

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Сумський державний університет**

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20\_\_ р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Структура та сенсорні властивості нанокристалічних плівок вольфраму

Здобувача групи EI-016

(шифр групи)

Матяша Іллі Сергійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Ілля МАТЯШ

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник викладач, к.ф.-м.н., доцент, Іван БУРИК

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант<sup>1)</sup>

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

## АНОТАЦІЯ

Обґрунтування актуальності: нанокристалічні матеріали, завдяки своїм унікальним властивостям, привертають значну увагу науковців та інженерів електронної техніки. Особливе місце серед них займають нанокристалічні плівкові матеріали на основі вольфраму, які відомі своєю високою твердістю, термічною та хімічною стійкістю, їх сенсорні властивості до цього часу залишаються предметом активного дослідження.

Об'єктом дослідження даної роботи є структурно-фазовий склад, електрофізичні властивості та магнітні характеристики плівкових матеріалів на основі вольфраму.

Мета роботи полягає у вивченні особливостей структури, електрофізичних властивостей та магнітних характеристик нанокристалічних плівкових матеріалів на основі вольфраму, їх застосування у сучасній електроніці.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається із вступу, основної частини (три розділи), висновків. В першому розділі дається стислий аналіз фізичних властивостей та особливостей застосування плівкових матеріалів на основі вольфраму. В другому розділі наведено огляд методів отримання та дослідження таких матеріалів. В третьому розділі розглянуто структурно-фазовий склад та електрофізичні властивості та магнітні характеристики нанокристалічних плівок вольфраму та їх оксидів. Робота має об'єм 41 сторінка, зокрема включає 21 рисунок, 2 таблиці, цитована література складається із 35 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ ВОЛЬФРАМУ, СТРУКТУРНО-ФАЗОВИЙ СКЛАД, ТЕМПЕРАТУРНИЙ КОЕФІЦІЄНТ ОПОРУ, КОЕФІЦІЄНТ ТЕНЗОЧУТЛИВОСТІ, СПІНОВИЙ КУТ ХОЛЛА

## ЗМІСТ

	С.
<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ВОЛЬФРАМУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕЛЕКТРОНИЦІ</b> .....	5
1.1. Ефект «самовідновлення» електромеханічних параметрів при високих деформаціях.....	5
1.2. Спіновий ефект Холла .....	8
1.3. Адсорбційні властивості та детектування газів .....	10
1.4. Оптичні ефекти в плівках вольфраму та його оксидах.....	16
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ</b> .....	19
2.1. Формування структури та фазового складу плівок .....	19
2.2. Термо- та тензорезистивні властивості .....	22
2.3. Методика дослідження магнітних характеристик.....	25
<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ</b> .....	26
3.1. Структурно-фазовий склад та електрофізичні властивості .....	26
3.2. Спіновий ефект Холла в плівках вольфраму та його оксидах.....	30
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	36
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	37
<b>ДОДАТОК А. СЛАЙДИ ПРЕЗЕНТАЦІЇ РОБОТИ</b> .....	41

## ВСТУП

У 1984 році Біррінгер та інші [1] вперше ввели та популяризували концепцію нанокристалічних матеріалів. Залежно від розміру зерен, тверді тіла поділяються на три категорії: нанокристалічні (НК), з ультрадисперсною кристалічною структурою (УДС) та з великим зерном (ВЗ). Морфологія НК являє собою структуру з середнім розміром зерен менше 100 нм. Завдяки нанометровому розміру, значна кількість атомів знаходиться на границях зерен, що їм унікальних властивостей. Дослідники виявили, що НК мають унікальні властивості, особливо коли розмір зерен знаходиться в діапазоні декількох нанометрів. Як приклад у порівнянні зі звичайними матеріалами з грубозернистою структурою, їх жорсткість і межа текучості покращуються в сім і десять разів відповідно.

НК відрізняються від макроскопічних не лише розміром зерен, але й структурою, яка залежить від механізму їх синтезу та обробки. Тонкі плівки вольфраму отримують різними методами, такими як вакуумне осадження, хімічне осадження з газової фази, а також механічна та термічна обробка. Структуру цих зразків досліджують за допомогою аналітичних методів, зокрема рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, абсорбційної спектроскопії та інших [3-5]. Сенсорні властивості плівок вольфраму, включаючи їхню чутливість до різних газів і температурні характеристики, визначають їх потенційне застосування у виробництві сенсорних пристроїв [4-9]. Відомо, що вольфрам не є магнітним сам по собі, але може змінювати свої властивості через адсорбцію або тангенціальну взаємодію з іншими магнітними матеріалами та магнітними структурами [3-7]. Також слід зазначити, що плівкові матеріали на основі вольфраму демонструють магнітооптичні властивості, що дозволяє використовувати їх для створення сенсорів та пристроїв, які реагують на зміни магнітних полів.

## РОЗДІЛ 1

### ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ВОЛЬФРАМУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕЛЕКТРОНИЦІ

#### **1.1. Ефект «самовідновлення» електромеханічних параметрів при високих деформаціях**

Циклічне навантаження елементів гнучкої електроніки може призвести до зародження та зростання тріщин. Утворювані механічні пошкодження призводять до погіршення електричних параметрів. Наскрізні тріщини є основна причина електричних збоїв у гнучких тонкоплівкових системах. Тому такі питання постійно знаходяться в полі зору дослідників.

Слід відзначити, що УДС-метали, оброблені інтенсивною пластичною деформацією, часто містять високу щільність дефектів у вигляді дислокацій. Це залишає мало місця для накопичення дефектів, поки не буде досягнуто насичення дефектів під час випробування на розтяг. Тому очікується, що відпалювання, яке зменшує щільність дефектів без збільшення розміру зерна, покращує деформаційне зміцнення і пластичність.

Чутливість до швидкості деформації також може відігравати важливу роль у покращенні пластичності металів. У таких випадках кімнатна температура має відносно високу гомологічну температуру, що в поєднанні з малим розміром зерен може спричинити відносно високу чутливість до швидкості деформації, дозволяючи НК металам деформуватися у формі квазі-надпластичної поведінки [1]. Звичайно, при кімнатній температурі в НК металів і сплавів, спостерігається міжзеренне проковзування, яке є механізмом деформації з високою чутливістю до швидкості деформації.

У НК металів з гранецентрованою кубічною (ГЦК) решіткою зменшення розміру зерна зазвичай призводить до збільшення чутливості до швидкості деформації. При НК металів з об'ємно-центрованою кубічною (ОЦК) решіткою

спостерігається зниження чутливості до швидкості деформації зі зменшенням розміру зерна. Ця зміна чутливості до швидкості деформації зі зміною розміру зерна є відносно незначною порівняно зі зміною швидкості деформаційного зміцнення, оскільки швидкість деформаційного зміцнення НК металів швидко зменшується, часто майже до нуля, а НК метали та сплави, як правило, мають дуже низьку пластичність. Тому збільшення швидкості деформаційного зміцнення є основним способом покращення пластичності НК металів [1].

В роботі [2] розглядається розтріскування нанокристалічних металевих плівок, які були осаджені на підкладки полідиметилсилоксану (ПДМС). Механічні та електромеханічні випробування розкривають потенційно технологічно корисні ефекти. Коли тонкі металеві плівки піддаються одноосному поздовжньому розтягуванню, на поверхні плівки з'являються тріщини (рис.1.1), зумовлені деформацією.

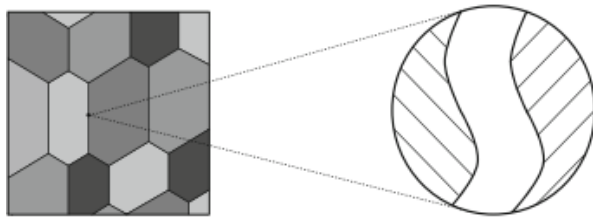


Рис.1.1. Місце утворення тріщини в полікристалічному зразку. Рисунок адаптовано з роботи [1]

Регулярність розтріскування, як виявлено, залежить від прикладеної одноосної деформації та товщини плівки - результати вказують на можливість створення металевих масок на гнучких підкладках без необхідності літографії та травлення. Коли металеві смужки вирівнюються поперечно до напрямку прикладеної деформації, можна спостерігати електричне "самовідновлення", викликане ефектом Пуассона у плівках. Результати досліджень електромеханічних властивостей (рис.1.2) демонструють ефект «самовідновлення». Ефект Пуассона призводить до того, що випробувальні тріщини замикаються, що призводить до того, що лінії стануть електрично провідними до дуже високих деформацій (~40%). Це вказує на можливість

використання технології гнучких напружених металевих тонкоплівкових датчиків з високою чутливістю до високих деформацій.

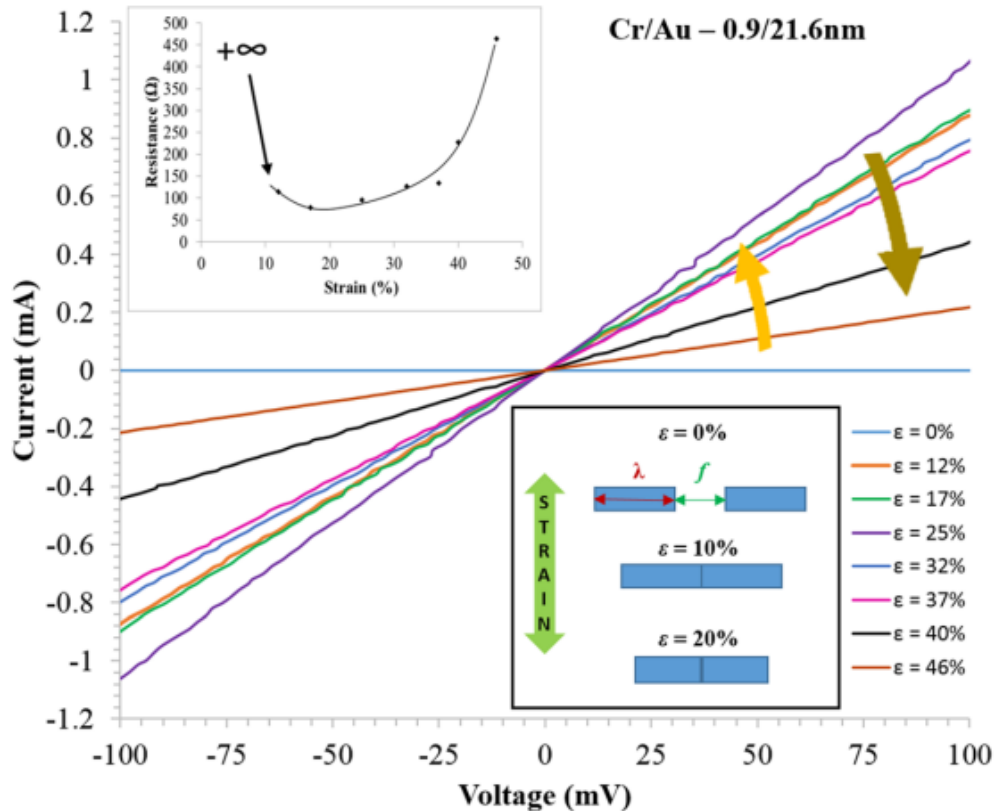


Рис.1.2. Вольт-амперні характеристики тонких плівок Cr(0,9)/Au(21,6)/П, які змінюються залежно від прикладеної деформації [2]

Верхня вставка на рис.1.2 показує зміну електричного опору як функцію деформації — початковий розрив кола при нульовій деформації. Нижня вставка показує схематичну діаграму, що ілюструє коротке замикання тріщин внаслідок ефекту Пуассона, що призводить до «самовідновлення».

Таким чином в тонких плівках спостерігається індуковане ефектом Пуассона електромеханічне самовідновлення в поперечно орієнтованих лініях. Цей результат можна розглядати в ширшому контексті — як технології самовідновлення електричного опору тонкої плівки. Отримані результати характерні для систем металева плівка на гнучкій підкладці, підданих певному

рівню циклічної деформації. Це має перспективу практичного використання у приладах гнучкої електроніки та потребує подальшого дослідження.

## 1.2. Спіновий ефект Холла

Сильний зв'язок спін-орбітальної взаємодії 5d електронів викликає значний інтерес і сприяє виникненню спін-пов'язаних ефектів [8-13]. Одним з найперспективніших ефектів є генерація спінових струмів у масивних немагнітних матеріалах з сильним спін-орбітальним зв'язком, які можуть бути перетворені в струми заряду за допомогою спінового ефекту Холла [3-7].

Ефекти спінової поляризації в тонких плівках вольфраму були досліджені з метою вивчення потенційних застосувань в електроніці та магнітних пристроях. Вольфрам є одним з матеріалів, відомих своєю високою теплопровідністю і стійкістю до високих температур, що робить його привабливим матеріалом для багатьох застосувань в електроніці. Однак останніми роками зростає інтерес до його використання в контексті спінтроніки та спінових транзисторів.

Ефект спінової поляризації в тонких плівках вольфраму пов'язаний з магнітною анізотропією, яка може бути використана для створення магнітокерованих пристроїв. Спін-орбітальна взаємодія в вольфрамі дозволяє спіну електрона взаємодіяти з орбітальним рухом. Це може впливати на властивості спінового транспорту в матеріалі (рис.1.3). Як відомо, вольфрам не є магнітним сам по собі, але може змінювати свої магнітні властивості через тангенціальну взаємодію з іншими магнітними матеріалами та магнітними структурами. Вольфрам також може проявляти магнітооптичні властивості і може бути використаний для створення сенсорів і пристроїв, які реагують на зміни магнітних полів.

Сильний зв'язок спін-орбітальної взаємодії 5d електронів викликає великий інтерес і сприяє виникненню спін-пов'язаних ефектів. Одним з найперспективніших ефектів є генерація спінових струмів у масивних



немагнітних матеріалах з сильним спіно-орбітальним зв'язком, які можуть бути перетворені в струми заряду за допомогою спінового ефекту Холла, що сприяє розвитку магнітних пристроїв. Ефективна генерація спінового струму за допомогою спінового ефекту Холла широко вивчалася в 5d перехідних металах, таких як Pt, Ta і W. Нещодавно, однак, ефективну генерацію спінового струму також було виявлено в 5d оксидах заліза. Це, ймовірно, пов'язано з особливою електронною структурою, в якій домінують лише 5d електрони, що суттєво відрізняється від 5d оксидів перехідних металів, які мають електронну структуру, в якій домінують як 6s, так і 5d електрони.

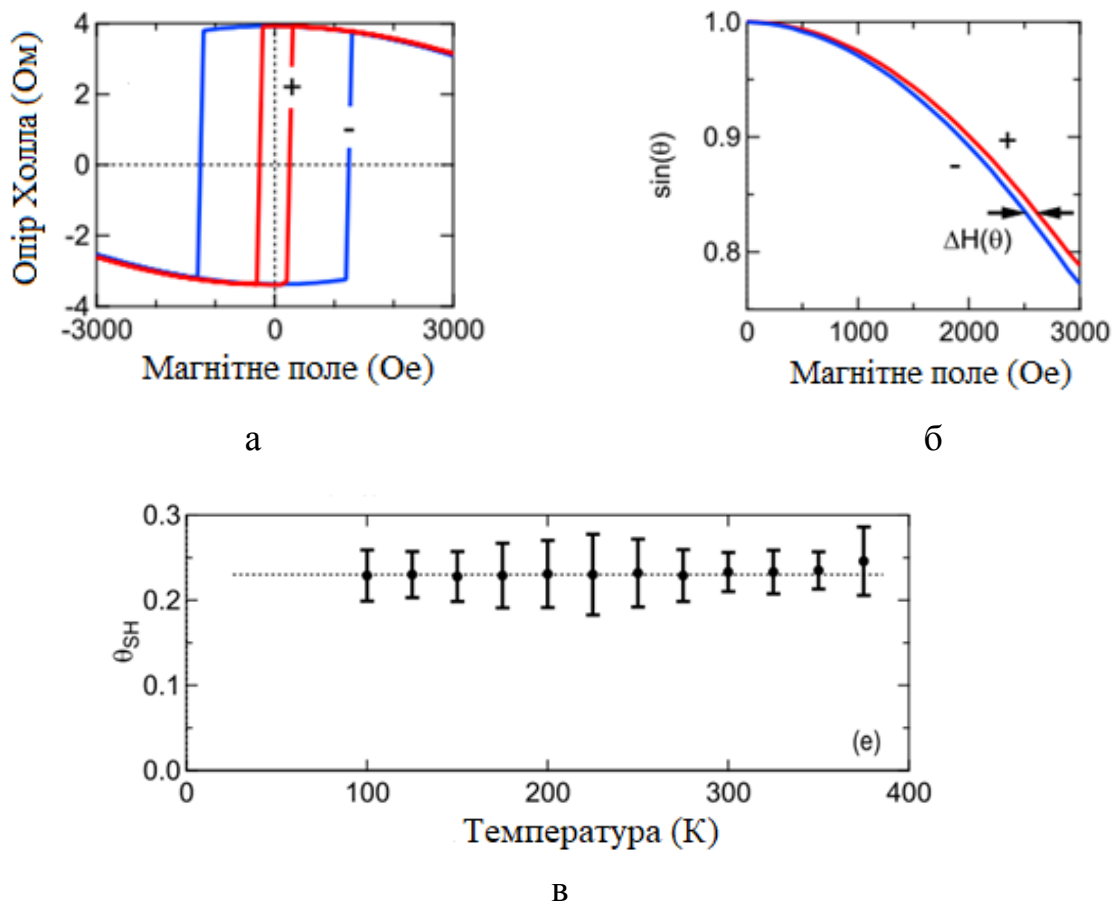


Рис.1.3. Магнітні характеристики для плівковій системі НК-W(O)/CoFeB/MgO з перпендикулярною магнітною анізотропією [6]: а – залежності опору Холла  $R_H$  ( $\beta=13^\circ$ ) для струмів  $\pm 3$  мА при 275 К; б – усереднені значення  $\sin(\theta) = R_H(H_x)/R_H(0)$  для позитивних і негативних полів; в – температурна залежність для спінового кута Холла

Поряд з цим в роботі [13] були досліджені особливості магніторезистивних властивості пластин W(110), викликані адсорбцією водню при різних температурах. Авторами було встановлено збільшення поверхневого розсіювання електронів провідності, спричинене адсорбцією моношару водню на поверхні зразків (рис.1.4.).

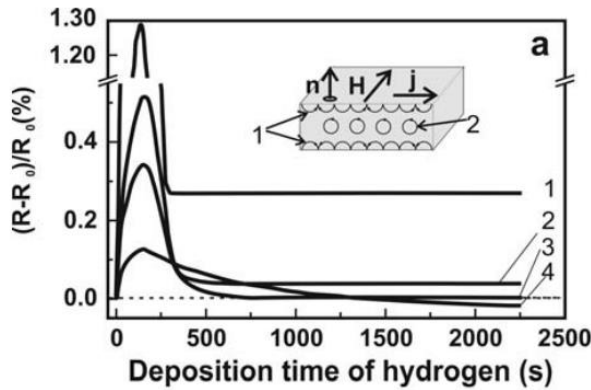


Рис.1.4. Магніторезистивні властивості ( $H \perp n$ ) тонкої пластинки W(110), викликані адсорбцією водню при різних температурах пластинки: 1 - 4,6 К, 2 - 9,8 К, 3 - 10,0 К та 4 - 14,6 К. Рисунок адаптований з роботи [13]

Вивчення ефектів спінової поляризації в тонких плівках вольфраму може відкрити нові можливості для розвитку спінтроніки, магнітроніки та інших суміжних технологій.

### 1.3. Адсорбційні властивості та детектування газів

Огляд технології створення наноструктур на поверхні матеріалу показав перспективні результати у виробництві наноструктурованих гідридів з підвищеними гідрогенсорбційними властивостями. Однак ці процеси, як правило, є витратними через великі вимоги до подальшої обробки та покращення властивостей поверхні. Для покращення об'ємних властивостей акцент може бути зроблений на досягненні наноструктурування по всьому об'єму матеріала.

Дослідження адсорбції водню на вольфрамових мембранах також можуть бути корисними для розробки нових методів його виявлення і вдосконалення

технологій зберігання і транспортування. Такі дослідження можуть допомогти підвищити безпеку та ефективність водневих систем, що є важливим аспектом при розробці подібних альтернативних джерел енергії. Адсорбцію водню на вольфрамових плівках можна вивчати з різних точок зору. Наприклад, можна вивчати кінетику адсорбції, тобто швидкість, з якою водень взаємодіє з поверхнею вольфрамової плівки. Також важливо вивчати термодинамічні властивості адсорбції, такі як теплота адсорбції, яка представляє собою енергію, що виділяється або поглинається при адсорбції водню на поверхні. Як приклад на рис.1.5 приведено схему типової вимірювальної комірки для детектування газів. Позолочені пружини контактують з плівкою  $n\text{-WO}_3$ . Електричний опір вимірюється приладом Keithley 2400 [9].

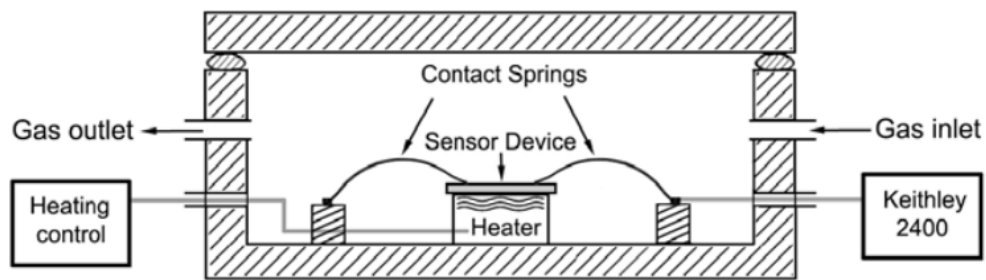


Рис. 1.5. Вимірювальна комірка для тестування реакції  $n\text{-WO}_3$  на газі [9]

Елементарна схема підключення сенсора наведена на рис.1.6. Послідовно до сенсора підключено резистор, на якому фіксується відповідне падіння напруги.

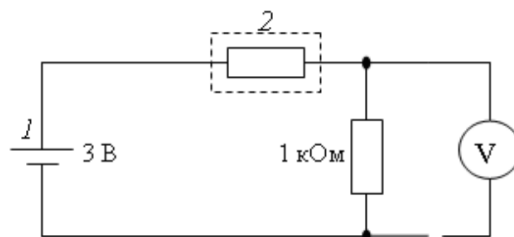


Рис. 1.6. Схема включення сенсора [14]: 1 – джерело живлення; 2 – сенсор

Як приклад на рис.1.7 наведено типову схему плівкового сенсора для детектування газів. Він виконаний у вигляді плівкового чутливого елемента з контактними площадками та металевими електродами, розміщеними на діелектричній підкладці [14]. Також схема може бути доповнена нагрівачем.

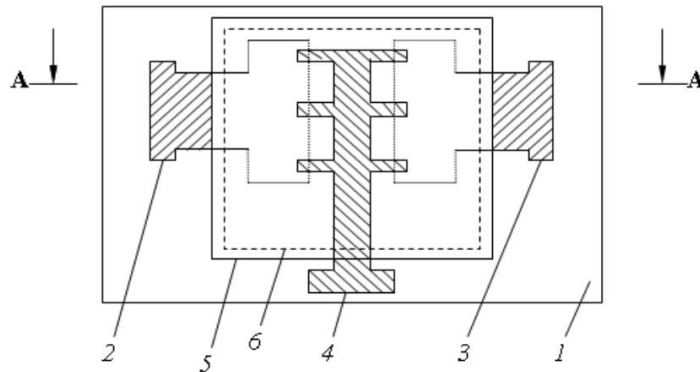


Рис. 1.7. Схема плівкового сенсора для детектування газів [14]: 1 – підкладка; 2-4 – електроди; 5 – діелектрична плівка; 6 – чутливий елемент

Оксид вольфраму добре відомі своєю поліморфною структурою та напівпровідниковою поведінкою, яка залежить як від розміру частинок, так і від відхилень від кисневої стехіометрії. За стандартних умов  $WO_3$  має моноклінну решітку, яка спочатку змінюється на орторомбічну з підвищенням температури до  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , а потім на тетрагональну вище  $740\text{ }^\circ\text{C}$ . Як і для інших оксидів перехідних металів, таких як  $ZrO_2$ , високотемпературну фазу можна стабілізувати до стандартних умов, використовуючи малі розміри зерен. В той же час, високотемпературна фаза може бути стабілізована до стандартних умов. Морфологія плівок  $WO_3$  осаджених при різних температурах на поверхню  $Si(100)$  приведені на рис.1.8.

Висока чутливість сенсорів вимагає мікроструктурної та хімічної стабільності, а також великого співвідношення поверхні до об'єму призначеної системи матеріалу для сенсорів. Обмеження використання напівпровідникових підкладок передусім полягають у хімічній нестабільності та нереагованості рівня Фермі при наявності цільового газу ( $H_2$ ) та температурному впливі.

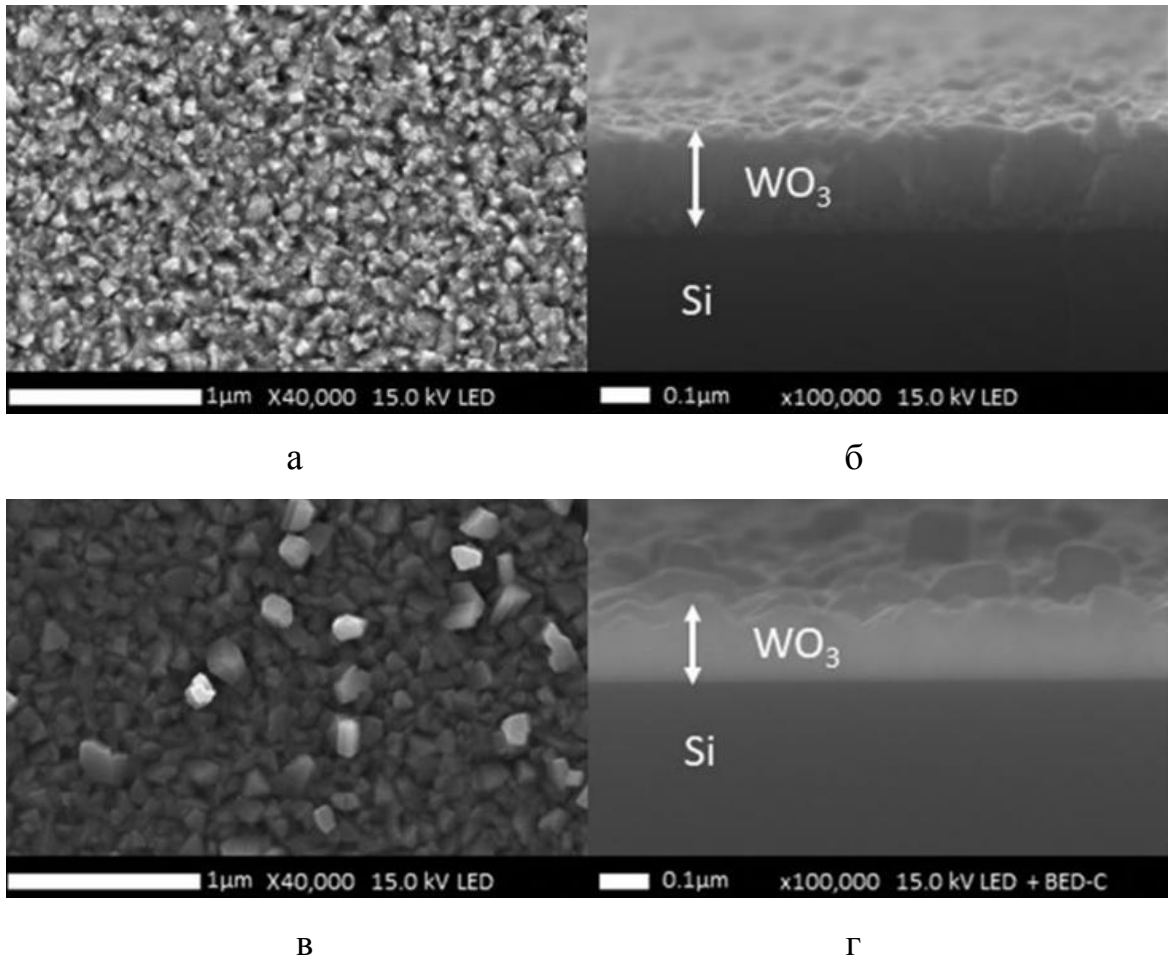


Рис.1.8. РЕМ зображення плівок  $\text{WO}_3$  осаджених при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (а,б) та  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (в,г) на поверхню  $\text{Si}(100)$ , вигляд зверху (а,в) та боковий переріз (б,г). Рисунок адаптовано з роботи [15]

У випадку сенсора на основі  $\text{WO}_3$  було показано значну стабільність. Електричні вимірювання опору проводилися зі швидкістю нагрівання  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$  і повторювалися 3 рази, що призвело до тривалого часу прямого вимірювання у 30 годин. Як показано на рис. 1.9а, що сенсор показував дуже повторювані стабільні значення опору під час нагріву і охолодження за допомогою вимірювань електричного опору.

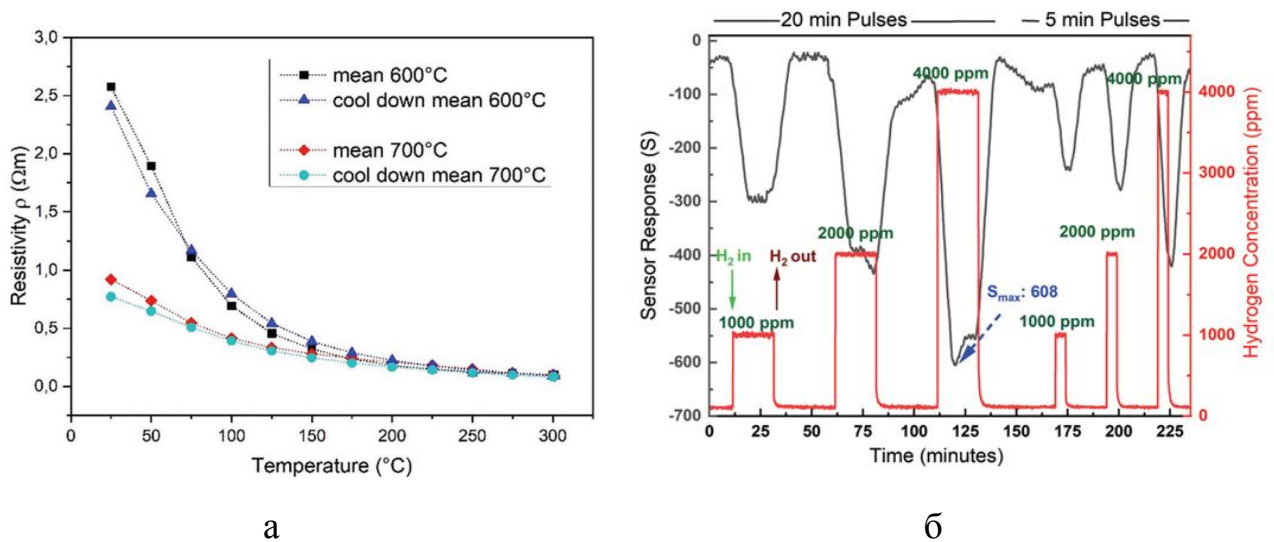


Рис.1.9. Температурні залежності електроопору плівок  $WO_3$  (а) та динамічна відповідь хімічного сенсора на основі тонких плівок  $WO_3$  (б) у залежності від концентрації газу та часу при різних концентраціях газу та часах впливу  $H_2$ . Рисунок адаптовано з роботи [15]

Оскільки плівки демонстрували стабільний опір до температури  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , очікувалася висока довговічність та стабільність при тестовій температурі  $100\text{ }^\circ\text{C}$ . Це можна було підтвердити на даних відгуку сенсора, як показано на рис. 1.9б. Ці дані показують, що сенсор завжди відновлюється до початкових значень опору після 240 хвилин тестування під дією  $H_2$ . Авторами роботи [15] було повторенно тестування газу 3 рази протягом тижня; результати відносно чутливості ( $S_{\max}$ ) не змінювалися більше ніж на 1%, що свідчить про довгострокову хімічну стабільність у редукуючій атмосфері  $H_2$  протягом 12 годин.

Важливою властивістю  $WO_3$  є те, що він є напівпровідником n-типу, що пояснюється наявністю кисневих вакансій, які діють як донорні домішки [16]. Як і інші оксиди перехідних металів, такі як  $SnO_2$ , вольфрам може легко займати нижчі валентності, наприклад,  $W^{4+}$  замість  $W^{6+}$ . Процес включає поверхневу реакцію, яка видаляє кисень з решітки, тим самим створюючи кисневі вакансії для підтримки зарядової нейтральності. Електрони від іонізації

кисневих вакансій і переходів між іонами  $W^{5+}$  і  $W^{6+}$  сприяють електропровідності  $WO_3$ . Зміни в стехіометрії кисню також визначають реакцію  $WO_3$  з навколишніми газами і змінюють його електропровідність. Поверхневі реакції з відновлювальними та окислювальними газами (такими як  $H_2S$  і  $O_2$ ) викликають утворення і зникнення кисневих вакансій, пов'язаних з обміном електронами з молекулами поглиненого газу.

Як приклад, розглянемо чутливість електропровідності  $n-WO_3$  до  $H_2S$  у повітрі як модельної системи для відновлювальних газів. В роботі [17] проведено дослідження структурних та електропровідних властивостей НК  $WO_3$  як функції умов обробки та відпалу. Для цього використовували тонкі плівки НК з діаметром кристалітів близько 5 нм, отримані методом мікрохвильового плазмового синтезу. Очікується, що в цій модельній системі поведінка електропровідності та реакція на навколишній газ визначаються високим відсотком атомів на границях та питомою поверхнею наночастинок.

Процеси адсорбції відбуваються на межі поділу фаз тверде тіло - газ і тверде тіло - рідина. Тверді поверхні геометрично і енергетично неоднорідні. Адсорбційні процеси завжди пов'язані зі структурою та властивостями твердої поверхні. Тверді адсорбенти характеризуються наявністю пор. Розмір і форма останніх впливає на адсорбцію, кількісні та якісні властивості, тобто змінюють механізм адсорбції. Інтерфейс непористого адсорбенту співпадає з контуром твердого тіла. Для пористих адсорбентів ця поверхня більша через наявність пор. Пористі адсорбенти часто використовують у вигляді порошку. Слід відмітити, що питома поверхня пористих адсорбентів залежить від поверхні пор і суттєво перевищує питому поверхню непористих адсорбентів. Пористість не тільки різко збільшує питому поверхню адсорбентів але й впливає на механізм адсорбції. Адсорбція газів на адсорбентах може бути досягнута шляхом адсорбції газів на непористих адсорбентах і та макропористих адсорбентів, що дуже відрізняється від адсорбції на макропористих адсорбентах.

Авторами роботи [18] повідомляється про виготовлення асиметричного суперконденсатора з використанням нанотрубок  $WO_3$ , що з'єднують електроди. Ємність становить  $2575,3 \text{ мФ/см}^2$  при густині струму  $3 \text{ мА/см}^2$ , а питома ємність -  $615,7 \text{ Ф/г}$  при густині струму  $1 \text{ А/г}$ . Асиметричні суперконденсатори мають широкий діапазон робочої напруги  $1,8 \text{ В}$  і високу щільність енергії:  $80,1 \text{ Вт/кг}$  при щільності потужності  $3240 \text{ Вт/кг}$  і  $49,5 \text{ Вт/кг}$  при  $16 \text{ 200 Вт/кг}$ . Крім того, він має високу розрядну ємність  $1121,4 \text{ мАг/г}$  при першому розряді і стабільну ємність  $871,9 \text{ мАг/г}$  після 200 циклів. Електроди  $WO_3$ , синтезовані з пучків нанотрубок, виявилися потенційними матеріалами-кандидатами для пристроїв зберігання енергії.

#### **1.4. Оптичні ефекти в плівках вольфраму та його оксидах**

Оптичні властивості плівок вольфраму та його оксидів є предметом інтенсивних досліджень в науці і техніці. Оптичні властивості плівок вольфраму та його оксидів важливі для різноманітних застосувань, включаючи електроніку, оптичні прилади, енергетичні технології та сенсори. Дослідження в цій галузі включають вивчення спектральних властивостей, поглинання і розсіювання світла, фотолюмінесценції та інших оптичних явищ [19,20].

Вольфрам та його оксиди можуть мати різні спектри оптичного поглинання та пропускання залежно від їхньої структури та хімічного складу. Це має важливе значення для розробки оптичних фільтрів, склоподібних матеріалів та інших оптичних пристроїв. Вольфрам і його оксиди можуть мати значний вплив на фотоелектричні процеси, такі як фотоіндукований струм, фоточутливість і фотодетекцію. Це має важливе значення для технологій сонячної енергетики та оптичних сенсорів. Деякі сполуки та оксиди вольфраму випромінюють світло, коли їх збуджують ультрафіолетом або видимим світлом. Це може бути важливим для розробки оптичних діодів, лазерів та інших оптичних пристроїв. Властивості дисперсії та поглинання світла вольфрамових



плівок можуть впливати на їхні характеристики в таких сферах застосування, як захисні покриття, антивідблискуючі шари та інші оптичні покриття. Вольфрам та його оксиди широко використовуються в оптичних пристроях, таких як дзеркала, лінзи та оптичні волокна. Їх оптичні властивості відіграють важливу роль у забезпеченні високої ефективності та якості цих пристроїв [18,19].

На рис.1.10 синє забарвлення деяких зразків походить від надлишку вольфраму і не повинно сприйматися як синє забарвлення оксиду вольфраму під час редукції в електрохімічній клітці при потенціалі  $-0,7$  В відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (включений стан) або  $1,5$  В відносно  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (виключений стан) у контакті з  $0,1$  М сульфатної кислоти.

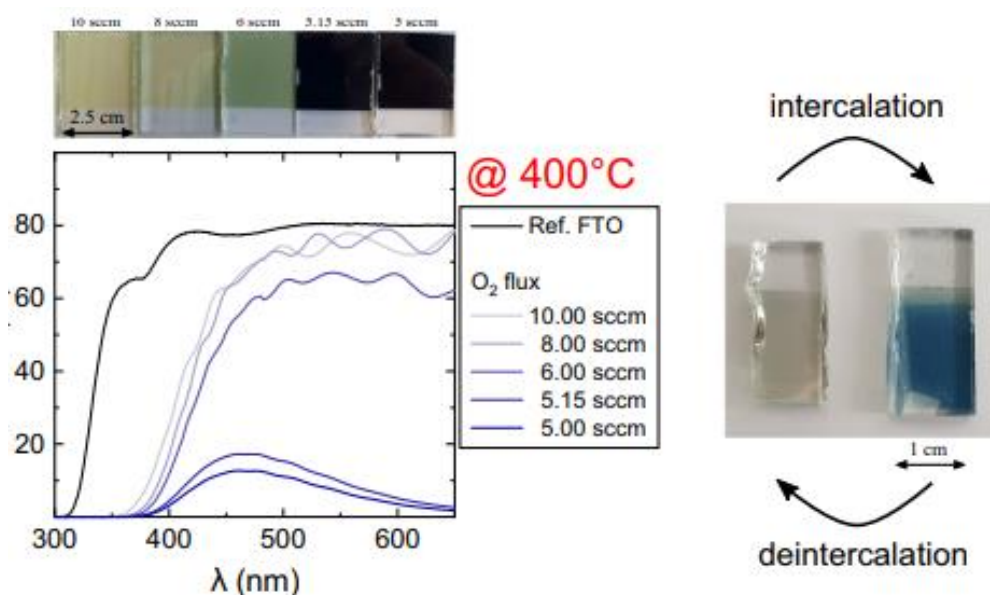


Рис. 1.10. Оптичні криві пропускання та фотографії зразків оксиду вольфраму, вирощених методом іонно-променевого синтезу при температурі  $400$  °С (б) за умов зміни потоку  $\text{O}_2$ , накладеного на фіксований потік  $2$   $\text{cm}^3/\text{хв}$  аргону. Рисунок адаптовано з роботи [19]

Як приклад хромогенні тонкі плівки – важливий компонент розумних вікон. Це важливий компонент для регулювання потоку видимого світла і теплового випромінювання. Електрохромні матеріали, такі як оксид вольфраму, були

продемонстровані в таких пристроях. Плівки оксиду вольфраму можуть бути отримані за допомогою реактивного іонно-променевого розпилення. Підбираючи різні газові суміші і температури росту в процесі розпилення, можна регулювати властивості отриманих шарів. Зокрема, флуктуації температури росту впливають на структуру отриманих зразків. В результаті змінюються оптичні та електрохімічні властивості.

Підбираючи певні реакційноздатні гази, можна осаджувати плівки різного складу – від безбарвних до синіх. Також можна осаджувати сині тонкі плівки. Оптична смуга пропускання становить до 75% для шару, легованого киснем.

Крім того, були також вирощені зразки оксиду вольфраму, легованого воднем. Покращено Покращене електрохромне перемикання спостерігалось в шарі, легованому Нр. Це, ймовірно, пов'язано з деякою попередньою обробкою.

Вивчення оптичних властивостей плівок вольфраму та його оксидів є важливим для подальшого розвитку різних оптичних технологій і застосувань у сучасній техніці.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 2.1. Формування структури та фазового складу плівок

Плівки вольфраму отримували методом електронно-променевого випаровування з чистотою 99,99% у високому вакуумі при тиску  $p = 10^{-4}$  Па. Для цієї процедури використовувалося спеціальне експериментальне обладнання в вакуумній установці (рис.2.1). Комбінація форноса та турбомолекулярного насоса дозволяє досягти зазначений ступінь вакууму. Поряд з цим в даній установці передбачено можливість напуску газів заданої концентрацією. Основні компоненти установки та пристрої для отримання та дослідження плівок виготовлені з нержавіючої сталі. Контроль за вакуумом здійснювався за допомогою термопарних манометрів та іонізаційних манометрів. Методика отримання плівок та комплексних досліджень електрофізичних та магніторезистивних властивостей наведені в [22-29].

Контроль товщини плівок здійснювався методом кварцового резонатора, який забезпечує точність 15% у робочому діапазоні температур за умови, що маса плівки не перевищує 1% від маси резонатора. Робочу камеру, виготовлену з нержавіючої сталі, оснащено гумовими ущільнювачами для забезпечення вакуумної герметизації. Пристрої для нанесення плівок з вольфраму та їх подальшого дослідження розміщувалися всередині робочої камери. Все обладнання встановлювалося на металевих штативах, під якими розміщували пристрої для деформування та відпалювання плівкових сплавів, монокристали NaCl, датчик товщини, термопару тощо. Для запобігання забруднення на початкових стадіях конденсації використовувалася механічна заслінка.

В автоматичному режимі за допомогою цифрових мультиметрів реєструвалися експериментальні дані про електроопір плівок і температуру відпалювання. Постійно вимірювалися електричний опір плівок з точністю  $\pm 0,05\%$  і температура підкладки з точністю  $\pm 1\text{K}$ . Термообробку плівок у

діапазоні температур від 300 до 850 К здійснювали за допомогою мідного термостолика. Для відпалу до 750 К використовували спеціально відполіровані термостійкі скляні підкладки. Відстань між контактами на підкладці вважалася довжиною плівки, а ширина регулювалася за допомогою маски.

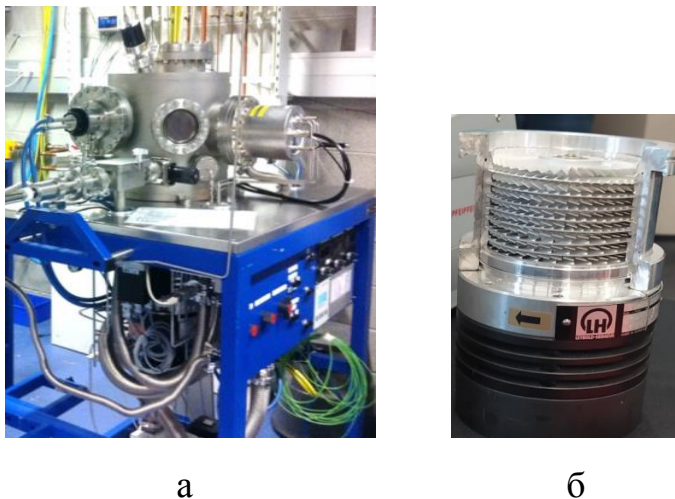


Рис.2.1. Зовнішній вигляд вакуумної установки (а) та турбомолекулярного насоса (б)

Для отримання плівок вольфраму застосовували електронно-променевої гармати. Як приклад розглянемо універсальну конструкцію з водяним охолодженням (рис.2.3). Швидкість конденсації плівок  $W$  знаходилась в межах від 0,1 до 1,6 нм/с [2].

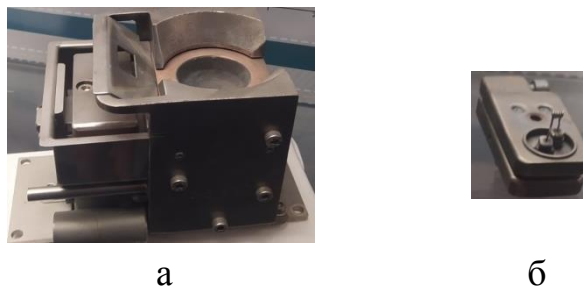


Рис.2.2. Зовнішній вигляд електронно-променевої гармати з водяним охолодженням (а) та її катодного вузла (б)

Конденсація плівок вольфраму при низьких швидкостях 0,1 нм/с сприяє формуванню аморфної фази, яка перетворюється на ГЦК (домішкову) або ОЦК фазу при збільшенні температури підкладки. Композиційні фазові діаграми тонких плівок вольфраму і залежності структурно-фазового складу від температури підкладки наведені в роботах [24-28]. Автори відзначили, що для плівок d-металів товщина плівок, при якій домішкові або аморфні фази залишаються стабільними під час процесу конденсації за інших однакових умов, зменшується зі збільшенням температури підкладки. Встановлено, що збільшення швидкості конденсації до 1,6 нм/с і нагрівання підкладки до температури 450 К призводить до утворення нанодисперсних плівок ВСС-W (рис. 2.3, табл. 2.1). Термічний відпал цих плівок до температури 750 К в умовах вакууму не призводить до істотних змін їх мікроструктури та фазового складу.

Для дослідження структури та фазового складу плівкових матеріалів застосовувались електроннографічні та електронно-мікроскопічні методи при використанні просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125К.

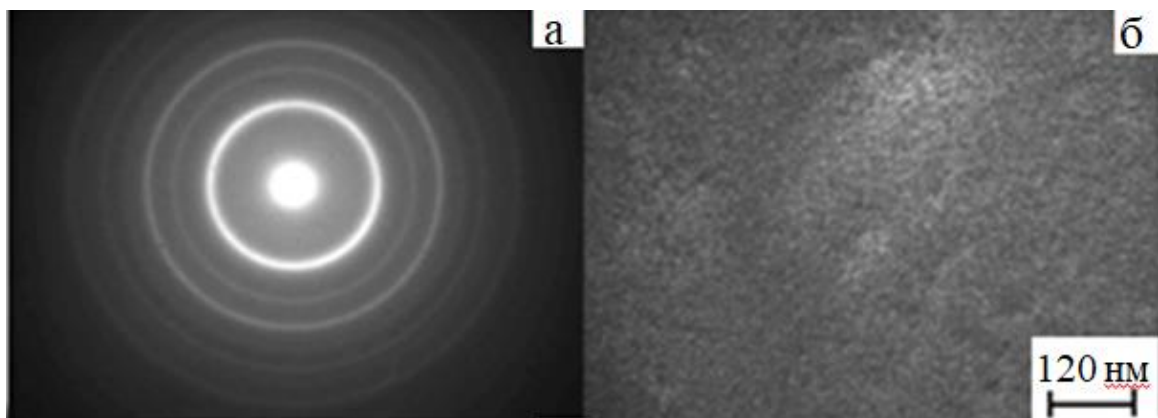


Рис.2.3. Електроннограма (а) і мікроструктура (б) невідпалених плівок вольфраму товщиною  $d \cong 20$ нм

Таблиця 2.1

**Розшифрування електронограм від невідпалених плівок ОЦК-W**

№	І,в.о.	$d_{hkl}$ , нм	hkl	$a$ , нм
1	Д.С	0,223	110	0,315
2	сл	0,157	200	0,314
3	С	0,129	211	0,316
4	сл	0,111	220	0,314
5	ср	0,100	310	0,316
6	Д.сл	0,091	222	0,315
		$\bar{a} = 0,315 \pm 0,001$ нм,	$a_0 = 0,316$ нм	

Д.С. – дуже сильна, ср. – середня, сл. – слабка

**2.2. Термо- та тензорезистивні властивості**

Температурні залежності електроопору плівок досліджували на полірованих скляних пластинах з молібденовими електродами. Для забезпечення стабільності термометричних властивостей і процесу рекристалізації плівкові плівки піддавалися термообробці в діапазоні температур від 300 К до 750 К з постійною швидкістю 3-5 К/хв за принципом «нагрівання  $\leftrightarrow$  охолодження». схема. Розрахунок термічного коефіцієнта опору базується на експериментальній залежності опору від температури.

Властивості на розтяг тонкоплівкових матеріалів досліджували на полірованих тефлонових (політетрафторетиленових) підкладках за допомогою спеціального деформаційного пристрою на основі мікрометричної конструкції (рис. 2.3) [2]. Діапазон деформації типу поздовжнього розтягування становить 1%, розмір кроку 0,05%, здійснюється за схемою «навантаження  $\leftrightarrow$  розвантаження». Експериментальна залежність опору (R) від поздовжньої деформації ( $\epsilon_l$ ) дозволяє визначити коефіцієнти чутливості до поздовжньої деформації ( $\gamma_l$ ).

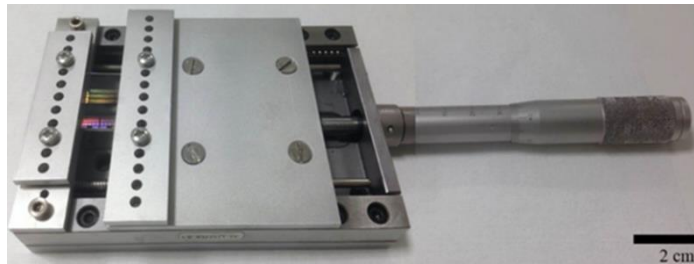


Рис.2.3. Деформаційний пристрій на основі мікрометра. Рисунок адаптовано з роботи [2]

Для вимірювання опору плівки використовувалася двоточкова схема вимірювання. Значення опору контактів, а також вимірювального кабелю становить приблизно 0,1 Ом (точність вимірювання опору). Під час деформації плівки опір безперервно реєстрували з інтервалами приблизно 0,5 секунди. Для запобігання окисленню плівки експериментальні дослідження проводились безпосередньо у вакуумній камері.

Після осадження контакти витримували при вказаній температурі ще 15 хвилин. Після охолодження до кімнатної температури та стабілізації протягом 30 хв. До них щільно притискаються поліровані блок-контакти з фольгованого міддю текстоліту. Відстань між контактами становить 15 мм і на 2 мм перевищує довжину деформаційної частини, ширина якої становить 5 мм. Геометрія підкладки та відстань між контактами визначають початкову довжину плівки, яка залишається постійною.

Отримані розмірні залежності коефіцієнта тензочутливості, питомого опору та температурного коефіцієнта опору (рис.2.4) дозволили в рамках теорії Фукса-Зондгеймера та Майадаса-Шатцкеса провести оцінку електричних параметрів плівок [24-28].

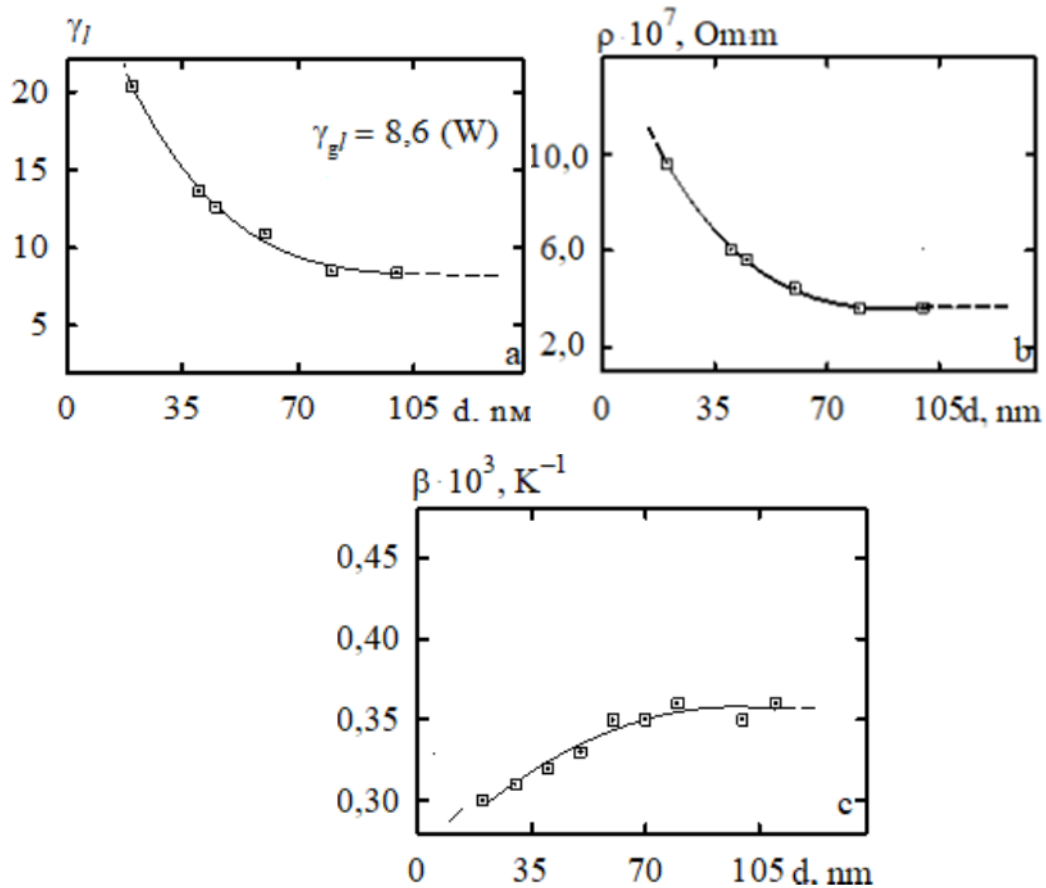


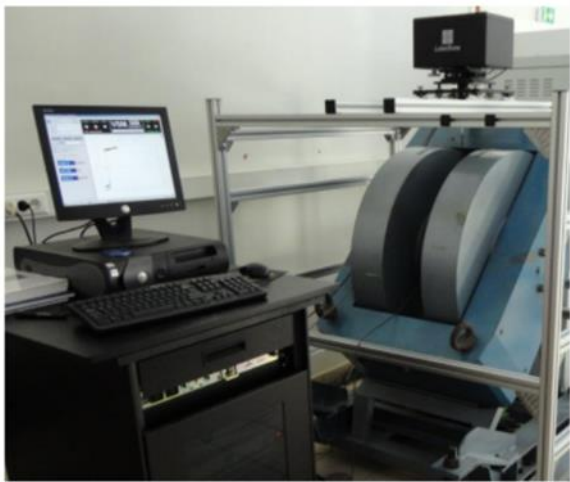
Рис. 2.4. Розмірні залежності коефіцієнта поздовжньої чутливості до розтягу (а), питомого опору (б) і температурного коефіцієнта опору (в) для плівок вольфраму

### 2.3. Методика дослідження магнітних характеристик

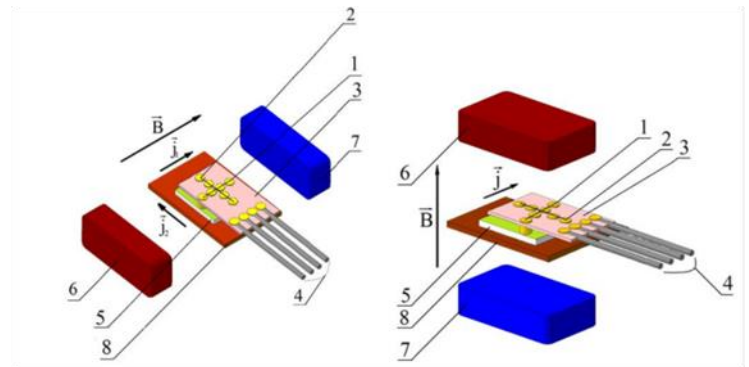
Для дослідження магнітних характеристик плівок застосовуються спеціальне обладнання [23,24]. Вібраційний магнітометр VSM-7312 американської компанії Lake Shore Cryotronics Inc., зовнішній вигляд якого показано на рис. 2.5а, дозволяє експериментально досліджувати магнітний момент та його кутові залежності в широкому діапазоні полів і температур для всіх типів матеріалів (діамагнетики, парамагнетики, феромагнетики, антиферомагнетики, феримагнетики, магнітооптичні та анізотропні матеріали,



порошки, нанокристалічні та субмікронні плівки, монокристали, монокристалічні пластини тощо) за допомогою комп'ютеризованого комплексу [30].



а



б

в

Рис. 2.5. Зовнішній вигляд вібраційного магнітометра VSM-7312 (а), схематичне з'єднання контактів і розташування зразка відносно полюсів магніту при вимірюванні магнітних параметрів у поздовжній та поперечній (б) і перпендикулярній (в) геометріях вимірювання [30]: 1, 2 – натискні контакти; 3 – обшивка з натискними контактами; 4 – виводи для підключення мультиметра; 5 – досліджуваний зразок; 6, 7 – електромагніти; 8 – накладка-тримач.

## РОЗДІЛ 3

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

#### 3.1. Структурно-фазовий склад та електрофізичні властивості

При швидкості конденсації 0,1 нм/с та температурі підкладки 400 К в умовах технологічного вакууму  $\sim 10^{-4}$  Па утворювалися лише аморфні плівки а-W. Після їхнього термічного відпалювання до 750 К в вакуумі було зафіксовано формування а-W+W<sub>3</sub>O (рис.3.1а,б). Це підтверджено формуваннями іншого контрасту в аморфній матриці, які відповідають кубічній  $\beta$ -фазі W<sub>3</sub>O. Згідно авторів [24-28] подібні аномальні фази (рис.3.1в [24]) стають стабільними завдяки дії розмірних домішкових ефектів і вони є фазами проникнення залишкових атмосферних газів в металеву решітку.

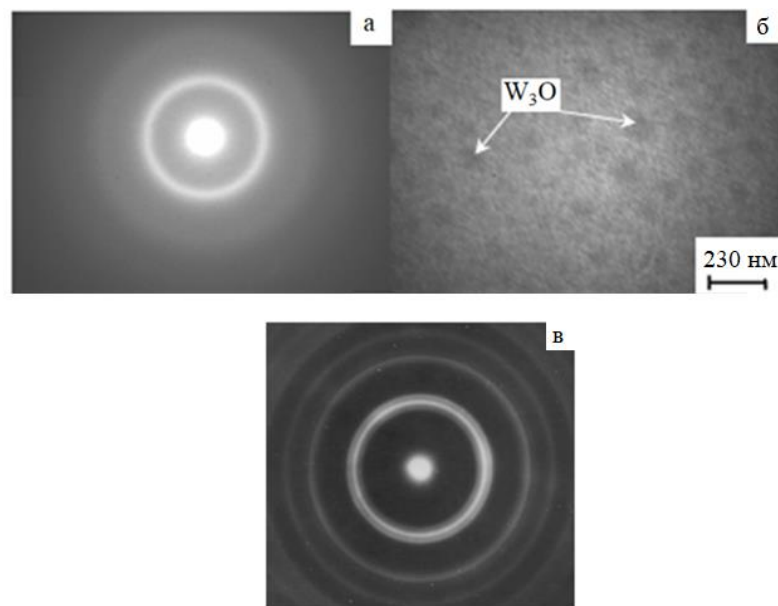


Рис.3.1. Електронограма (а), мікроструктура відпалених аморфних плівок вольфраму (б) та дифрактограма від кристалографічних площин аномальної фази з ґраткою А-15 типу W<sub>3</sub>O (в). Фазовий склад: а-W+W<sub>3</sub>O (внутрішнє розмите кільце і темні точки на мікроснімку)

Подальше збільшення температури підкладки до 450 К та швидкості конденсації до 1,5 нм/с призводить до формування нанокристалічних плівок

ОЦК-W з розміром зерен від 5 нм до 10 нм.

Після термічного відпалювання до 750 К таких зразків в умовах технологічного вакууму на електронограмах зафіксовано дифракційні максимуми від кристалографічних площин ОЦК-W + ГЦК-W(C,O)<sub>x</sub> [28]. Таким чином варіюванням технологічних параметрів формуються плівки визначеного структурно-фазового складу (рис.3.2, табл.3.1).

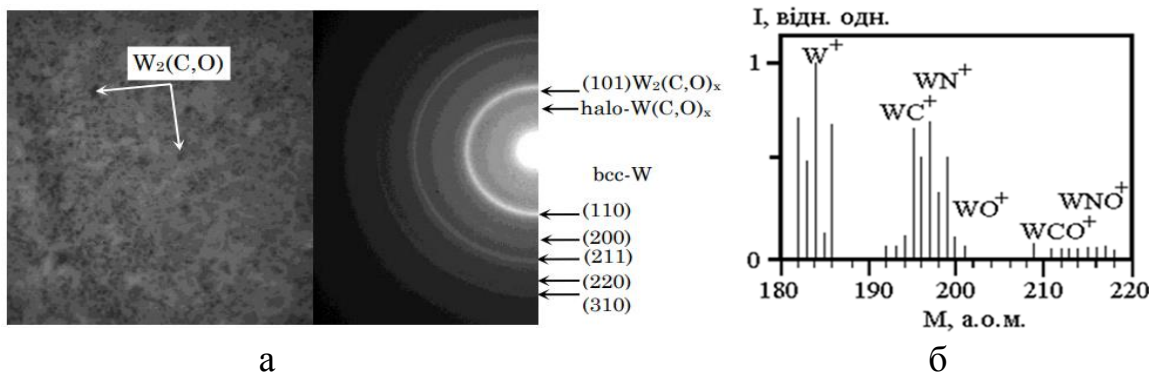


Рис.3.2. Мікроструктура, відповідна електронограма (а) та мас-спектр відпалених нанокристалічних плівок вольфраму. Фазовий склад: ОЦК-W+сліди W<sub>2</sub>(C,O)

Таблиця 3.1

### Розшифрування електронограм від плівки W+WO<sub>x</sub>

№	I, в.о.	d <sub>hkl</sub> , нм	hkl	a, нм	Фаза	a, нм
аморфний стан						
1	гало	0,226	-	-	a-W+W <sub>3</sub> O	Фазовий склад: a-W + куб-W <sub>3</sub> O, a <sub>0</sub> (куб-W <sub>3</sub> O)= 0,505нм
2	гало	0,142	-	-	a-W+W <sub>3</sub> O	
нанокристалічний стан						
1	гало	0,343	-	-	W <sub>2</sub> (C,O)	Фазовий склад: ОЦК-W + сліди W <sub>2</sub> (C,O), a (W)=0,315 ± 0,001нм, a <sub>0</sub> (W)=0,316 нм
2	Д.С	0,223	110	0,315	ОЦК- W	
3	сл	0,158	200	0,316	ОЦК - W	
4	С	0,129	211	0,316	ОЦК - W	
5	сл	0,111	220	0,314	ОЦК - W	

Д.С. – дуже сильна, ср. – середня, сл. – слабка

Експериментальні залежності відносної зміни опору від поздовжньої деформації для плівок товщиною  $d \cong 20$  нм наведено на рис. 3.3а. Вони давали змогу визначати коефіцієнт тензочутливості за тангенсом кута нахилу.

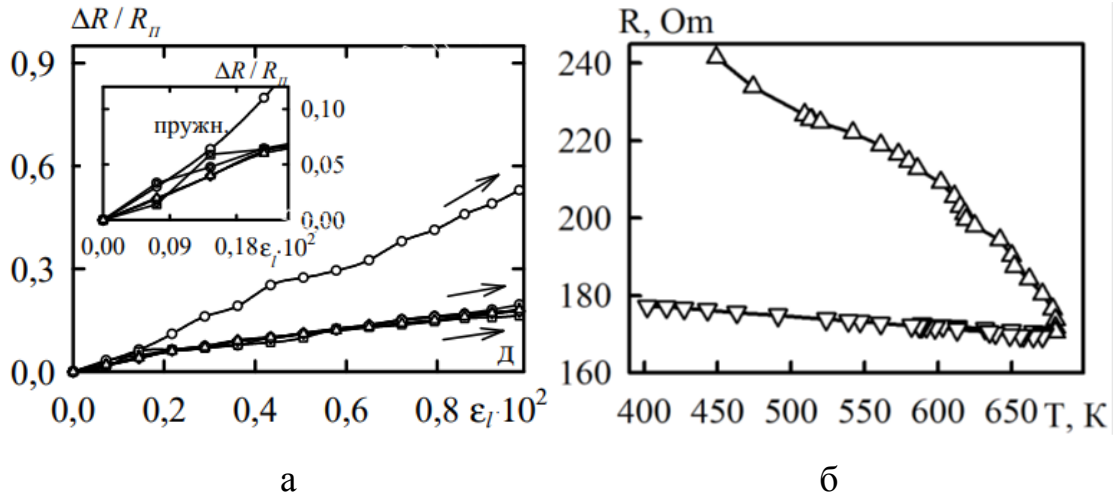


Рис.3.3. Деформаційні (а) та температурні (б) залежності для плівок вольфраму

Температурні залежності (рис.3.3б) для плівок вольфраму гетерогенного складу мали напівпровідниковий характер на термостабілізованих циклах. Це пов'язано з наявністю відповідних домішкових фаз в досліджуваних плівках (рис.3.2, табл.3.1).

Тензометрія плівок вольфраму була проведена в режимах пружно- або квазіпружнодеформованої плівки. При цьому деформація підкладки залишалася лише пружною. Перехід пружна-пластична деформація може бути визначений за зміною кута нахилу деформаційних залежностей електроопору плівок, що типово найбільш виражено на I деформаційному циклі. Таким чином було зафіксовано, що можливий перехід від пружної до пластичної деформації в плівках хрому, заліза та нікелю відповідно спостерігається при  $\varepsilon_{lner} \cong 0,15\%$ ,  $0,30\%$  та  $0,16\%$ . Це узгоджується з відомими експериментальними даними [26628,29]. В нанокристалічних плівках вольфраму цей перехід  $\varepsilon_{lner} > 1\%$ .

Слід відмітити, що механічні властивості кристалічних матеріалів залежать від механізму деформації, спричиненого міграцією дислокацій вздовж

кристалічних площин. Цей процес деформації більш виражений у матеріалах з великими розмірами зерен. Відповідно до співвідношення Холла-Петча [1], механічну міцність матеріалу можна підвищити, зменшивши середній розмір зерна. Вчені, які підтвердили цю залежність, провели ряд експериментів і дійшли висновку, що зменшення розміру зерна до нанометрового діапазону збільшує подрібнення зерна і покращує механічні властивості.

Зі зменшенням розміру зерна міцність зростає завдяки накопиченню дислокацій на межах зерен, що пригнічує пластичну деформацію. Коли розмір зерна стає нижче 100 нм, тобто в області НК, спостерігається невелике відхилення від цієї залежності, але вона все ще залишається справедливою. Нижче розміру зерна 10 нм міцність матеріалу починає знижуватися, що також відомо як зворотна поведінка Холла-Петча.

Зі зменшенням розміру зерна з мікрометрової області НК матеріали демонструють лінійну залежність Холла-Петча (межа плинності/жорсткості в залежності від розміру зерна). Однак, коли розмір зерен падає нижче 10 нм, НК матеріали відхиляються від закону Холла-Петча. Накопичення дислокацій вважається основним механізмом зменшення пластичної деформації, коли розмір зерен знаходиться в мікрометровому діапазоні. Зменшення розміру зерна збільшує кількість границь зерен, які в кінцевому підсумку діють як бар'єр проти дислокацій в НК матеріалах і покращують їх механічні властивості. При розмірі зерна менше 10 нм спостерігається від'ємне співвідношення, відоме як обернене відношення Холла-Петча.

Грубозернисті метали зазвичай мають високу пластичність, але низьку міцність. Однак за останні кілька десятиліть зменшення зерен до нанорівня значно підвищило міцність, але часто ставило під загрозу пластичність. Низька пластичність наноструктурованих металів створила серйозні проблеми для їх потенційного використання: пластичність НК металів є актуальною темою досліджень вже більше десяти років.

Після розуміння визначення пластичності та факторів, які найбільше впливають на пластичність, можна розробити підходи до покращення текучості: для підвищення межі текучості НК-металів найефективнішим підходом є збільшення швидкості деформаційного зміцнення. Іншими словами, необхідно створювати наноструктури, які ефективно блокують і накопичують дефекти у вигляді дислокацій, оскільки НК метали мають високий екстремальний напружений стан і тому потребують значно більшого деформаційного зміцнення для збереження такої ж пластичності [1,2,29].

Важливо відзначити, що у НК металах межі зерен більше не є ефективними для накопичення дефектів у вигляді дислокацій. Це пов'язано з тим, що розмір зерна настільки малий, що джерела дислокацій більше не існують у внутрішніх областях зерна, і межа зерна стає джерелом і стоком для дислокацій без значного накопичення. Для того, щоб блокувати і накопичувати дефекти, необхідно створити бар'єри проти дислокацій всередині зерна.

### **3.2. Спіновий ефект Холла в плівках вольфраму та його оксидах**

Однією з основних проблем у сфері спін-електроніки, яка використовує спін електрона замість його заряду, є створення потужних струмів електронів з поляризованими спінами [30-33]. Один із способів зробити це - використовувати феромагнетик як поляризатор, принцип, що використовується в магнітних тунельних переходах; однак ці пристрої мають проблеми з надійністю. Альтернативою є спіновий ефект Холла, де пропускання зарядового струму через матеріал генерує спіновий струм у поперечному напрямку, але ефективність цього процесу зазвичай є невеликою. Спіновий ефект Холла в вольфрамі, зокрема у його високоомній  $\beta$ -фазі, генерує достатньо потужні спінові струми, щоб спричинити перемикання намагніченості сусіднього феромагнетика; в той же час вольфрам не спричиняє дисипації

енергії в феромагнетику. Ці властивості дозволили ефективну та надійну роботу прототипових пристроїв для спінтроники.

Спінполяризаційний ефект в тонких плівках вольфраму є важливим для розробки нових магнітних матеріалів і застосувань, таких як магнітна пам'ять, сенсори та квантова обробка інформації. Взаємозв'язок між адсорбцією та магніторезистивними властивостями підкреслює їх значний потенціал для розвитку нових технологій у сучасній електроніці. Як відомо, адсорбція відбувається, коли атоми або молекули речовини поглинаються або прилипають до поверхні матеріалу. Беручи до уваги нанометрові розміри кристалітів, властивості адсорбції плівок вольфраму можуть значно відрізнятися від спостережених у об'ємних зразках (плити, стрічки тощо). Для нанокристалічних плівок вольфраму об'єм поверхні стає вирішальним фактором у визначенні їх властивостей адсорбції. Зменшення розміру зерна може призвести до збільшення поглинаючої поверхні матеріалу, що відповідно підвищує його здатність адсорбувати речовини з навколишнього середовища. Крім того, електронні властивості нанокристалічних плівок вольфраму також можуть впливати на їх властивості адсорбції. Наприклад, зміни в електронній структурі, які виникають внаслідок квантових ефектів розміру, можуть впливати на взаємодію між атомами та молекулами речовин [2-9].

У роботі [6] досліджувалася температурна залежність струму перемикавання для перпендикулярно намагнічених плівок  $\text{CoFeB}$ , що відкладені на нанокристалічні плівки вольфраму з високим вмістом кисню: НК-W(O). Кут обертання спіну  $|\Theta_{\text{SH}}| \approx 0,22$  не залежить від температури, тоді як струм перемикавання значно зростає при низьких температурах. Найвищі значення для металу спостерігалися для  $\beta\text{-W}$  зі структурою A15; після уважної оптимізації умов росту плівки були знайдені значення між  $|\Theta_{\text{SH}}| = 0,33$  і  $|\Theta_{\text{SH}}| = 0,4$  для металу. Автори показали, що НК-W(O) нечутливий до відпалювання. Тому це може бути хорошим вибором для інтеграції спін-приводної інформаційної

записи Холла в магнітну пам'ять або логічні пристрої, що потребують високотемпературного процесу під час виробництва.

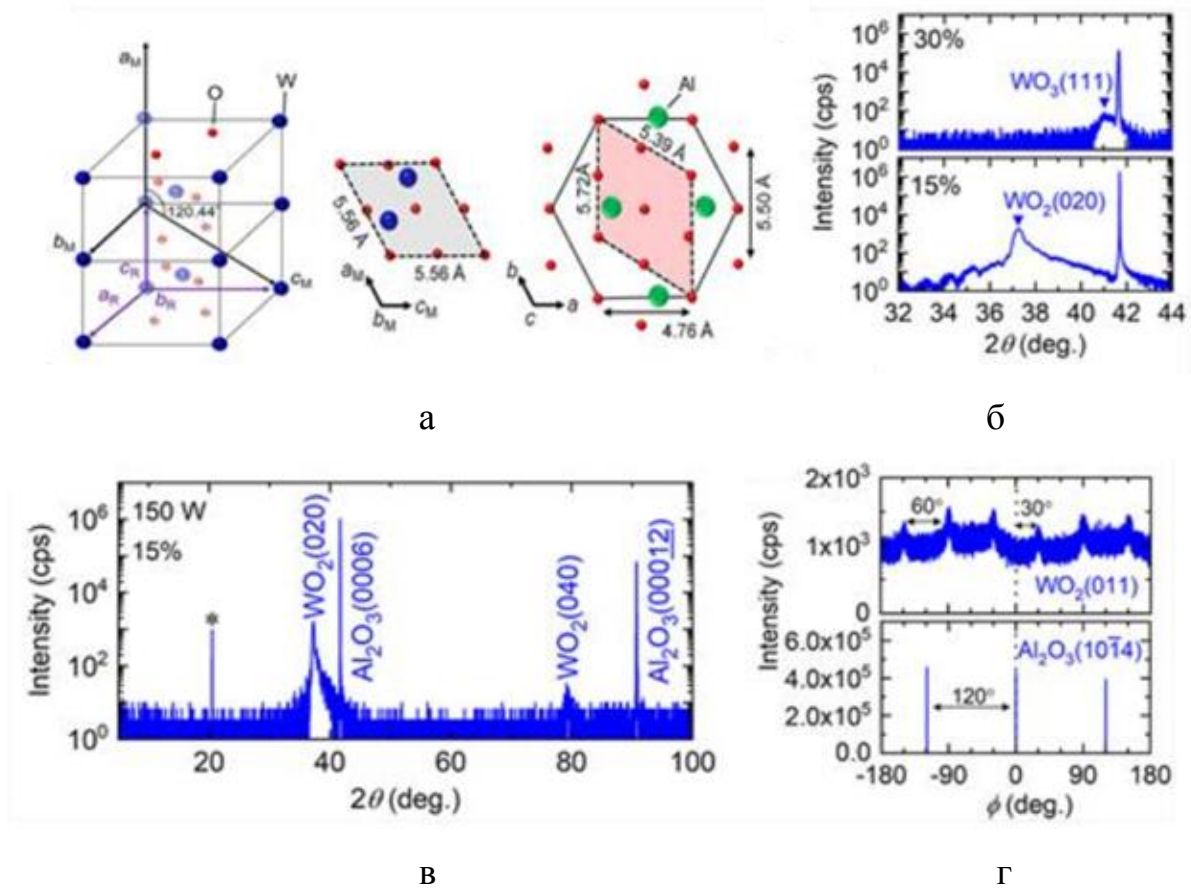


Рис.3.4. Структура та спектри рентгенівської дифракції від кристалографічних площин плівки  $WO_2$  [5]: а – ліворуч ілюстрація структури для моноклінної (M)  $WO_2$  (просторова група № 14 P21/c), праворуч псевдорутилу (R)  $WO_2$ ; б – збільшене зображення сканування навколо відбиття  $WO_2(020)$  та рентгенограми навколо псевдокубічного відбиття  $WO_3(111)$  в умовах часткового вмісту кисню 30%; в – спектр рентгенівської дифракції від кристалографічних площин плівки плівки  $WO_2$ , вирощеної на підкладці  $Al_2O_3(001)$  в умовах розпилення з частковим вмістом кисню 15% і потужністю 150 Вт, зірочка вказує на заборонені (003) рефлексії  $Al_2O_3$ ; г – дифракція азимутального  $\phi$ -сканування для підкладки  $Al_2O_3$  (внизу) та дифракції (011) для плівки  $WO_2$  (угорі)



Дослідження спінової поляризації в тонких плівках вольфраму має важливе значення для розвитку нових магнітних матеріалів та застосувань, таких як магнітна пам'ять, сенсори та квантова обробка інформації. Взаємозв'язок адсорбційних та магніторезистивних властивостей обумовлює їх значний потенціал щодо розвитку нових технологій в сучасній електроніці. Як відомо адсорбція відбувається, коли атоми чи молекули речовини поглинаються або адгезуються поверхнею матеріалу. З урахуванням наномасштабних розмірів кристалітів, адсорбційні властивості плівок вольфраму можуть виявитися значною мірою відмінними від тих, що спостерігаються в масивних зразках (пластин, стрічок, тощо). Для нанокристалічних плівок вольфраму, поверхневий об'єм стає важливим фактором у визначенні їхніх адсорбційних властивостей. Зменшення розміру зерен може призводити до збільшення поглинальної поверхні матеріалу, що в свою чергу може збільшити його здатність до адсорбції речовин з оточуючого середовища. Крім того, електронні властивості нанокристалічних плівок вольфраму також можуть впливати на їхні адсорбційні властивості [2-6]. Наприклад, зміни в електронній структурі, які можуть виникнути внаслідок квантово-розмірних ефектів, можуть вплинути на взаємодію між атомами та молекулами речовин.

Поряд з цим дослідження провідних 5d оксидів з різною кількістю 5d електронів як ефективних генераторів спінового струму дозволяє визначити найкращі матеріали серед сімейства 5d оксидів перехідних металів і краще зрозуміти фізику спінового струму, пов'язаного з 5d електронами. Особливий інтерес представляє бінарний діоксид вольфраму  $WO_2$  з валентністю  $W^{4+}$  ( $5d^2$ ).  $WO_2$  відомий як гарний провідник і надає чудову можливість вивчати генерацію спінового струму. Відомо, що термодинамічно стабільною є фаза оксиду  $WO_3$  у валентному стані  $W^{6+}$  ( $5d^0$ ). Тому важливо контролювати фазову стабільність плівок  $WO_2$  шляхом тонкого налаштування умов окиснення. У зв'язку з цим в роботі [5] було продемонстровано епітаксійний  $WO_2$  з

металевими властивостями, що дозволило вирішити питання про те, чи можуть 5d оксиди перехідних металів, відмінні від оксидів заліза, бути ефективними генераторами спінового струму. Авторами роботи було досліджено генерацію спінового струму в епітаксійному  $\text{WO}_2$ , вирощеному на поверхні  $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$  при кімнатній температурі, було визначено оптимальні властивості плівок  $\text{WO}_2$  шляхом вивчення структурно-фазового складу, питомого опору та електронної структури.

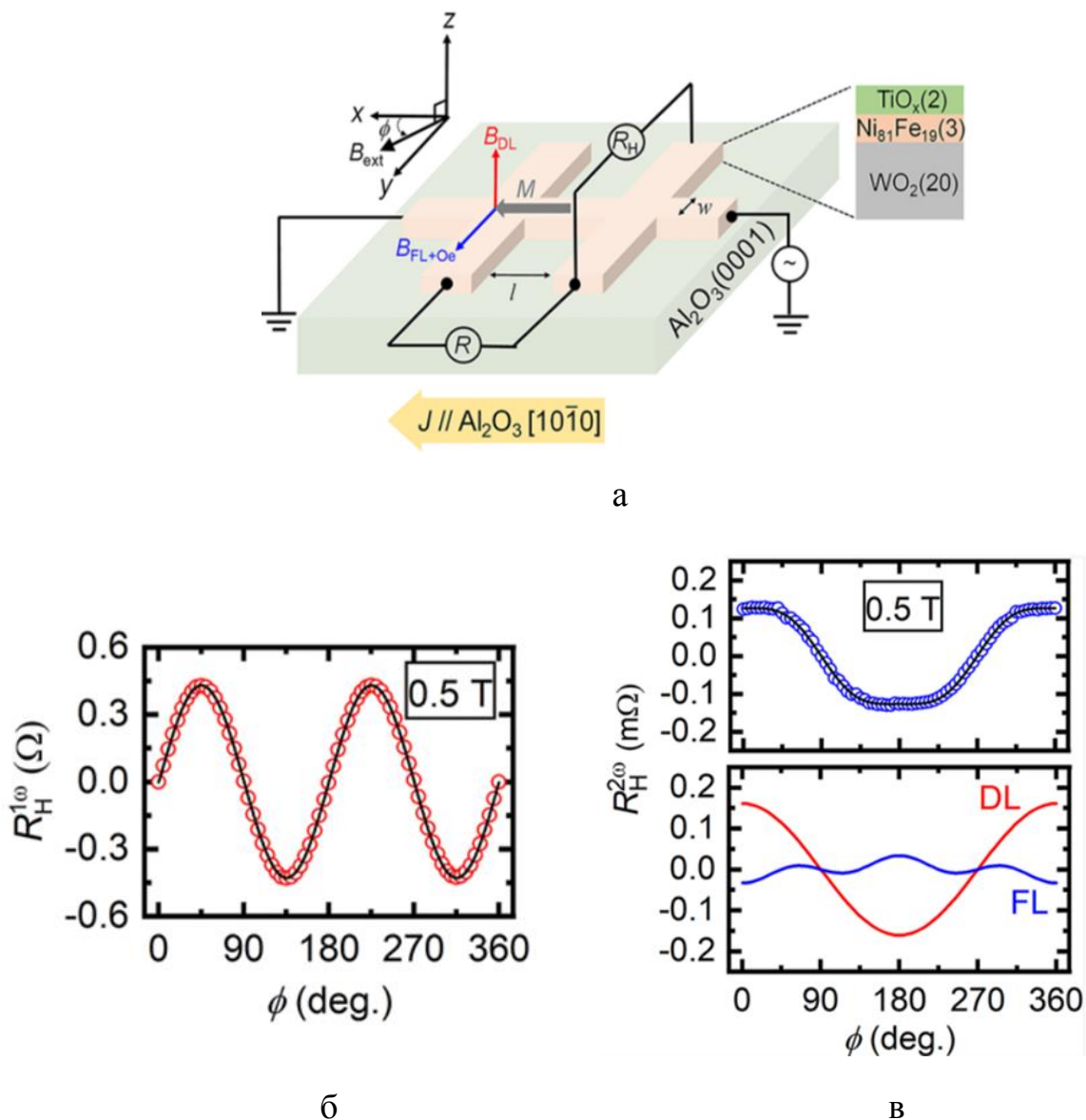


Рис.3.5. Схема вимірювання спінового струму та кутові залежності опору Холла [5]: а – схематичне зображення пристрою та поперечного перерізу

зразків;  $b$  – опір Холла на першій гармоніці  $R_H(3)/WO_2(20)$ , виміряний при 0,5 Т;  $v$  – опір Холла на другій гармоніці

На рис. 3.5 змінний струм подається вздовж осі  $x$  для виявлення опору Холла в напрямку осі  $y$  та визначення поздовжнього опору в напрямку осі  $x$ . Кут  $\phi$  представляє азимутальний кути зовнішнього магнітного поля.

Через субнанометрову товщину каналу носії заряду обмежені одноатомним або багатоатомним каналом. Застосування одно- або двовимірних матеріалів як каналів у польових транзисторах або фотоелементах для сонячних панелей обмежене низькою рухливістю носіїв або через її зменшення під впливом підкладки [34]. Приладно-технологічне моделювання таких конструкцій здійснюється за допомогою програм Silvaco TCAD та інших. Чисельне моделювання експлуатаційних характеристик розкриває проблемні аспекти та особливості застосування НК в електронному приладобудуванні. Отримані результати демонструють прийнятні значення електричних параметрів і можуть бути застосовані при вивченні особливостей комп'ютерного моделювання структур приладів в електроніці [34,35].

## ВИСНОВКИ

1. Нанокристалічні плівки вольфраму відомі своєю високою теплопровідністю та стійкістю до високих температур, що робить їх привабливими для багатьох застосувань у електроніці. Однак у останні роки зросло зацікавлення використання таких матеріалів у пристроях спінтроники та спінтранзисторах. Ефект спінполяризації в тонких плівках вольфраму пов'язаний з магнітною анізотропією. Для  $\beta$ -W зі структурою A15 відмічено можливість отримання значення спінового кута Холла  $|\Theta_{SH}| = 0,50$ .

2. Унікальні структурні, електромеханічні та інші властивості плівкових матеріалів на основі вольфраму дають можливість їх застосування у приладобудуванні та сенсориці, для створення прецизійних резистивних матеріалів, елементів тензо- та термодатчиків. Тензо- та термометрія плівок показала, що особливості структурно-фазового складу, домішки та твердофазні реакції визначають характер температурних та деформаційних залежностей.

3. В нанокристалічних плівках вольфраму діапазон пружної деформації залишається більшим у декілька разів ніж для інших одношарових плівок металів (нікель, залізо, хром та ін.), а також коефіцієнт поздовжньої тензочутливості приймає більш високі значення. Відмічено, що механізм пластичної деформації в нанокристалічних плівках реалізується за рахунок розвороту та ковзання зерен. Це суттєво відрізняється від УДС та ВЗ матеріалів, де основним чинником пластичності виступає рух дислокацій.

література :

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Kushwaha A.K., John M., Misra M., Menezes P.L. Nanocrystalline Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications // *Crystals*. 2021. 11. P.1317.
2. Baëtens T., Pallecchi E., Thomy V., Arscott S. Cracking effects in squashable and stretchable thin metal films on PDMS for flexible microsystems and electronics // *Sci Rep*. 2018. 22; 8(1). P. 9492.
3. Costa M., Costa A.T., Hu J. et al.  $\beta$ -tungsten: a promising metal for spintronics // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2018. 30. P. 305802.
4. Chattaraj, A., Balal, M., Yadav, A.K. et al. Unravelling oxygen driven  $\alpha$  to  $\beta$  phase transformation in tungsten // *Sci Rep*. 2020. 10. 14718.
5. Ueda K., Fujii H., Kida T. et al. Spin current generation from an epitaxial tungsten dioxide  $WO_2$  // *APL Mater*. 2023. 11. P. 061125.
6. Neumann L., Meier D., Schmalhorst J., Rott K., Reiss G., Meinert M. Temperature dependence of the spin Hall angle and switching current in the nc-W(O)/CoFeB/MgO system with perpendicular magnetic anisotropy // *Appl. Phys. Lett*. 2016. 109. P. 142405.
7. Jena J., Koraltan S., Stuart S.P. Parkin et al. Topological Phase Transformation and Collapse Dynamics of Spin Textures in a Non-Centrosymmetric D2d // *System. Adv. Funct. Mater*. 2024. P. 2403358.
8. Kutnyakhov D., Chernov, S., Nepijko. S.A. et al. Spin texture of time-reversal symmetry invariant surface states on W(110) // *Sci Rep*. 2016. 6. P. 29394.
9. Sagmeister M, Postl M, Brossmann U, List EJ, Klug A, Letofsky-Papst I, Szabó DV, Würschum R. Structure and electrical properties of nanoparticulate tungsten oxide prepared by microwave plasma synthesis // *J Phys Condens Matter*. 2011. 23. P. 334206.

10. Shpetnyi I.O., Protsenko I.Yu, Vorobiov S.I. et al. Influence of composition on the structural-phase state, electrophysical and magnetotransport properties of alloy thin films based on Co and Cu // *Vacuum*. 2021. 187. P.110141.

11. Pazukha I.M., Shuliarenko D.O., Pylypenko O.V. , Odnodvoret L.V. Concentration and heat treatment effects on magnetoresistive properties of Ag-added Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> film systems // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019. 485 P. 89.

12. Lytvynenko Ia.M., Fedchenko O.V. , Demydenko M.H. et al. Thermal stability of magnetic characteristics of Co/Ag/Fe and Co/Ag/Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> spin-valve structures // *Vacuum*. 2017.143. P. 169.

13. S.V. Sologub, I.V. Bordenyu, O.V. Kanash et al. Increasing the specularity of surface scattering of conduction electrons caused by adsorption of a hydrogen monolayer on the W(110) surface // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 2016. 19,1. P. 52 .

14. Бєлїх І. А. Біологічні та хімічні сенсорні системи : навч. посіб. / І. А.Бєлїх, М. Ф. Клещєв; Нац. техн. ун-т "Харк. політехн. ін-т". - Х., 2011. - 143 с

15. Wilken M, Ciftiyürek E, Cwik S, Mai L, Mallick B, Rogalla D, Schierbaum K, Devi A. CVD Grown Tungsten Oxide for Low Temperature Hydrogen Sensing: Tuning Surface Characteristics via Materials Processing for Sensing Applications // *Small*. 2023 19. P.2204636.

16. Kremer K., Schwarz-Selinger Th., Jacob W., Influence of thin tungsten oxide films on hydrogen isotope uptake and retention in tungsten – Evidence for permeation barrier effect. *Nuclear Materials and Energy*. 2021.27. P. 100991.

17. Nowrouzi R. et al. H<sub>2</sub>S Sensing Properties of Added Copper Oxide in WO<sub>3</sub>// *Key Engineering Materials*. Trans Tech Publications, 2013. 543. P. 145–149.

18. Xiang Wu, Shunyu Yao, Flexible electrode materials based on WO<sub>3</sub> nanotube bundles for high performance energy storage devices // *Nano Energy*. 2017. 42. P.143-150.

19. Chi-Ping Li and Gui Yang Lai Synthesis and Capacitive Properties of Mesoporous Tungsten Oxide Films Prepared by Ultrasonic Spray Deposition // *ACS Omega*. 2023. 8 (43). P. 40878-40889

20. Gies, M., Michel, F., Lupó, C. et al. Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition // *J Mater Sci*. 202156. P. 615–628.

21. Zhang Feng et al. Structures and optical properties of tungsten oxide thin films deposited by magnetron sputtering of  $WO_3$  bulk: Effects of annealing temperatures // *Chinese Phys. B*. 2014.23.P. 098105

22. Grychanovs 'ka T. M., Bibyk V. V., Buryk I. P., Gryschuk O. S., Sheshenya L. A. Phase composition and magnetoresistive properties of film systems based on Fe and V or Ni and V // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Sumy State University, 2013. 5(1) P. 01014-1.

23. Synashenko O.V., Tkach O.P., Buryk I.P., Odnodvoretz L.V., Protsenko S.I., Shumakova N.I. Magnetoresistive properties of multilayer nanodimensional film systems // *Problems of Atomic Science and Technology* 2009.6. P. 169.

24. Odnodvoretz L.V., Shumakova N.I., Tkach O.P., Protsenko I.Yu. Dimensional impurity effects in a crystal structure of thin metal films // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. Sumy State University, 2009. 1(1) P. 25-36.

25. Ivashchenko M.M., Buryk I.P., Latyshev V.M., Stepanenko A.O., Levchenko K.S. Influence of substrate temperature on structural and optical properties of bismuth oxide thin films deposited by close-spaced vacuum sublimation. *Superlattices and Microstructures* 2015. 88. P. 600.

26. Buryk I.P., Hrychanovs'ka T.M., Poduremne D.V., Stepanenko A.O.. Structure and electrophysical properties of double-component film alloys based on molybdenum and iron or nickel. *Journal of Nano- and electronic Physics*. Sumy State University, 2018. 10(5). P. 05026-1.

27. Ivashchenko M.M., Buryk I. P., Opanasyuk A.S., et al. Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation // *Materials Science in Semiconductor Processing* 2015. 36. P. 13.

28. Buryk I.P., Ivashchenko M.M., Sheshenia L.A. Structural and Electro-physical Properties of Heterogenous Film Materials Based on Refractory Metals. Proceedings of the 4-rd International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties-2014», (Lviv, Ukraine, September 2014).

29. I.P. Buryk, Velykodnyi D.V., Odnodvoretz L.V., Protsenko I.E., Tkach E.P. Tensorresistive effect in thin metal films in the range of elastic and plastic strain// *Technical Physics* 2011. 56(2). P.232.

30. Пилипенко О. В. Електрофізичні та магніторезистивні властивості плівкових систем на основі Fe, Ni та Ag або Au : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук : спец. 01.04.07 – фізика твердого тіла. Суми, 2019. 22 с.

31. Сусліков Л.М., Дьордяй В.С. Фізика і технологія наноматеріалів: навчальний посібник для студентів фізико-технічних спеціальностей. – Ужгород: Видавництво «Говерла», 2023. – 437 с.

32. Demidov, V., Urazhdin, S., Ulrichs, H. et al. Magnetic nano-oscillator driven by pure spin current // *Nature Mater.* 2012.11. P. 1028.

33. Buzau Ene C., Schmitz G., Kirchheim R., Hütten A. Stability and thermal reaction of GMR NiFe/Cu thin films // *Acta Materialia* 2005. 53. P.123383.

34. Ivashchenko M.M. Diachenko, O.V. Opanasyuk A.S., Buryk I.P. et al. A numerical simulation of solar cells based on the CuO and Cu<sub>2</sub>O absorber layers with ZnMgO window layer // *Materials Science and Engineering B.* 2024. 300. P. 117133.

35. Buryk I.P., Martynenko I.M., Odnodvoretz L.V. et al. Electrical and Temperature Characteristics of Transistors with a Channel in the Form of a Carbon Nanotube // *Journal of Nano- and electronic Physics.* Sumy State University, 2022. 14. P. 01024-1.



**СЛАЙДИ ПРЕЗЕНТАЦІЇ ДО РОБОТИ**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ КРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Класичний фаховий коледж

Кваліфікаційна робота бакалавра

**СТРУКТУРА ТА СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ  
НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ВОЛЬФРАМУ**

Студента гр. EI-016

І.С. Матяша

Науковий керівник,  
к. ф.-м. н, доцент

І.П. Бурик

Коноtop 2024

## ВСТУП

2

*Обґрунтуваннями актуальності* нанокристалічні матеріали, завдяки своїм унікальним властивостям, привертають значну увагу науковців та інженерів електронної техніки. Особливе місце серед них займають нанокристалічні плівкові матеріали на основі вольфраму, які відомі своєю високою твердістю, термічною та хімічною стійкістю, їх сенсорні властивості до цього часу залишаються предметом активного дослідження.

*Мета роботи* полягає у визначенні особливостей структури та транспорту носіїв в нанокристалічних плівках вольфраму, їх застосування у сучасній електроніці.

Відповідно до мети, вирішувалися такі задачі:

- аналіз фізичних основ принципу дії, конструкції та застосування плівкових сенсорів на основі нанокристалічного вольфраму;

- аналіз температурних та деформаційних залежностей електроопору та магнітних характеристик плівкових матеріалів на основі вольфраму та його оксидів.

Для досягнення цієї мети в роботі були розглянуті методи дослідження електрофізичних властивостей та магнітних характеристик тонких плівок вольфраму.

У роботі розглядаються технологічні виклики, пов'язані з виробництвом та інтеграцією нанокристалічних плівок вольфраму та його оксидів в електронні пристрої, а також можливі шляхи подолання цих викликів. Досліджується потенціал таких матеріалів для реалізації низькоенергетичних елементів пам'яті, що можуть забезпечити покращену функціональність та ефективність.

*Об'єкт дослідження:* транспорт носіїв заряду в нанокристалічних плівках вольфраму

*Предмет дослідження:* структурно-фазовий склад, електрофізичні властивості та магнітні характеристики плівкових матеріалів на основі вольфраму.

РОЗДІЛ 1. ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК  
ВОЛЬФРАМУ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В ЕЛЕКТРОНИЦІ

3

1.1. Тенденції масштабування в електроніці: спин і квант

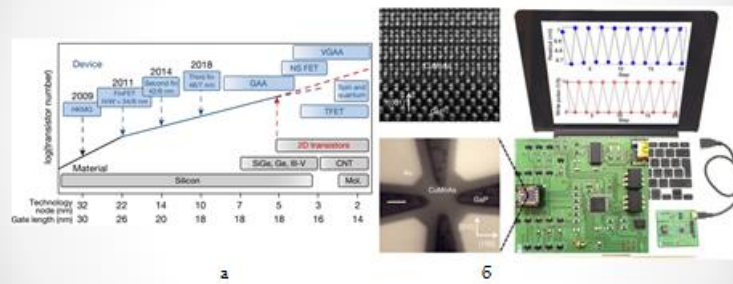


Рис.1.1.1. Тенденція масштабування транзисторів у порівнянні з технологічним вузлом (а) та антиферомагнітна юмїрка пам'яті (б)

## 1.2. Спіновий ефект Холла в плівкових матеріалах

4

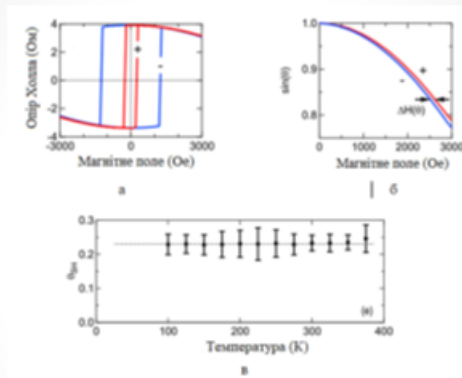


Рис. 1.2. Магнітні характеристики для плівкової системи  $\text{pc-W(O)/CoFeB/MgO}$  з перпендикулярною магнітною анізотропією: а – залежності опору Холла  $R_H$  ( $\beta=13^\circ$ ) для струмів  $\pm 3$  мА при 275 К; б – усереднені значення  $\sin(\theta) = R_H(H_x)/R_H(0)$  для позитивних і негативних полів; в – температурна залежність для спінового кута Холла

## 1.3. Адсорбційні властивості та детектування газів

5

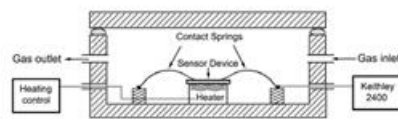
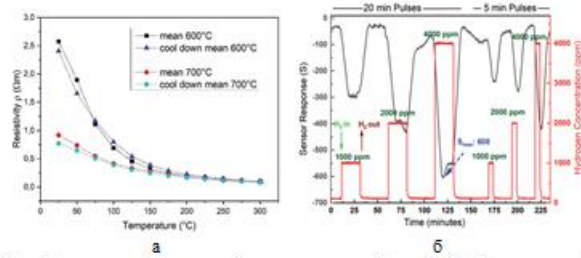


Рис. 1.3. Вимірвальна комірка для тестування реакції на газі

Рис.1.4. Температурні залежності електроопору плівок  $WO_3$  (а) та динамічна відповідь хімічного сенсора на основі тонких плівок  $WO_3$  (б) у залежності від концентрації газу та часу при різних концентраціях газу та часах впливу  $H_2$ .

1.4. Ефект «самовідновлення» електромеханічних параметрів при високих деформаціях **6**

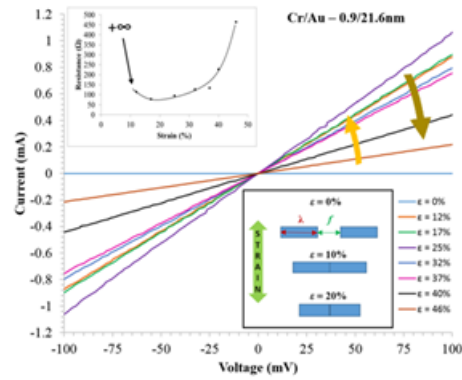


Рис. 1.5. Вольт-амперні характеристики тонких плівок Cr(0,9)/Au(21,6)/П, які змінюються залежно від прикладеної деформації

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

7

## 2.1. Формування структури та фазового складу плівок

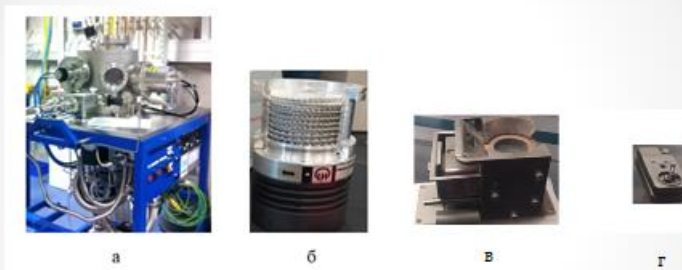


Рис.2.1. Зовнішній вигляд вакуумної установки (а) та турбомолекулярного насоса (б), електронно-променевої гармати (в) та катодного вузла (г)



## 2.2. Методика дослідження магнітних характеристик

8

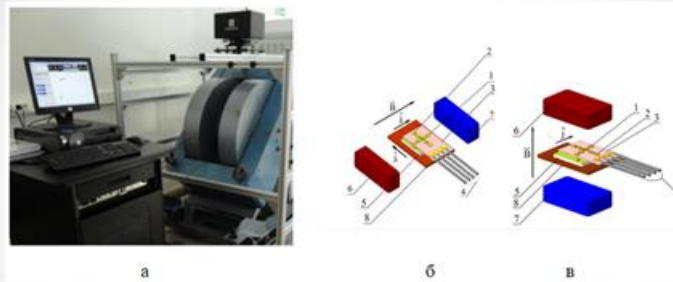


Рис. 2.2. Зовнішній вигляд вібраційного магніметра VSM-7312 (а), схематичне з'єднання контактів і розташування зразка відносно полюсів магніту при вимірюванні магнітних параметрів у поздовжній та поперечній (б) і перпендикулярній (в) геометріях вимірювання [30]: 1, 2 – натискні контакти; 3 – обшивка з натискними контактами; 4 – виводи для підключення мультиметра; 5 – досліджуваний зразок; 6, 7 – електромагніти; 8 – накладка-тримач.

## 3.1. Структурно-фазовий склад та електрофізичні властивості

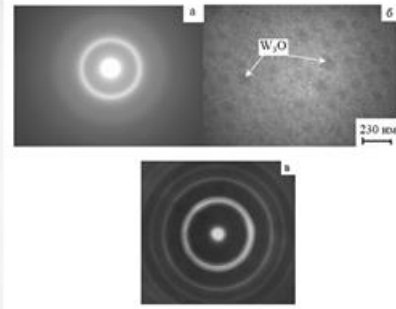


Рис.3.1. Електроннограма (а), мікроструктура випалених аморфних плівок вольфраму (б) та дифрактограма від кристалографічних площин аномальної фази з ґраткою А-15 типу W3O (в). Фазовий склад: а- W+W3O (внутрішнє розмите кільце і темні точки на мікроснімку)

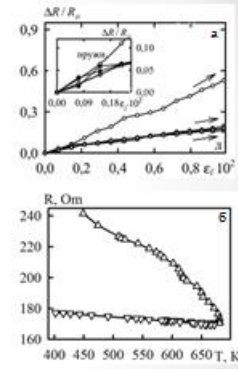


Рис.3.2. Деформаційні (а) та температурні (б) залежності для плівок вольфраму

## 3.2. Магнітні характеристики в плівкових матеріалах

10

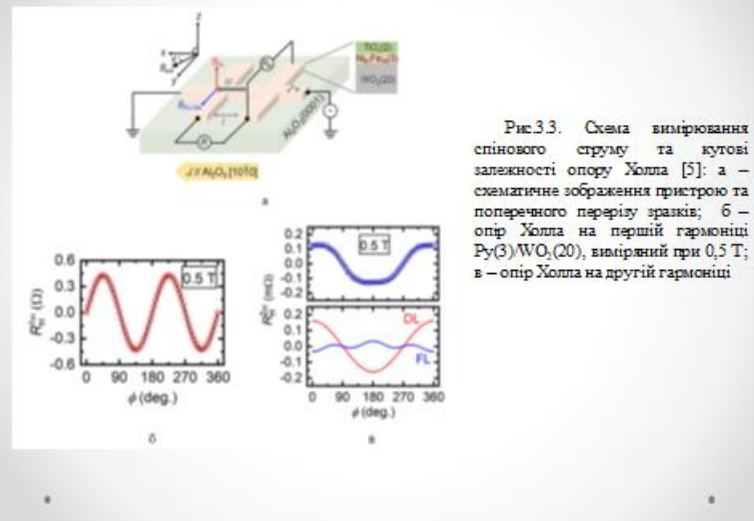


Рис.3.3. Схеми вимірювання спінового струму та кутові залежності опору Холла [5]: а – схематичне зображення пристрою та поперечного перерізу зразка; б – опір Холла на першій гармоніці  $R_H(3)WO_2(20)$ , виміряний при 0,5 Т; в – опір Холла на другій гармоніці

## ВИСНОВКИ

11

1. Нанокристалічні плівки вольфраму відомі своєю високою теплопровідністю та стійкістю до високих температур, що робить їх привабливими для багатьох застосувань у електроніці. Однак у останні роки зросло зацікавлення використання таких матеріалів у пристроях спітроніки та спітранзисторах. Ефект спінополаризації в тонких плівках вольфраму пов'язаний з магнітною анізотропією. Для  $\beta$ -W зі структурою A15 відмічено можливість отримання значення спінового кута Холла  $|\Theta_{SH}| = 0,50$ .
2. Унікальні структурні, електромеханічні та інші властивості плівкових матеріалів на основі вольфраму дають можливість їх застосування у приладобудуванні та сенсоріці, для створення прецизійних резистивних матеріалів, елементів тензо- та термодатчиків. Тензо- та термометрія плівок показала, що особливості структурно-фазового складу, домішки та твердофазні реакції визначають характер температурних та деформаційних залежностей.
3. В нанокристалічних плівках вольфраму діапазон пружної деформації залишається більшим у декілька разів ніж для інших одношарових плівок металів (нікель, залізо, хром та ін.), а також коефіцієнт подовжньої тензочутливості приймає більш високі значення. Відмічено, що механізм пластичної деформації в нанокристалічних плівках реалізується за рахунок розвороту та ковзання зерен. Це суттєво відрізняється від УДС та ВЗ матеріалів, де основним чинником пластичності виступає рух дислокацій.