

02,12,13

Исследование структуры и электрических свойств нанокompозитных пленок W_xSi_{1-x}

© С. Хыдырова¹, И.В. Михайлова¹, Д.Д. Васильев¹, К.М. Моисеев¹, К.А. Барков²,
С.А. Ивков², Н.С. Буйлов², Е.С. Керсновский²

¹ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, Россия

² Воронежский государственный университет,
Воронеж, Россия

E-mail: hydyrova.selbi@ya.ru, barkov@phys.vsu.ru

Поступила в Редакцию 29 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 29 апреля 2022 г.

Принята к публикации 12 мая 2022 г.

Проведено экспериментальное исследование структуры и фазового состава методами рентгеновской, рамановской и ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, а также исследование электрических свойств пленок W_xSi_{1-x} , использующихся в качестве чувствительных элементов сверхпроводниковых однофотонных детекторов (SNSPD), в зависимости от толщины в диапазоне от 7 до 80 nm, по результатам которого обнаружено, что фаза W_3Si предположительно формируется в пленках толщиной 20 и 40 nm с удельным сопротивлением $8.4 \cdot 10^{-5}$ и $6.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$ соответственно, содержащих фазы WSi_2 , W_5Si_3 и SiO_2 , а также WO_x и небольшую долю β -W. Пленки толщиной 7 nm имеют наибольшее удельное сопротивление $18.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$ и содержат нанокристаллы, WSi_2 , SiO_2 , а также β -W и фазу аморфного кремния. В пленках толщиной 80 nm (удельное сопротивление также $18.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot cm$) преимущественно содержится WSi_2 , а также W_5Si_3 и SiO_2 и, предположительно, фаза W_3Si .

Ключевые слова: сверхпроводниковый однофотонный детектор, фазовый состав, рентгеноаморфная структура, сверхпроводящие пленки WSi, спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.09.52802.08NH

1. Введение

Ультратонкие пленки W_xSi_{1-x} являются одним из наиболее используемых материалов чувствительных элементов однофотонных детекторов [1] благодаря малой ширине сверхпроводящей щели и высокому коэффициенту диффузии электронов [2]. Детекторы на основе ультратонких пленок W_xSi_{1-x} имеют большую площадь детектирования [3], более высокую квантовую эффективность в ИК-области спектра и возможность детектирования излучения с длиной волны до 10 мкм [4].

Пленки W_xSi_{1-x} используются в однофотонных детекторах с 2011 года [4], однако взаимосвязь их свойств со структурой и фазовым составом практически не исследована по причине рентгеноаморфности и малых (менее 10 nm) толщин [5]. При этом известно, что соотношение компонентов и толщина пленки значительно влияют на характеристики детектора [6–9].

В системе W–Si известны два стабильных сверхпроводящих соединения: W_5Si_3 с критической температурой $T_c \approx 4.0–4.5$ K и WSi_2 с $T_c \approx 1.2–1.8$ K [8], [9], что меньше наблюдаемой экспериментально максимальной T_c для пленок W_xSi_{1-x} 5 K [10]. Предположительно $T_c = 5$ K достигается в метастабильном соединении W_3Si , практически не исследованном экспериментально. По расчетам, W_3Si имеет структуру типа A15 [11], характерную для обширного класса сверхпроводящих соединений с высокими критическими температурами,

и может образовываться при формировании пленок магнетронным распылением [12–15].

Целью настоящей работы является исследование структуры и электрических свойств пленок W_xSi_{1-x} , полученных магнетронным распылением в зависимости от их толщины.

2. Методика эксперимента

В работе исследованы пленки W_xSi_{1-x} толщиной 7, 20, 40 и 80 nm, сформированные на сапфировых подложках методом совместного магнетронного распыления из двух источников с мишенями W и Si на установке ВУП-11М [15] при параметрах процесса, обеспечивающих атомное соотношение компонентов W:Si 75:25.

Анализ структуры пленок W_75Si_{25} и исследования электрических свойств проводятся на кафедре Физики твердого тела и наноструктур Воронежского государственного университета. Анализ структуры пленок W_75Si_{25} проведен методом рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical Empyrean B.V. с монохроматизированным $Cu K\alpha_1$ -излучением и использованием базы данных ICDD PDF-2, методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) на спектрометре PCM-500 и методом рамановской спектроскопии рассеяния света на спектрометре Raman Microscope RamMics M532 EnSpectr в области $360–560 cm^{-1}$ с

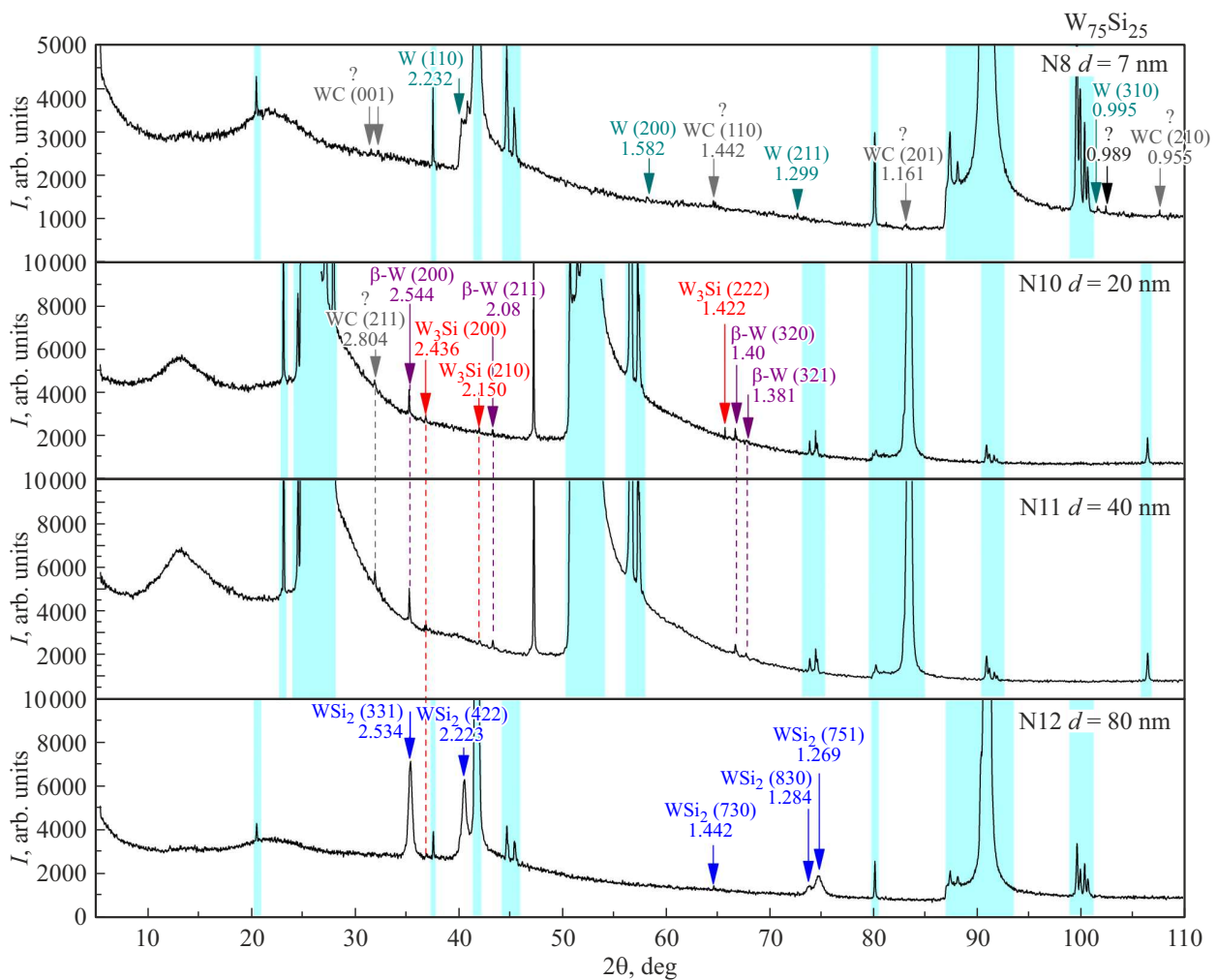


Рис. 1. Дифрактограммы пленок $W_{75}Si_{25}$ с толщинами 7, 20, 40, 80 nm.

использованием лазера с длиной волны 532 nm. Рентгеновские эмиссионные Si L2.3 спектры отражают плотность электронных состояний в валентной зоне кремния. Метод УМРЭС позволяет устанавливать наличие и соотношение аморфных фаз α -Si и α -SiO_x, а также кристаллического c-Si. Для более точного определения фазового состава исследуемого образца по данным УМРЭС согласно методике, описанной в работе [16], проводится компьютерное моделирование экспериментальных рентгеновских эмиссионных Si L2.3 спектров на основе эталонных спектров. Исследования электрических свойств пленок $W_{75}Si_{25}$ проведены с помощью автоматизированного измерительного комплекса эффекта Холла Есориа HMS-2000.

3. Результаты и обсуждение

По данным рентгеновской дифракции в пленках $W_{75}Si_{25}$ толщиной $d = 7$ nm выявлена нанокристаллическая фаза α -W, а кремний и соединения на основе кремния являются рентгеноаморфными. При этом с

увеличением d до 20 nm начинают формироваться фазы β -W ($Pm\bar{3}n$) и, предположительно, W_3Si . При дальнейшем увеличении толщины пленки до 40 nm возрастает

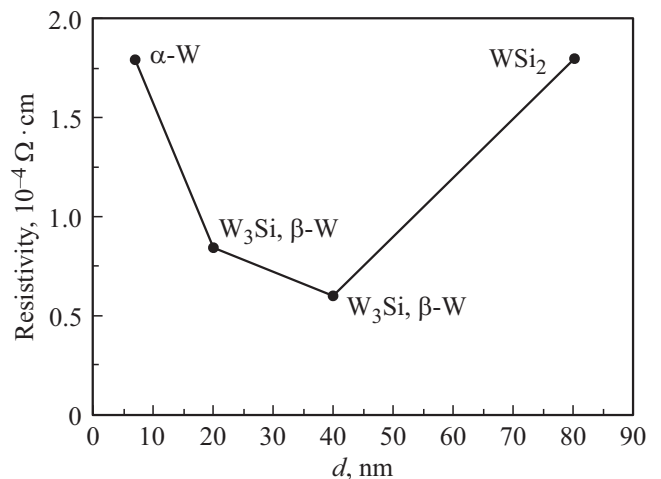


Рис. 2. Удельное сопротивление ρ пленок $W_{75}Si_{25}$ при толщинах 7, 20, 40, 80 nm.

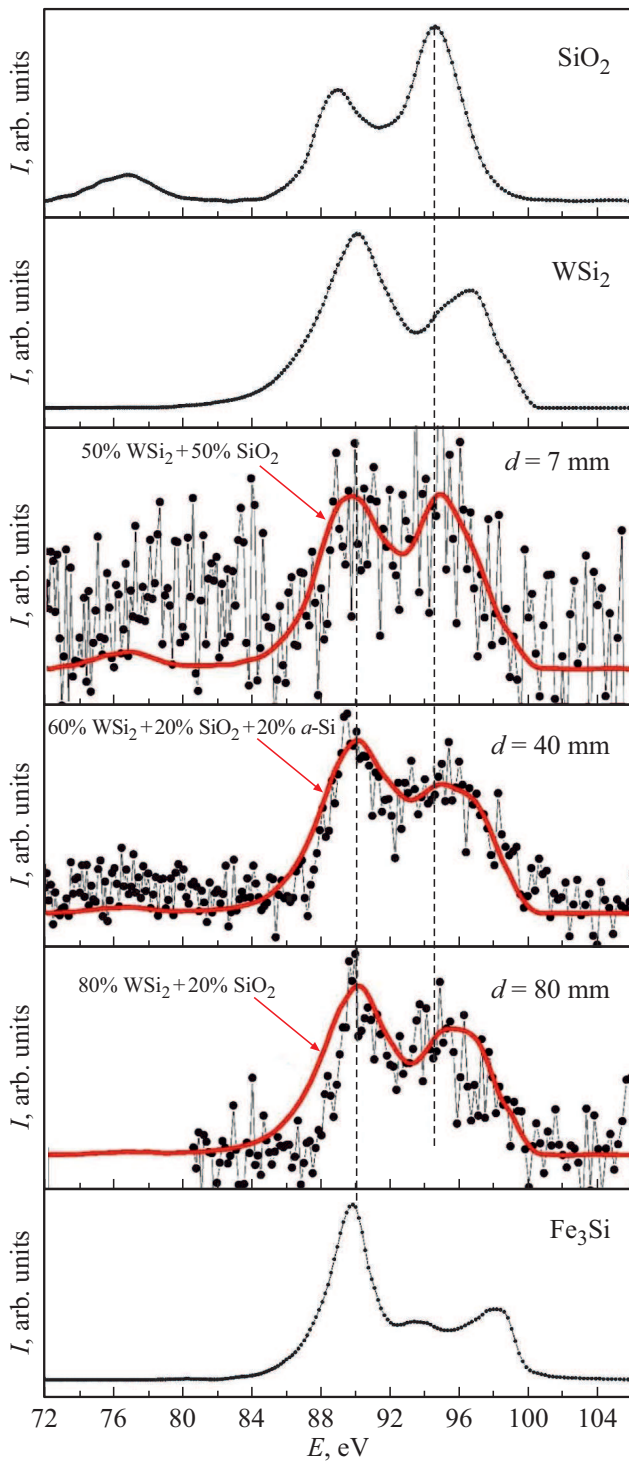


Рис. 3. Рентгеновский эмиссионный Si L2.3 спектр в пленке $W_{75}Si_{25}$ толщиной 80 nm (экспериментальный спектр изображен точками; спектр, смоделированный на основе эталонов, изображен сплошной красной линией).

доля фазы β -W, и при максимальной толщине 80 nm формируется фаза WSi_2 (рис. 1).

Указанное изменение фазового состава пленок $W_{75}Si_{25}$, связанное с толщиной пленки d , определяет

их удельное сопротивление ρ (рис. 2), которое сначала уменьшается от $18.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ при $d = 7 \text{ nm}$ до $6.0 \cdot 10^{-5}$ при $d = 40 \text{ nm}$ (пленка содержит W_3Si и β -W), а затем, при $d = 80 \text{ nm}$, возвращается к значению $18.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, близкому к значению для WSi_2 [17].

Также для определения фазового состава пленки $W_{75}Si_{25}$ с толщинами 7, 20, 40 и 80 nm исследованы методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) (рис. 3). Результаты УМРЭС подтверждают наличие во всех исследованных пленках фаз WSi_2 и SiO_2 ; количество SiO_2 в образцах снижается с увеличением толщины пленки от 50 до 20%. Кроме того, в пленке с толщиной 40 nm обнаружена фаза аморфного кремния (20%). На рис. 3 представлены полученные экспериментальные и смоделированные спектры пленок $W_{75}Si_{25}$, а также спектры эталонов WSi_2 , SiO_2 и спектр

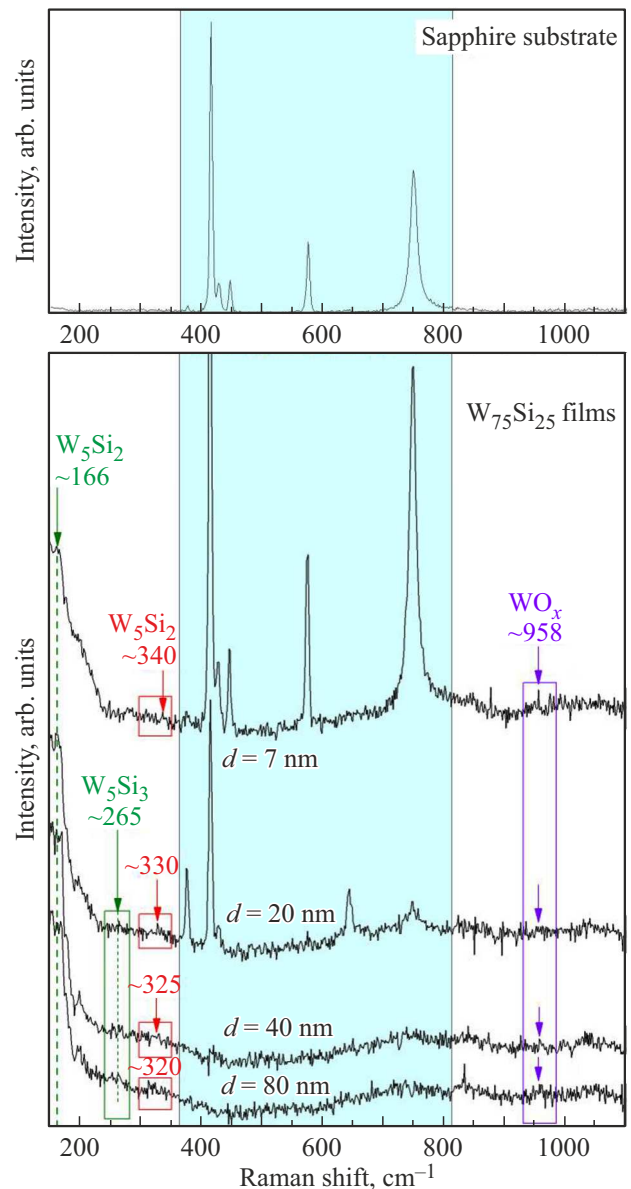


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света пленок $W_{75}Si_{25}$ с толщинами 7, 20, 40, 80 nm.

эталона Fe_3Si , представленный ввиду отсутствия данных об эталонном спектре W_3Si .

При сравнении экспериментального и смоделированного спектров заметно, что экспериментальный содержит много шумов. Это свидетельствует о том, что другие фазы W-Si (помимо WSi_2 и SiO_2) тоже могут присутствовать в образцах, однако не обнаруживаются данным методом (УМРЭС).

В связи с этим проведено исследование образцов методом рамановской спектроскопии (рис. 4). На спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) наблюдаются только очень слабые моды от силицидов WSi_2 и W_5Si_3 , а также от оксида вольфрама WO_x неизвестной стехиометрии, однако ввиду того, что в КРС спектроскопии имеет разную чувствительность к различным соединениям, то наблюдаются только данные два силицида и один оксид вольфрама. Моду при $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$ идентифицировать пока не удалось, однако ее спектр расположен между низшим и высшим силицидами вольфрама, в связи с чем данная мода, предположительно, может соответствовать неисследованной фазе W_3Si .

Таким образом, фаза W_3Si , предположительно, обнаружена методом рентгеновской дифракции в пленках с толщинами 20 и 40 nm, а также методом рамановской спектроскопии в пленках с толщинами 20, 40 и 80 nm. Такое расхождение в результатах исследований обусловлено различной чувствительностью методов к фазам, а также отсутствием эталонных спектров для данной фазы, поэтому для более точного определения данной фазы W_3Si в пленках $\text{W}_x\text{Si}_{1-x}$ необходимы дополнительные теоретические расчеты и экспериментальные исследования образцов методами XPS (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) и XANES (тонкая структура рентгеновского поглощения ближнего края).

4. Заключение

Проведенное исследование структуры, фазового состава и электрических свойств пленок $\text{W}_x\text{Si}_{1-x}$ показывает, что ультратонкие пленки толщиной 7 nm по результатам рентгеновской дифракции содержат нанокристаллы $\alpha\text{-W}$ и рентгеноаморфные соединения Si, и имеют наибольшее удельное сопротивление $18.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, как и пленка толщиной 80 nm с фазой WSi_2 (по результатам рентгеновской дифракции) и, предположительно, с фазой W_3Si (по результатам рамановской спектроскопии), а в пленках с толщинами 20 и 40 nm с удельным сопротивлением $8.4 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ и $6.0 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно по результатам рентгеновской дифракции формируются фаза $\beta\text{-W}$ и, предположительно, фаза W_3Si . Для более точного определения в пленках фазы W_3Si требуются дальнейшие исследования методами XPS и XANES.

Финансирование работы

Результаты исследований частично получены на оборудовании Центра коллективного пользования

Воронежского государственного университета.
URL: <http://ckp.vsu.ru>

Работа частично поддержана грантом FZGU-2020-0036 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания.

В части диагностики фазового состава работа К.А. Баркова поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (МК-2926.2022.1.2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Yamashita, S. Miki, H. Terai. *IEICE Transact. Electron.* **100**, 3, 274 (2017).
- [2] E.E. Wollman, V.B. Verma, A.E. Lita, F.H. Farr, M.D. Shaw, R.P. Mirin, S.W. Nam. *Opt. Exp.* **27**, 24, 35279 (2019).
- [3] V.B. Verma, B. Korzh, A.B. Walter, A.E. Lita, R.M. Briggs, M. Colangelo, Y. Zhai, E.E. Wollman, A.D. Beyer, J.P. Allmaras, H. Vora, D. Zhu, E. Schmidt, A.G. Kozorezov, K.K. Berggren, R.P. Mirin, S.W. Nam, M.D. Shaw. *APL Photon.* **6**, 5, 056101 (2021).
- [4] B. Baek, A.E. Lita, V. Verma, S.W. Nam. *Appl. Phys. Lett.* **98**, 25, 251105 (2011).
- [5] J. Jin, F. Fu, X. Jia, L. Kang, Z. Wang, X. Tu, L. Zhang, B.B. Jin, J. Chen, W. Xu, P. Wu. *IEEE Transact. Appl. Supercond.* **29**, 5, 1 (2019).
- [6] X. Zhang, A. Engel, Q. Wang, A. Schilling, A. Semenov, M. Sidorova, H.-W. Huebers, I. Charaev, K. Iin, M. Siegel. *Phys. Rev. B* **94**, 17, 174509 (2016).
- [7] F. Marsili, V.B. Verma, J.A. Stern, S. Harrington, A.E. Lita, T. Gerrits, I. Vayshenker, B. Baek, M.D. Shaw, R.P. Mirin, S.W. Nam. *Nature Photon.* **7**, 3, 210 (2013).
- [8] T. Cecil, A. Miceli, O. Quaranta, C. Liu, D. Rosenmann, S. McHugh, B. Mazin. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 3, 032601 (2012).
- [9] O. Quaranta, T.W. Cecil, A. Miceli. *IEEE Transact. Appl. Supercond.* **23**, 3, 2400104 (2012).
- [10] S. Kondo. *J. Mater. Res.* **7**, 4, 853 (1992).
- [11] S. Itoh. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 16, 3747 (1990).
- [12] 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. *Конденсированные среды и межфазные границы* **20**, 1, 135 (2018).
- [13] Ю.П. Першин, А.Ю. Девизенко, В.В. Мамон, В.С. Чумак, В.В. Кондратенко. *Журн. физики и инженерии поверхности* **1**, 1, 27 (2016).
- [14] Е.Н. Решетняк, С.В. Малыхин, Ю.П. Першин, А.Т. Пугачев. *Вопросы атомной науки и техники* **3**, 161 (2003).
- [15] И.В. Михайлова, В.А. Мамонтова, С. Хыдырова, М.Ю. Акишин, Д.Д. Васильев, К.М. Моисеев. *Наноиндустрия* **13**, 39 (2020).
- [16] V.A. Terekhov, V.M. Kashkarov, E.Y. Manukovskii, A.V. Schukarev, E.P. Domashevskaya. *J. Electron Spectroscop. Rel. Phenomena* **114**, 895 (2001).
- [17] F.M. d'Heurle, F.K. LeGoues, R. Joshi, I. Suni. *Appl. Phys. Lett.* **48**, 5, 332 (1986).

Редактор К.В. Емцев