), осажденными на стекло (1), Si (2), SiO₂/Si (3).

Дифрактограммы образцов с пленками W на стекле представлены после вычитания сигнала аморфной подложки в виде широкого гало. Для пленок W всех трех толщин наблюдаются пики β-W 200, 210 и 211 при $2\theta \sim 35^\circ$, 39.5° и 43° соответственно. Для толщин 20 и 30 нм наблюдается также пик 110 α-W при $2\theta \sim 40.3^\circ$, который полностью не разрешается с пиком 210 β-W. В случае пленки толщиной 10 нм на всех подложках пик α-W 110 слишком слабый, чтобы выделить его на фоне пи-

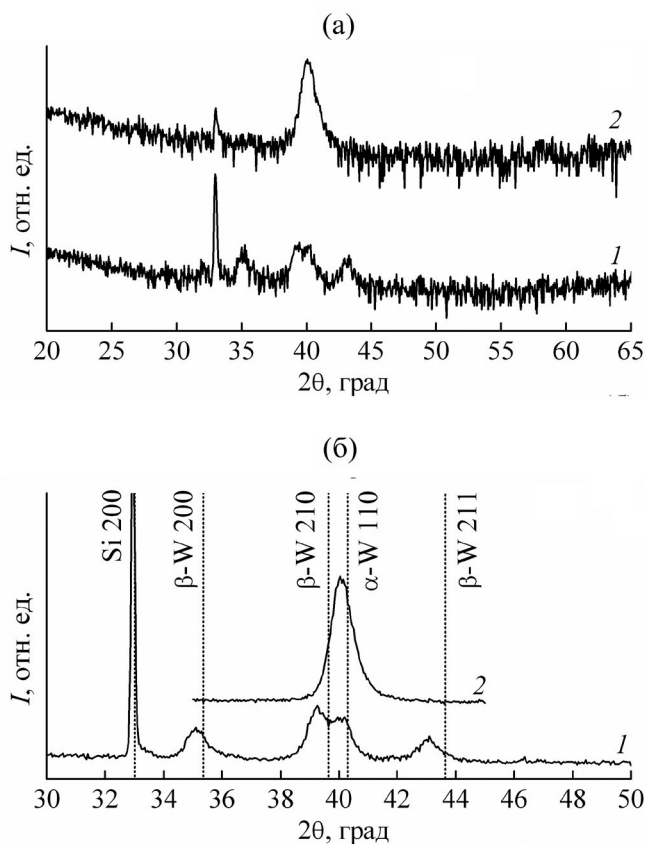


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с пленками W толщиной 30 нм, осажденными на SiO₂/Si при 573 (1) и 773 К (2). Скорость измерения 1 (а) и 0.125 град/мин (б).

ка β-W 210, в случае пленки толщиной 20 нм на Si и SiO₂ пик 110 несколько сильнее пика 210. С ростом толщины пленки интенсивность пика α-W 110 относительно интенсивности пика β-W 210 увеличивается. Указанные изменения дифрактограмм могут свидетельствовать об увеличении доли α-фазы в пленках W с ростом их толщины. Средний размер областей когерентного рассеяния для пленок W был оценен по формуле Шеррера и составил 6–9 нм. На рис. 2 представлены дифрактограммы пленок W толщиной 30 нм, осажденных на окисленный Si при температурах 573 и 773 К. Видно, что при температуре осаждения 773 К формируется пленка W, состоящая только из α-фазы.

На рис. 3 и 4 представлены РЭМ-изображения пленок W различной толщины, нанесенных на поверхности Si и SiO₂/Si. Рис. 3 наглядно демонстрирует, что по мере увеличения толщины пленки W увеличивается площадь более светлых островковых областей. Сопоставление данного результата с результатами рентгенофазового ана-

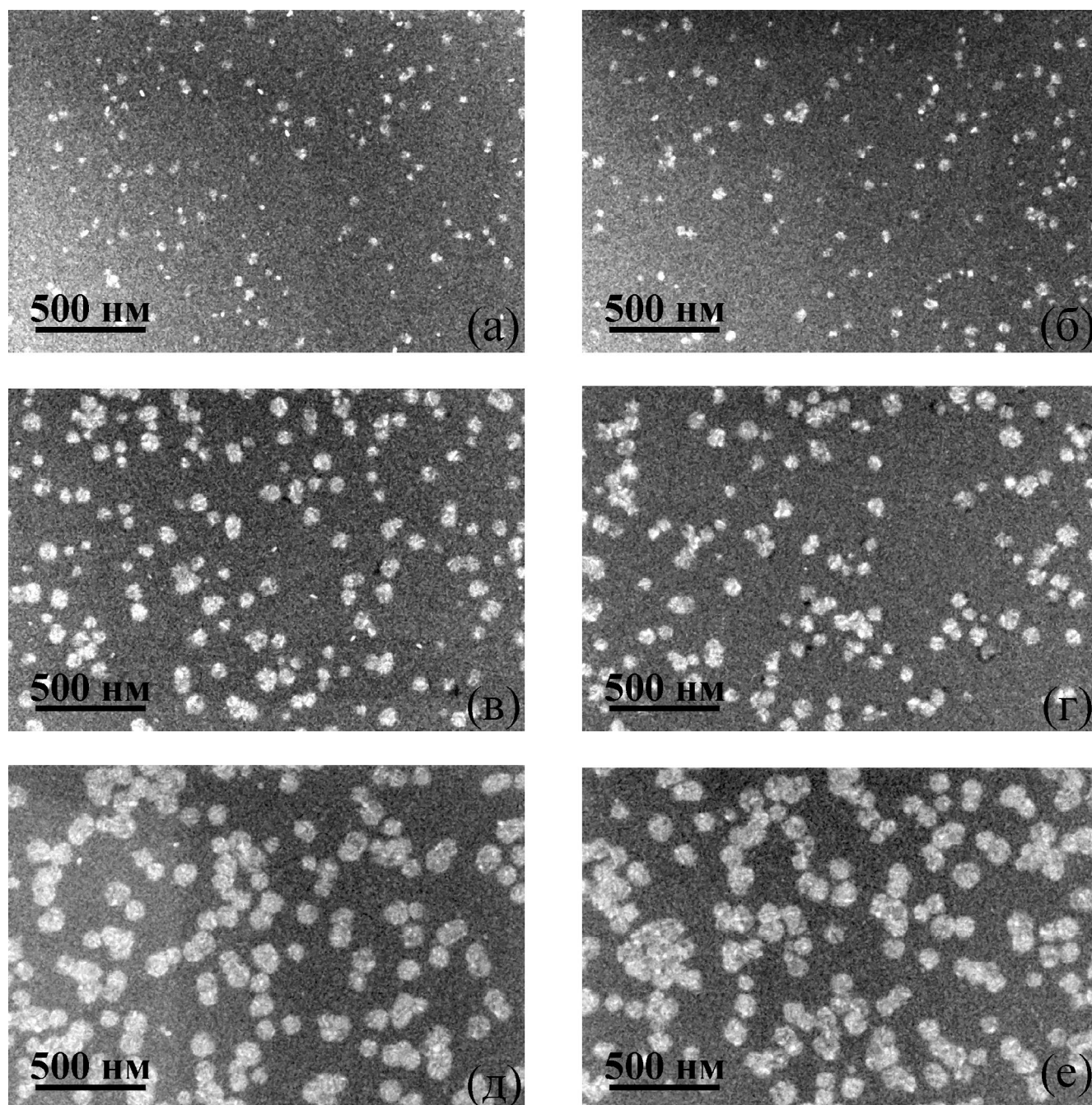


Рис. 3. РЭМ-изображения пленок W толщиной 10 (а, б), 20 (в, г), 30 нм (д, е), осажденных на Si (а, в, д) и на SiO_2/Si (б, г, е).

лиза позволяет заключить, что светлые области на рис. 3 соответствуют α -фазе W, темные области — β -фазе W.

Объемные доли каждой фазы можно оценить с помощью РЭМ-изображений в предположении, что включения α -W имеют столбчатую структуру с высотой, равной толщине пленки. Таким образом, можно оценить объемную долю α -W как относительную площадь поверхности, занимаемую ее включениями. С помощью программы

Gwyddion был устранен наблюдаемый градиент тона на РЭМ-изображениях, после чего медианным фильтром был уменьшен шум, затем выполнена сегментация РЭМ-изображений по уровню яркости. Была рассчитана относительная площадь выделенных сегментацией светлых участков, результаты приведены в табл. 1. Достоверность сегментации проверяли визуально. Из таблицы видно, что доли α -W для подложек Si и SiO_2/Si различаются незначительно.

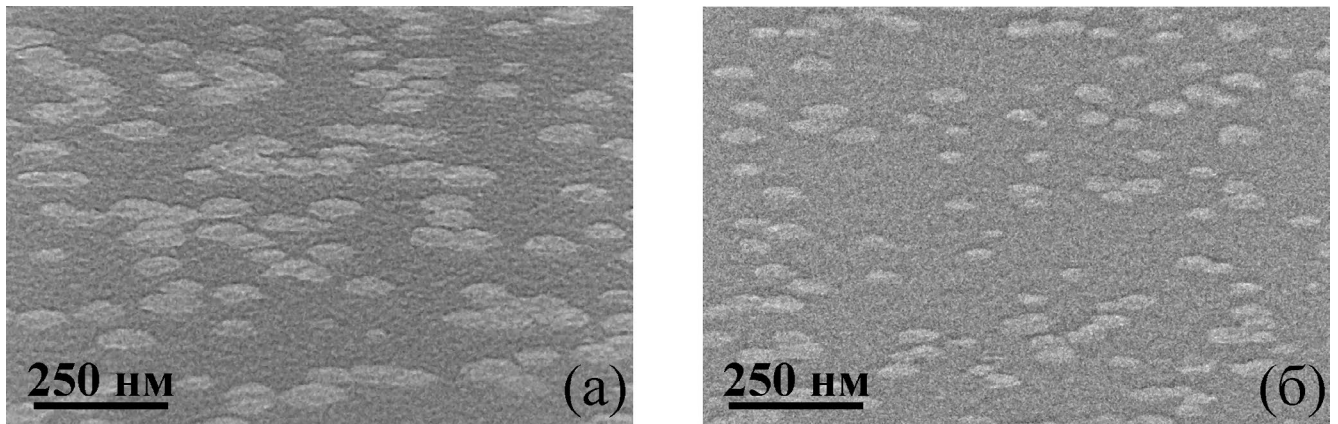


Рис. 4. РЭМ-изображения пленки W толщиной 20 нм на SiO_2/Si (а) и W толщиной 30 нм на Si (б), полученные при угле падения электронного пучка 70° .

Таблица 1. Объемные доли фазы α -W в пленках W, осажденных на SiO_2/Si и Si

Толщина пленки, нм	10	20	30
Доля (SiO_2/Si), %	5	17	32
Доля (Si), %	4	15	31

На рис. 4 представлены РЭМ-изображения пленок W толщиной 20 нм, осажденной на SiO_2/Si , и толщиной 30 нм, осажденной на Si, полученные при угле падения электронного пучка 70° . Видно, что включения α -W имеют вид лакун в матрице β -W.

Для магнитооптических измерений на пленки W, осажденные на SiO_2/Si , при 300 К методом магнетронного распыления осаждали пленки Co толщиной 6 нм. Результаты измерений приведены на рис. 5, из которого следует, что имеет место магнитная изотропия в исследуемых системах. Отметим, что на рис. 5 приведены результаты магнитооптических измерений только для пленок с различной толщиной слоев W и структур Co/W/ SiO_2/Si по той причине, что петли гистерезиса магнитооптического экваториального эффекта Керра практически мало различаются при различных толщинах пленок W и разных типах подложек, а также слабо зависят от ориентации магнитного поля в конфигурации эффекта.

Отметим, что магнитооптические свойства тонких пленок Co, нанесенных на слои Cr и Mo нанометровой толщины, демонстрируют одноосную анизотропию магнитных свойств [16]. Пленки Co, нанесенные на структурированную поверхность с неоднородностями разных масштабов по сравнению с длиной волны падающего

излучения, проявляют различные магнитооптические свойства (например, [18, 19]).

Результаты измерений удельного сопротивления ρ пленок W, осажденных при 300 К, приведены на рис. 6 и в табл. 2. Пленки W толщиной 30 нм, осажденные при температурах 573 и 773 К, имеют удельное сопротивление $\rho = 133 \times 10^{-8}$ и 29×10^{-8} Ом·м соответственно.

Как показывают результаты измерений, влияние толщины пленки W и ее фазового состава сказываются наиболее существенно на транспортных свойствах носителей заряда (рис. 6) по сравнению с магнитооптическими характеристиками (рис. 5). Магнитооптические характеристики пленок Co толщиной 6 нм, нанесенных на пленки W, оказываются изотропными и практически не зависят от толщины пленок W и соотношения фаз W в пленке (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные характеристики металлов (проводимость, теплопроводность, магнитные свойства) обусловлены строением поверхностей Ферми. Представленная в научной литературе форма поверхности Ферми для α -фазы W, Mo и Cr имеет одинаковую, достаточно сложную структуру [20]. При магнетронном осаждении пленки металлов поликристаллические, кроме того, могут содержать различные фазы нанесенного вещества, что также влияет на указанные физические свойства.

Как показывает настоящее исследование, пленки W состоят из различных фаз. Кристаллическая ОЦК-решетка α -фазы W имеет постоянную $a = 0.3159$ нм [20], число формульных единиц (в простых веществах число атомов, приходящих на элементарную ячейку) составляет $Z = 2$ [21]. Фаза β -W имеет элементарную ячейку типа A15

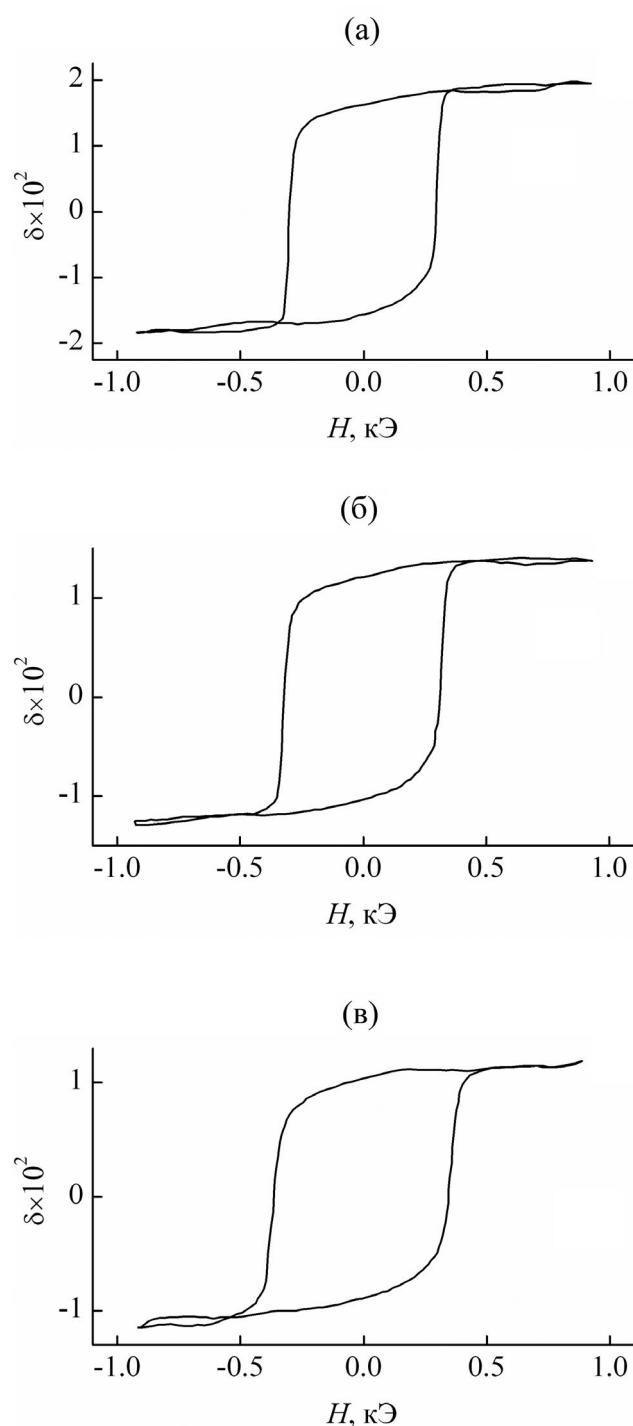


Рис. 5. Магнитооптический экваториальный эффект Керра (δ) в системе Co(6 нм)/W/SiO₂/Si для различных толщин пленки вольфрама: а – 10; б – 20; в – 30 нм.

[21, 22] с постоянной решетки $a = 0.504$ нм [22, 23], $Z = 8$ [23]. Ввиду большей плотности области α -фазы выглядят как лакуны на фоне слоев β -фа-

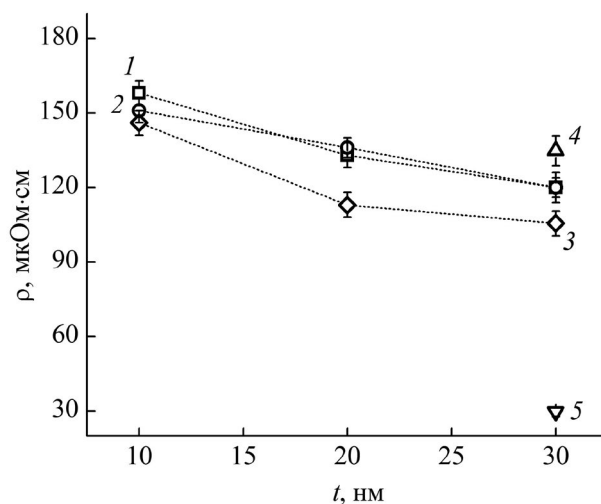


Рис. 6. Удельное сопротивление ρ пленок W в зависимости от их толщины t для различных подложек: 1 – SiO₂/Si; 2 – Si; 3 – стекло; 4, 5 – пленка толщиной 30 нм, осажденная на SiO₂/Si при 573 и 773 К соответственно.

Таблица 2. Удельное сопротивление пленок W

Толщина пленки W, нм	10	20	30
$\rho(\text{W/стекло}), \text{ мкОм}\cdot\text{см}$	146.0 ± 1.7	113.0 ± 0.7	105.6 ± 1
$\rho(\text{W/SiO}_2/\text{Si}), \text{ мкОм}\cdot\text{см}$	158 ± 5	133 ± 5	120 ± 4
$\rho(\text{W/Si}), \text{ мкОм}\cdot\text{см}$	151 ± 5	136 ± 4	120 ± 6

зы с большей постоянной решетки (рис. 3). В [23] отмечается, что имеют место четыре модификации W — помимо аморфной фазы существуют три модификации (α -, β -, γ -фазы), однако в настоящем исследовании надежно фиксируются только две из них, причем наиболее изучена α -фаза. Отметим, что объемные кристаллические структуры различных модификаций W имеют достаточно низкие температуры Кюри (T_C): для α -фазы $T_C \sim 15$ мК, для β -фазы $T_C \sim 1\text{--}4$ К [24]. Для пленочных структур на основе W температуры Кюри могут существенно отличаться от параметров объемных кристаллов [24]. Таким образом, пленки W, состоящие из двух фаз с несоизмеримыми постоянными элементарных решеток, находятся в напряженном состоянии, т.е. в пленках имеют место дополнительные внутренние механические напряжения по сравнению с напряжениями в однородных по составу пленках [25]. Кроме того, внутренние механические напряжения при осаждении тонких пленок возникают также при коалесцентном ро-

сте кристаллитов согласно механизмам, описанным в [26]. Это приводит к наличию дислокаций и дополнительному рассеянию носителей заряда на них [27]. Наличие дислокаций и вакансий даже в чистом и подвергнутом длительному отжигу образце W отмечено в [23]. Указанные факты способствуют увеличению ρ пленок W при увеличении механических напряжений, что может, в частности, иметь место при наличии системы, состоящей из двух фаз с несоизмеримыми постоянными решетки, по сравнению с более однородными образцами, содержащими только α -фазу [28]. Наличие внутренних механических напряжений влияет также на температуру перехода в сверхпроводящее состояние [29], что важно при создании чувствительных болометров, используемых в физике элементарных частиц и астрофизике [6]. Отметим также, что ρ пленочных структур в рассматриваемом случае более чем на порядок выше, чем ρ объемного материала. Как будет показано ниже, это объясняется транспортом носителей заряда через границы между зернами. В [28] были исследованы электрические свойства нанесенных методом магнетронного распыления пленок W в различных режимах и измерено их ρ . Проведенная последующая ионно-плазменная обработка образцов привела к уменьшению ρ вследствие фазового перехода [28]. Настоящее исследование основывается на полученных экспериментальных и теоретических результатах изучения ρ в тонких пленках.

Тонкопленочную структуру толщиной $t \sim 10$ нм можно считать двумерной, если тепловая энергия носителя заряда ($\sim k_B T$) меньше расстояния между ближайшими уровнями энергии частицы в квантовой яме ($E = \hbar^2 n^2 / 8m^* t^2$, $n = 1, 2, \dots$), т.е. выполняется следующее соотношение для нижних уровней:

$$T < \frac{\hbar^2}{8m^* t^2 k_B}, \quad (2)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, m^* — эффективная масса носителя заряда, t — толщина пленки, k_B — постоянная Больцмана. Это соотношение реализуется для температур $T < 43$ К. Оно обеспечивает изолированность отдельных уровней энергии. При комнатной температуре исследуемую тонкопленочную структуру можно считать подчиняющейся закономерностям трехмерных систем. В случае двумерной структуры наблюдаются эффекты, связанные с особенностями плотности состояний носителей заряда, которые отражаются в частности и на характерной ступенчатой зависимости удельной проводимости от толщины проводящей пленки, а также на структуре энергетических спектров вследствие размерного эффекта [29].

Ниже показано, что проведенные теоретические оценки ρ свидетельствуют о хорошем согласии оценочных данных с табличными значениями объемной кристаллической α -фазы W. Зависимость ρ пленок W от толщины, оцененная на основании экспериментальных данных [28], находится в хорошем согласии с теорией, развитой в [30], а также в [31, 32]. Проанализируем экспериментальные величины ρ пленок W, которые получены в различных режимах в [28], основываясь на нескольких подходах. Используем выражение для объемной проводимости [33]:

$$\sigma = \left[e^2 v^2 \tau v(E) / 3 \right]_{E=\mu}, \quad (3)$$

где e — заряд электрона, v — скорость электрона (для металла на поверхности Ферми, т.е. v_F), τ — время свободного пробега, $v(E)$ — плотность состояний на поверхности Ферми, E — энергия электрона, μ — энергия Ферми в кристалле (E_F). Для кристаллического W на основании [34] $v_F = 0.7 \times 10^6$ м/с, $v(E) = 1.9 \times 10^{47}$ Дж $^{-1}$ ·м $^{-3}$, как будет показано ниже, $\tau \approx 2.5 \times 10^{-14}$ с. Поэтому получаем оценку для удельного сопротивления ($\rho = \sigma^{-1}$) $\rho \approx 3.5 \times 10^{-8}$ Ом·м, что согласуется с табличными значениями для объемного кристаллического образца при температуре $T = 300$ К $\rho = 5.44 \times 10^{-8}$ Ом·м [35], а также с экспериментальными значениями из [36] ($\rho = 5.28 \times 10^{-8}$ Ом·м).

Оценки объемной проводимости, проведенные по формуле Друде $\sigma = e^2 n \tau / m^*$, где n — концентрация электронов в металле ($n \sim 5 \times 10^{28}$ м $^{-3}$), $m^* = 0.83m$ — эффективная масса электрона в W [34], $\tau = \lambda_0 / v_F$, λ_0 — длина свободного пробега, m — масса свободного электрона, приводят к близкому результату для удельного сопротивления: $\rho = 2.8 \times 10^{-8}$ Ом·м (для свободного электрона). Отметим, что эффективная масса носителей заряда в твердом теле является величиной анизотропной, поэтому в зависимости от взаимной ориентации плотности тока и осей симметрии кристалла масса носителей заряда может быть различной [34], и удельное сопротивление в этом случае может достигать значения $\rho \approx 5 \times 10^{-8}$ Ом·м. Усредненная эффективная масса электрона в W [34] близка к массе свободного электрона, поэтому приведенная оценка для ρ справедлива. Таким образом, обе стандартные формулы для удельной проводимости, основанные на различных подходах, приводят к результатам, хорошо согласующимся с табличными значениями для объемного W.

Оценки времени свободного пробега основаны на вычислении времен релаксации импульса при рассеянии на неоднородностях кристалла различного вида [27, 33]. Оценки характерных времен

релаксации импульса для носителей заряда были проведены на основе результатов [27]. Согласно [27], рассеяние электронов в фермиевском газе на акустических фононах оценивается временем релаксации импульса в случае рассеяния в поле деформационного потенциала: $\tau_{DA} \approx \omega_D^{-1}$, где ω_D — частота Дебая. Такое рассеяние всегда имеет место в твердом теле [27], особенно в случае монокристаллических веществ с одним сортом атомов в кристаллической ячейке при температурах ниже температуры Дебая. Для W температура Дебая $\theta_D = 310$ К (для Mo $\theta_D = 380$ К) [34], откуда согласно соотношению $\omega_D = k_B T / \hbar$ получаем оценку $\tau_{DA} \approx 2.5 \times 10^{-14}$ с для W ($\tau_{DA} \approx 2 \times 10^{-14}$ с для Mo). Это значение дает для длины свободного пробега λ_0 в W при рассеянии в поле деформационного потенциала величину порядка $\lambda_0 = v_F \tau \approx 25 \times 10^{-9}$ м. Отметим, что скорость электрона в металле определяется для уровня Ферми. Для рассеяния электрона в равновесном электронном газе согласно [27] получаем оценку $\tau_{el} \sim 5 \times 10^{-8}$ с.

Особого внимания требует оценка рассеяния электронов на дислокациях. На основе [27] оценка обратного времени релаксации импульса электрона при рассеянии на дислокациях τ_{dis}^{-1} выражается формулой:

$$\tau_{dis}^{-1} = (Nd^2/8) |\Xi^*|^2 (m/\hbar^3 k_{\perp}^2), \quad (4)$$

где N — концентрация дислокаций в расчете на единицу площади, d — длина дислокации (длина вектора Бюргерса) порядка постоянной решетки a , $\Xi^* = \Xi(1 - 2\sigma^*)/(1 - \sigma^*)$ — эффективная константа деформационного потенциала, причем $\Xi = e^2/a$ [27], σ^* — коэффициент Пуассона, для W $\sigma^* = 0.28-0.3$ [31], $k_{\perp}$ — проекция волнового вектора электрона на перпендикулярную оси дислокации плоскость, $k_{\perp} \sim 1/\lambda_0$, λ_0 — длина свободного пробега. Для концентрации дислокаций порядка $N = 10^6$ см $^{-2}$ [24] в объемном α -W получим оценку $\tau_{dis} \approx 4.7 \times 10^{-12}$ с. Таким образом, в объемных монокристаллах W при концентрациях дислокаций $N \geq 10^9$ см $^{-2}$ рассеяние будет целиком определяться дислокационным механизмом, а, следовательно, и вклад в ρ этого механизма будет преобладать. Подобные концентрации имеют место в тонких монокристаллических пленках после их проката, фольгах, стержнях, металлических опилках [23, 27]. Отметим, что чрезвычайно сложно провести точные измерения концентрации дислокаций в тонких пленках, в которых имеют место механические напряжения (например, [36]). В рассматриваемом случае имеют место тонкие пленки, полученные посредством магнетронного распыления вольфрама, для которых характерно

формирование мелкокристаллической структуры с размерами кристаллитов порядка 6–9 нм, как это следует из анализа рентгеновских дифрактограмм. Концентрация кристаллитов в этом случае имеет порядок 10^{12} см $^{-2}$, так что влияние рассеяния на границах кристаллитов будет преобладающим.

Наиболее наглядно закономерности, связанные с размерным эффектом при описании проводимости в тонких металлических пленках, можно описать, используя результаты одной из ранних работ [30]. Теория, объясняющая проводимость тонких пленок, берет свое начало в [30, 37–39]. Описание проблемы рассеяния носителей заряда в тонких пленках основывается на представлении неравновесной функции распределения, удовлетворяющей кинетическому уравнению Больцмана, в приближении времени релаксации с учетом граничных условий, которые могут быть различными на верхней и нижней границах пленки [31]. Для оценки размерного эффекта, т.е. зависимости ρ от толщины пленки, воспользуемся известной формулой Томсона для проводимости тонкой пленки [30, 31, 37]:

$$\sigma/\sigma_0 = (t/2\lambda_0) [\ln(\lambda_0/t) + 3/2], \quad (5)$$

где σ_0 — проводимость в объеме образца, t — толщина пленки, λ_0 — длина свободного пробега. Формула (5) корректна для тонких пленок, когда имеет место соотношение $\lambda_0 > t$. Как показывает сравнение полученных для ρ экспериментальных результатов ($\rho = \sigma^{-1}$), даже в случае α -фазы W значения ρ тонких пленок отличаются от теоретических значений для объемного материала в среднем на порядок. Удельные сопротивления ρ тонких пленок β -фазы и объемной α -фазы различаются на два порядка [28]. По этой причине удобно выделить размерный эффект в чистом виде, исключив из рассмотрения объемную проводимость образца. Для этого сравним отношение проводимостей пленок различной толщины, выражаемое формулой:

$$\sigma_1/\sigma_2 = (t_1/t_2) [\ln(\lambda_0/t_1) + 3/2] / [\ln(\lambda_0/t_2) + 3/2], \quad (6)$$

где σ_1, σ_2 — значения проводимости для различных толщин пленок, t_1, t_2 — толщины пленок. Заметим, что имеет место соотношение: $\sigma_1/\sigma_2 = \rho_2/\rho_1$.

Основываясь на формуле (6), приведем результаты сравнения теоретических оценок с экспериментальными данными (табл. 2). Полученные результаты представлены в табл. 3 и позволяют сделать вывод, что размерный эффект присутствует. Однако имеет место погрешность,

Таблица 3. Отношение удельных сопротивлений пленок W разной толщины

	Теория	Эксперимент		
		W/стекло	W/Si	W/SiO ₂ /Si
$\rho(20 \text{ нм})/\rho(10 \text{ нм})$	0.7	0.77	0.9	0.84
$\rho(30 \text{ нм})/\rho(10 \text{ нм})$	0.61	0.72	0.77	0.76

связанная с различными аспектами, в частности, с наличием границ между отдельными кристаллитами, а также точностью измерений, что отражено в табл. 2.

Для сравнения приведем оценки на основе данных [28]. Используя формулу (6), получаем для α -фазы W ($\rho_{40}^{\alpha}/\rho_{20}^{\alpha})_{\text{теор}} = 0.62$, а из экспериментальных данных [28] при комнатной температуре после ионно-плазменной обработки получаем ($\rho_{40}^{\alpha}/\rho_{20}^{\alpha})_{\text{exp}} = 0.82$, где ρ_{20}^{α} — удельное сопротивление пленки толщиной 20 нм α -фазы W, ρ_{40}^{α} — удельное сопротивление пленки толщиной 40 нм α -фазы W. Аналогично для β -фазы W имеем ($\rho_{10}^{\beta}/\rho_5^{\beta})_{\text{теор}} = 0.58$ и ($\rho_{10}^{\beta}/\rho_5^{\beta})_{\text{exp}} = 0.81$ для толщин пленок 5 и 10 нм соответственно при комнатной температуре. Для двухфазной пленки W при комнатной температуре получим ($\rho_{40}^{\alpha+\beta}/\rho_{20}^{\alpha+\beta})_{\text{exp}} = 0.7$. Сравнивая представленные соотношения, приходим к выводу, что размерный эффект в тонких пленках W с разным фазовым составом для толщин в интервале 5–40 нм описывается формулой (6), однако имеет место и значительный вклад рассеяния на межкристаллитных границах.

Полученное в работе значение $\rho = 29 \times 10^{-8}$ Ом·м для α -фазы хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными значениями ρ , приведенными в [40] для пленок W, нанесенных в различных условиях. Удельное сопротивление пленок α -W толщиной 70 нм, полученное из теоретических оценок, составляет 34×10^{-8} Ом·м, а экспериментальное значение составляет 25×10^{-8} Ом·м [40]. Согласно оценкам [40], размеры нанокристаллитов менее 20 нм, оценки в настоящей работе дают порядок 9 нм. Оценки [40] времен релаксации дают значение порядка 3×10^{-14} с, что также находится в хорошем согласии с оценками, приведенными выше.

Хотя используемые теоретические выражения для отношения удельных проводимостей (удельных сопротивлений) не содержат объемных характеристик (формула (6)), тем не менее σ_0 пленочных структур разной толщины, нанесенных магнетронным способом, могут различаться,

что скажется на отношении соответствующих экспериментальных величин. Отметим, что полученные в настоящем исследовании экспериментальные значения ρ пленок, нанесенных магнетронным способом, более чем на порядок отличаются от значений для объемных кристаллов W [19, 36]. Этот факт требует специального исследования с использованием теории рассеяния носителей заряда на границах кристаллитов (например, [31]). Кроме того, оценки объемных удельных проводимостей однородных кристаллов, с одной стороны, свидетельствуют о корректности используемых теоретических подходов, а, с другой стороны, дают представление о разнице в порядках соответствующих величин в тонких пленках и о факторах, влияющих на эти величины. Отметим, что можно провести оценки по формулам [31, 32], учитывающим наличие границ между отдельными кристаллитами:

$$\rho_g/\rho_0 = 4\alpha/3, \quad (7)$$

причем $\alpha = (\lambda_0/d)R/(1-R)$, ρ_g — удельное сопротивление поликристаллической пленки, ρ_0 — удельное сопротивление объемного α -W, λ_0 — длина свободного пробега, d — размер кристаллита, R — коэффициент отражения электрона от границы кристаллита. Размер кристаллита можно принять равным области когерентного рассеяния ($d \sim 6\text{--}9$ нм). Подстановка приведенных выше оценочных значений $\rho_0 = 3.5 \times 10^{-8}$ Ом·м, $d = 9 \times 10^{-9}$ м, $\lambda_0 \approx 25 \times 10^{-9}$ м, а также $\rho_g = 88 \times 10^{-8}$ Ом·м [28] в формулу (7) дает оценку коэффициента отражения $R \approx 0.87$ от границы кристаллита W. Это согласуется с оценками в случае механизма туннелирования электрона через прямоугольный потенциальный барьер на границе раздела между кристаллитами шириной порядка $w \sim 1\text{--}1.5$ нм, что составляет три–пять постоянных решетки α -фазы ($a = 0.316$ нм) и две–три постоянных решетки β -фазы ($a = 0.504$ нм) [21–23, 41]. Действительно, в случае достаточно широкого прямоугольного барьера ($k w \gg 1$) имеет место выражение [42] для коэффициента прохождения (прозрачности) через барьер D :

$$D \approx 16k^2\kappa^2 / (k^2 + \kappa^2)^2 \exp(-2\kappa w), \quad (8)$$

где $k^2 = 8\pi^2 mE/h^2$, $\kappa^2 = 8\pi^2 m(V_0 - E)/h^2$, w — ширина барьера, V_0 — высота потенциального барьера. Для энергии $E \sim E_F$ (0.498 Ry для W) и разности $V_0 - E \sim 4.5$ эВ (порядка работы выхода для W) получим по формуле (8) оценку $D \sim 0.13$, причем $R = 1 - D \approx 0.87$, что соответствует приведенной выше оценке. Ширина туннельного барьера $w \sim 10^{-9}$ м велика по сравнению с длиной волны де Бройля λ_D для электрона на уровне Ферми, так как $\lambda_D \sim 0.6 \times 10^{-10}$ м. Неопределенность энергии электрона на временах пролета области отдельного кристаллита оценивается согласно выражению: $\tau \Delta E < \hbar/2\pi$ [43] и составляет порядка 0.1 эВ для $d = 9$ нм, $v_F \sim 10^6$ м/с, $\tau \sim d/v_F$, где v_F — скорость электрона на уровне Ферми. Неопределенность значения энергии на исследуемых масштабах структур много меньше характерных величин энергии системы. Таким образом, одним из основных механизмов, дающих вклад в R пленок W толщиной порядка 10–40 нм, является преодоление границы раздела между кристаллитами посредством механизма туннелирования.

Отметим следующие трудно контролируемые с высокой точностью технологические факторы: разброс в размерах кристаллитов и толщинах границ зерен, химический состав границ кристаллитов (адсорбция, окисление). Перечисленные факторы, включая остаточные механические напряжения [44], типичны для методов осаждения пленок. Эти факторы обусловлены стохастической природой явлений, связанных с наличием большого числа объектов. Именно эти факторы связаны с проводимостью пленочных структур.

В заключение отметим, что имеет место связь между проводимостью и электронным вкладом в теплопроводность, выражаемая законом Видемана–Франца [45–47], который справедлив при температурах $T > \theta_D$ [46, 47] ($\theta_D = 310$ К — температура Дебая для W [34]). На основе анализа [48] вклада электронов (например, [45]) и фононов (например, [49]) в коэффициент теплопроводности W, состоящего из кристаллитов, можно сделать вывод, что в силу преобладания фононного механизма теплопереноса по сравнению с электронным границы кристаллитов являются решающим фактором в транспорте носителей заряда в W.

Подчеркнем, что размерный эффект, представленный формулами (5), (6) и на рис. 6, связан с рассеянием носителей заряда на границах тонких металлических пленок, а не с уширением расстояний между энергетическими уровнями. Послед-

нее обстоятельство отмечено в [50]. В [50] также указано, что одной из пионерских работ в области исследований закономерностей размерного эффекта является работа [51], в которой указано, что в металлических частицах с поперечными размерами менее 10 нм при низких температурах (порядка 5 К) удельная теплоемкость свободных электронов отличается от электронной теплоемкости объемного металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования получены следующие результаты. Как показали РЭМ-исследования поверхности нанометровых пленок W, нанесенных методом магнетронного распыления при 300 К, структура поверхности вольфрама носит островковый характер. Рентгенофазовый анализ свидетельствует о том, что тонкие пленки W состоят из двух различных фаз: стабильной α -фазы и метастабильной β -фазы. Соотношение фаз в тонких пленках W зависит от технологических параметров формирования пленки при осаждении (температуры подложки, толщины пленки). С увеличением этих параметров растет доля α -W по сравнению с β -W. При температуре 773 К формируется пленка α -W. Магнитооптические свойства нанопленок кобальта Co, осажденного на W, магнитно изотропные и не зависят от толщины пленок W и материала подложки. Удельное сопротивление нанопленок W в диапазоне толщин от 10 до 40 нм демонстрирует размерный эффект. Основной вклад в сопротивление тонких пленок W вносят процессы преодоления потенциальных барьеров между кристаллитами посредством транспорта носителей заряда через границы кристаллитов.

Помимо областей микроэлектроники, физики конденсированного состояния вещества, астрофизики, физики элементарных частиц прикладное значение настоящего исследования обуславливает также тот факт, что W используют в качестве покрытия термоядерных реакторов (куполов, защитных экранов, перегородок) [48], а процессы проводимости, обусловленные электронами в металле, тесно связаны с электронным вкладом в теплопроводность посредством закона Видемана–Франца [45]. В случае использования W в термоядерных реакторах важным аспектом является исследование атомарной фракции в потоке десорбированных частиц в зависимости от условий на поверхности [52]. Поверхность W модифицируется при воздействии на нее потока быстрых ионов, что приводит к появлению различных механизмов удержания частиц плазмы поверхностью [53]. Важным моментом являет-

ся то, что фазовый состав пленок вольфрама влияет на их физические свойства, в частности, на транспортные характеристики носителей заряда, ответственные как за проводимость, так и за теплоперенос.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Авторы выражают благодарность И.И. Амирову за помощь в изготовлении структур, В.В. Наумову за нанесение магнитных нанослоев. Работа выполнена в рамках государственного задания ФТИАН им. К.А. Валиева РАН (тема № FFNN-2022-0018 “Фундаментальные и поисковые исследования в области создания приборных структур и активных сред для хранения информации на основе элементов спинтроники и мемристорного эффекта”) с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Диагностика микро- и наноструктур”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park Y.-K., Kim D.-Y., Kim J.-S., Nam Y.-S., Park M.-H., Choi H.-C., Min B.-C., Choe S.-B. // NPG Asia Mater. 2018. V. 10. P. 995.
<https://doi.org/10.1038/s41427-018-0090-x>
2. Topology in Magnetism / Ed. Zang J., Cros V., Hoffmann A. Cham: Springer, 2018. 416 p.
3. Guimaraes A.P. Principles of Nanomagnetism. Cham: Springer, 2017. 330 p.
4. Wang S.X., Taratorin A.M. Magnetic Information Storage Technology. London: Academic Press, 1999. 536 p.
5. Rotenberg E., Freelon B.K., Koh H., Bostwick A., Rossnagel K., Schmid A., Kevan S.D. // New J. Phys. 2005. V. 7. P. 114.
<https://doi.org/10.1088/1367-2630/7/1/114>
6. Abdelhameed A.H., Angloher G., Bauer P., Bento A., Bertoldo E., Canonica L., Fuchs D., Hauff D., Ferreira Iachellini N., Mancuso M., Petricca F., Probst F., Riesch J., Rothe J. // J. Low Temp. Phys. 2020. V. 199. P. 401.
<https://doi.org/10.1007/s10909-020-02357-x>
7. Lita A.E., Rosenberg D., Nam S., Miller A.J., Balzar D., Kaatz L.M., Schwall R.E. // IEEE Trans. Appl. Supercond. 2005. V. 15. № 2. P. 3528.
<https://doi.org/10.1109/TASC.2005.849033>
8. Mauskopf P.D. // Publ. Astron. Soc. Pac. 2018. V. 130. № 990. P. 082001.
<https://doi.org/10.1088/1538-3873/aabaf0>
9. Abrue H., Anders J., Antel C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2023. V. 131. № 3. P. 031801.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.031801>
10. Abrue H., Mansour E.A., Antel C. et al. The FASER Detector.
<https://arxiv.org/pdf/2207.11427.pdf>
11. Aoki S., Ariga A., Ariga T. et al. // J. High Energ. Phys. 2020. V. 2020. P. 33.
[https://doi.org/10.1007/JHEP01\(2020\)033](https://doi.org/10.1007/JHEP01(2020)033)
12. Kulikova D.P., Sgibnev Y.M., Yankovskii G.M. et al. // Sci. Rep. 2023. V. 13. P. 890.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-28204-z>
13. Васковский В.О., Волочаев М.Н., Горьковенко А.Н., Крацов Е.А., Лепаловский В.Н., Фещенко А.А. // ФТТ. 2021. Т. 63. Вып. 7. С. 915.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2021.07.51042.046>
14. Udvardi L., Szunyogh L. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. № 20. P. 207204.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.207204>
15. Zakeri Kh., Zhang Y., Prokop J., Chuang T.-H., Sakr N., Tang W. X., Kirschner J. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 104. № 13. P. 137203.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.137203>
16. Prokaznikov A.V., Paporkov V.A., Selyukov R.V., Vasilev S.V., Savenko O.V. // Russ. Microelectron. 2022. V. 51. № 6. P. 466.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700184>
17. Buchin E.Yu., Vaganova E.I., Naumov V.V., Paporkov V.A., Prokaznikov A.V. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. № 7. P. 589.
<https://doi.org/10.1134/S1063785009070025>
18. Paporkov V.A., Prokaznikov A.V. // Russ. Microelectron. 2019. V. 48. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1134/S1063739719010086>
19. Prokaznikov A.V., Paporkov V.A. // Russ. Microelectron. 2020. V. 49. № 5. P. 358.
<https://doi.org/10.1134/S1063739720040071>
20. Mattheiss L.F. // Phys. Rev. 1965. V. 139. № 6A. P. A1893.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A1893>
21. Basaviah S., Pollak S.R. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 12. P. 5548.
<https://doi.org/10.1063/1.1656012>
22. Morcom W.R., Worrell W.L., Sell H.G., Kaplan H.I. // Metall. Trans. 1974. V. 5. P. 155.
<https://doi.org/10.1007/BF02642939>
23. Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. New York: Springer, 1999. 422 p.
24. Li W., Fenton J.C., Wang Y., McComb D.W., Warburton P.A. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. № 9. P. 093913.
<https://doi.org/10.1063/1.3013444>
25. Vink T.J., Walrave W., Daams J.L.C., Dirks A.G., Somers M.A.J., van den Aker K.J.A. // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. № 2. P. 988.
<https://doi.org/10.1063/1.354842>
26. Nix W.D., Clemens B.M. // J. Mater. Res. 1999. V. 14. № 8. P. 4367.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0468>
27. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. М.: Наука, 1984. 350 с.

28. *Selyukov R.V., Amirov I.I., Naumov V.V.* // Russ. Microelectron. 2022. V. 51. № 6. P. 488.
<https://doi.org/10.1134/S1063739722700081>
29. *Sandomirskii V.B.* // Sov. Phys. JETP. 1967. V. 25. № 1. P. 101.
30. *Fuchs K.* // Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 1938. V. 34. № 1. P. 100.
<https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>
31. *Tellier C.R., Tesser A.J.* Size Effect in Thin Films. Elsevier, New York. 1982. 310 p.
32. *Mayadas A.F., Shatzkes M.* // Phys. Rev. 1970. V. 1. № 4. P. 1382.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>
33. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука. 1987. 520 с.
34. *Boiko V.V., Gantmakher V.F., Gasparov V.A.* // Sov. Phys. JETP. 1974. V. 38. № 3. P. 604.
35. *Desai P.D., Chu T.K., James H.M., Ho C.Y.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. V. 13. № 4. P. 1069.
<https://doi.org/10.1063/1.555723>
36. *Lee J.-S., Cho J., You C.-Y.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 34. № 2. P. 021502.
<https://doi.org/10.1116/1.4936261>
37. *Thompson J.J.* // Proc. Cambridge Philos. Soc. 1901. V. 11. P. 120.
38. *Sondheimer E.H.* // Phys. Rev. 1950. V. 80. № 3. P. 401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.401>
39. *Sondheimer E.H.* // Adv. Phys. 1952. V. 1. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1080/00018735200101151>
40. *Watjen J.I., Bright T.J., Zhang Z.M., Muratore C., Voevodin A.A.* // J. Heat Mass Transf. 2013. V. 61. P. 106.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.01.063>
41. *Karabacak T., Mallikarjunan A., Singh J.P., Ye D., Wang G.-C., Lu T.-M.* // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. № 15. P. 3096.
<https://doi.org/10.1063/1.1618944>
42. *Соколов А.А., Тернов И.М., Жуковский В.Ч.* Квантовая механика. М.: Наука, 1979. 528 с.
43. *Воронцов Ю.И.* // УФН. 1981. Т. 133. № 2. С. 351.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0133.198102f.035>
44. *Shen Y. G., Mai Y. W., Zhang Q. C., McKenzie D. R., McFall W. D., McBride W. E.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 1. P. 177.
<https://doi.org/10.1063/1.371841>
45. *Маделунг О.* Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
46. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 1. М.: Наука, 1979. 458 с.
47. *Hänsel H., Neumann W.* Physik, eine Darstellung der Grundlagen. VII Festkörper. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1978. 333 s.
48. *Fu B., Lai W., Yuan Y., Xu H., Liu W.* // J. Nucl. Mater. 2012. V. 427. № 1–3. P. 268.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.015>
49. *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978. 615 с.
50. *Bawendi M. G., Brus L. E., Ekimov A. I.* Quantum Dots — Seeds of Nanoscience. Kungl. VetenskapsAkademien, 2023. Specific Background to the Nobel Prize in Chemistry 2023. The Nobel Committee for Chemistry. P. 1–17.
51. *Fröhlich H.* // Physica. 1937. V. 4. № 5. P. 406.
[https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(37\)80143-3](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(37)80143-3)
52. *Кулагин В.В., Хомяков А.Ю., Гаспарян Ю.М.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 10. С. 102.
<https://doi.org/10.31857/S1028096022100090>
53. *Бакаева А.М., Бакаев А.В., Терентьев Д.А., Дубинко А.В., Журкин Е.Е.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 79.
<https://doi.org/10.7868/S0207352818020130>

Peculiarities of Physical Properties of Film Structures Based on Tungsten Nanofilms with Various Phase Composition

A. V. Prokaznikov^{1,*}, R. V. Selyukov¹, V. A. Paporkov²

¹Valiev Institute of Physics and Technology RAS, Yaroslavl Branch, NRC “Kurchatov Institute”, Yaroslavl, 150067 Russia

²Demidov Yaroslavl State University, Yaroslavl, 150003 Russia

*e-mail: prokaznikov@mail.ru

The electrophysical properties of magnetron sputtered W thin films were studied depending on their thicknesses, substrate materials, phase compositions and structures. The results obtained indicated that W films were polycrystalline and contained two crystalline phases. Magneto-optical isotropy of Co thin films deposited on W was also observed. Dependencies of the resistivity on the W film thickness and substrate material was investigated experimentally and theoretically, which indicated the dominant contribution of charge carrier transport processes through crystallite boundaries.

Keywords: magnetron sputtering, thin films, cobalt, chromium, molybdenum, tungsten, magneto-optical Kerr effect, resistivity, X-ray diffraction.