

13,05

## Наноструктуры Ni–Ge: роль интерфейса и магнитные свойства

© Ю.Э. Гребенькова<sup>1</sup>, А.В. Черниченко<sup>1</sup>, Д.А. Великанов<sup>1,2</sup>, И.А. Турпанов<sup>1</sup>, Э.Х. Мухамеджанов<sup>3</sup>, Я.В. Зубавичус<sup>3</sup>, А.К. Черков<sup>4</sup>, Г.С. Патрин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

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

<sup>3</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: uliag@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 29 сентября 2011 г.  
В окончательной редакции 18 ноября 2011 г.)

Исследованы морфология поверхности и локальная структура слоев пленок Ni–Ge и Ge–Ni–Ge–Ni–Ge. Показано, что поверхность пленок повторяет шероховатости поверхности подложки, имеющие характерные размеры по высоте 2–4 nm и в плоскости  $\sim 100$  nm. На границах между слоями Ni и Ge образуется интерфейс, глубина которого составляет от 9 до 18 nm. Полученные данные использованы для объяснения особенностей магнитных свойств исследованных пленок: асимметрии петли гистерезиса при низких температурах и различия температурных зависимостей намагниченности при охлаждении образцов в поле и в нулевом поле.

Работа поддержана грантами РФФИ № 11-02-00972 и 11-02-00675; синхротронные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования „Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий“ в рамках государственного контракта № 16.552.11.7003.

### 1. Введение

Процессы, протекающие на границе металлических и полупроводниковых слоев в гибридных структурах, привлекают большое внимание в связи с их влиянием на свойства структур, широко применяемых в микроэлектронных устройствах. В частности, слои силицида никеля используются во многих интегрированных схемах в качестве омических контактов или взаимных элементов в CMOS (complementary metal-oxide semiconductor)-транзисторах [1]. Более высокая подвижность дырок и электронов в германии по сравнению с кремнием может обеспечить лучшие свойства контактов на основе германидов никеля [2], поэтому ряд авторов интенсивно изучает интерфейсные слои в структурах Ni–Ge (см., например, [3–5]). Наряду с особыми электрическими свойствами, связанными с интерфейсными слоями, в гибридных структурах могут возникать и новые магнитные свойства. Так, ранее при исследовании магнитных и магнитооптических свойств двухслойных и пятислойных пленок Ni–Ge [6,7] нами были обнаружены резкое возрастание коэрцитивной силы и появление асимметрии петли гистерезиса при низких температурах, зависимость намагниченности и эффекта Фарадея от толщины промежуточного слоя Ge в пятислойных образцах, различные температурные зависимости намагниченности при охлаждении пленок в магнитном поле и в нулевом поле. Предположительно эти особенности были связаны с влиянием переходного слоя между Ni и Ge. Настоящая

работа посвящена изучению морфологии и структуры пленок Ni–Ge с целью выяснения механизмов, ответственных за обнаруженные особенности магнитных и магнитооптических свойств.

### 2. Образцы и методика эксперимента

Пленки получены методом ионно-плазменного распыления Ni и Ge из отдельных мишеней при базовом давлении в вакуумной камере  $10^{-6}$  Torr в атмосфере аргона. В качестве подложек использовались покровные стекла и специальные стекла фирмы Asahi. Температура подложек при напылении составляла 373 K. В табл. 1 и 2 представлены толщины исследуемых пятислойных и двухслойных пленок соответственно. Морфология поверхности подложек и осажденных пленок исследована с помощью атомного силового микроскопа Veeco MultiMode. Локальная атомная структура пленок Ni–Ge изучена с помощью рентгеновской абсорбционной спектроскопии EXAFS/XANES и рентгеновской рефлектометрии с использованием синхротронного излучения на станциях „Структурное материаловедение“ и „Прецизионная рентгеновская оптика“ Курчатовского источника синхротронного излучения, а также на электронном микроскопе JEM-4000 EX при ускоряющем напряжении 400 keV в конфигурации поперечного среза (cross-section). При препарировании для электронно-микроскопического исследования образец полировался до толщины 30–50  $\mu\text{m}$  с последующим утонением в

**Таблица 1.** Толщины (в nm) слоев в пятислойных образцах Ni–Ge

Слой	Номер образца						
	1	2	3	4	5	6	7
Ge	17.6	20	20	46.1	20	20	47.7
Ni	9.7	16.3	15.5	26.5	16	18	15.5
Ge	1.7	2	3.5	6.3	7.6	10	26.0
Ni	9.7	16.3	15.5	26.5	16	18	15.5
Ge	17.6	20	20	46.1	20	20	47.7

**Таблица 2.** Толщины (в nm) слоев в двухслойных образцах Ni–Ge

Слой	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Ge	46.5	46	46	48.5	13
Ni	8	15	17	26.5	20

установке ионного травления Gatan PIPS до образования отверстия. На краях отверстия при этом оставались прозрачные для электронов участки толщиной в несколько десятков нанометров. Намагниченность измерена на установке MPMS XL при температурах 4.2–273 К в магнитном поле  $H$  до 1 кОе. Измерения температурных зависимостей намагниченности проводились для двух режимов охлаждения: 1) образец охлаждался в магнитном поле (FC); 2) образец охлаждался в отсутствие магнитного поля (ZFC). Измерение намагниченности производилось в процессе нагревания при той же величине поля, что и в режиме FC.

### 3. Результаты и обсуждение

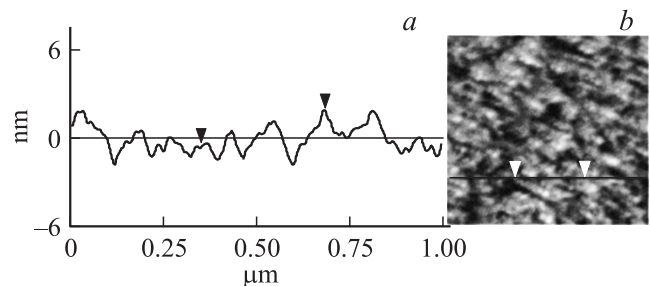
С помощью атомного силового микроскопа выявлено, что поверхности обоих типов подложек характеризуются рельефом типа гранул. Поверхность пленки повторяет структуру поверхности подложки. На рис. 1 показан вид сверху поверхности образца № 7 и распределение неоднородностей вдоль линии, отмеченной треугольниками. Видно, что преобладающими являются неоднородности с высотой 2–4 nm и размерами в плоскости от 100 до 300 nm. Порядок нанесения слоев не отражается заметно на структуре пленок.

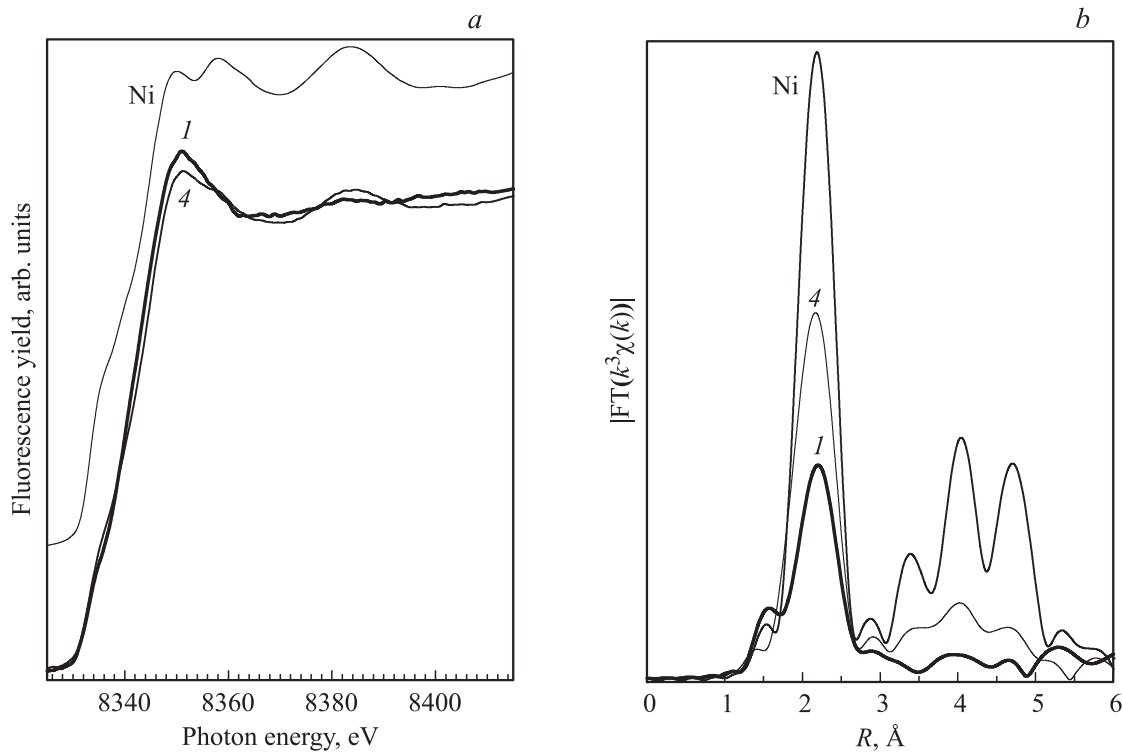
Особенности локального окружения атомов никеля и германия в пленках могут быть выявлены на основе анализа спектров рентгеновского поглощения EXAFS/XANES. Спектры EXAFS/XANES были измерены для серии двухслойных пленок (№ 1, 3 и 4) на  $K$ -краях поглощения Ni и Ge. Спектры Ge исследованных двухслойных пленок оказались близки между собой и подобны спектру реперного образца — объемного германия. В то же время для Ni на крае поглощения выявлены существенные отличия спектров пленок от

спектра никелевого стандарта, причем степень отличия коррелирует с толщиной напыленного слоя Ni: максимальные отличия характерны для двухслойной пленки № 1 ( $d_{Ni} = 8$  nm). В спектрах XANES (рис. 2, *a*) это проявляется в виде существенной перестройки тонкой структуры без значимого смещения положения края полосы поглощения, что указывает на перераспределение электронной плотности на атомах никеля, например, вследствие образования интерметаллида  $Ni_xGe_y$ , без существенного изменения степени окисления.

В Фурье-трансформантах спектров EXAFS (рис. 2, *b*) прослеживается зависимость высоты пика первой координационной сферы от толщины пленки: чем меньше толщина Ni, тем меньше высота пика. При этом в спектрах пленок № 3 и 4 (кривая 4 на рис. 2, *b*) четко проявляются максимумы в интервале 3–5 Å, соответствующие дальним координационным сферам в структуре ГЦК-никеля. Для образца № 1 (кривая 1 на рис. 2, *b*) картина максимумов более размытая. В сочетании с данными XANES это может быть объяснено тем, что на границе между слоями Ni и Ge формируется достаточно широкая интерфейсная область интерметаллида  $Ni_xGe_y$ , относительный вклад которой увеличивается с уменьшением толщины никелевого слоя. Таким образом, толщина слоя Ni без включений Ge (будем называть ее эффективной) существенно уменьшается по сравнению с толщиной, заданной при напылении. Для двухслойной пленки № 1 в интерфейсную фазу переходит подавляющая часть атомов никеля. Для всех исследованных двухслойных пленок толщина слоя германия была значительно больше, чем слоя никеля, поэтому эффекты образования интерфейсного слоя практически не проявились в спектрах XANES/EXAFS на  $K$ -крае германия. По отсутствию характерных пиков слева от главного пика следует сделать вывод, что оксида Ni в данных пленочных структурах нет.

На рис. 3 приведены угловые зависимости рентгеновского отражения двухслойных образцов № 1, 3, 4. Основной тенденцией является спад интенсивности отраженного сигнала в зависимости от угла падения излучения, на фоне которого наблюдаются интерференционные пики. Количество пиков зависит от полной толщины системы: в нашем случае, чем больше толщина слоя Ni, тем больше число характерных пиков (толщина

**Рис. 1.** Распределение размеров неоднородностей в плоскости образца № 7 (*a*) и вид сверху поверхности образца № 7 (*b*).



**Рис. 2.** Спектры XANES на К-крае никеля (а) и Фурье-трансформанты спектров EXAFS (b) для двухслойных пленок Ni–Ge № 1 и 4 в сравнении с реперным образцом Ni. Номера кривых соответствуют номерам образцов.

слоя Ge практически одна и та же для всех исследуемых образцов). Наличие нескольких явных периодов осцилляций обычно указывает на присутствие нескольких явных границ. Резкость же отдельных пиков (их дисперсность) свидетельствует о резкости гетерограниц. Такая картина может свидетельствовать о формировании промежуточного слоя между Ni и Ge (интерфейса) с более или менее резкими, хорошо отражающими границами. Это указывает на то, что в данном слое образуется конкретное соединение  $Ni_xGe_y$ , а не происходит плавное изменение концентрации данных компонентов при переходе от слоя к слою. Аналогичное формирование широкого интерфейса в структурах Ni–Ge, состоящего из определенного соединения, наблюдалось в ряде работ [4,5].

На рис. 4 показаны расчетные угловые зависимости отражения для двух случаев: резкой границы между

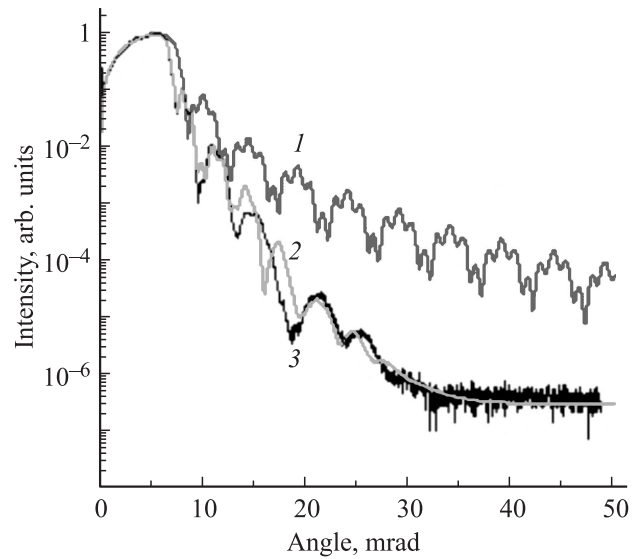
**Таблица 3.** Расчетные параметры двухслойного образца № 2, удовлетворяющие измеренной угловой зависимости рентгеновского отражения (рис. 4)

Слой	Исходная толщина, nm	Полученная толщина, nm	Полученная шероховатость, nm
Ni	15	12	1.4
$Ni_xGe_y$	0	9	—
Ge	46	42	0.75
Подложка	—	—	1.75

слоями Ni и Ge (кривая 1) и широкого интерфейса с шероховатыми границами (кривая 2) — в сравнении с экспериментальной кривой для двухслойного образца № 2 (кривая 3). Расчет кривых 1 и 2 проведен по специальной программе с использованием в качестве подгоночных параметров толщин двух слоев (Ge и Ni) в первом случае и трех слоев (Ge,  $Ni_xGe_y$ , Ni) во втором случае; кроме того, учитывалась шероховатость поверхностей. Для первого случая не удалось получить удовлетворительного согласия расчетной и экспериментальной кривых. Для второго случая расчетная кривая 2 удовлетворительно совпадает с экспериментальной кривой 3 для значений подгоночных параметров, представленных в табл. 3. Отсюда видно, что в рассматриваемом образце № 2 рассчитанная глубина интерфейса составляет 9 nm. Следует заметить, что в зависимости от условий изготовления в разных образцах глубина интерфейса может изменяться. Тем не менее, при достаточной толщине слоев Ni и Ge глубина интерфейса во всех исследованных образцах должна быть близка к этой величине, так как контролируемые параметры осаждения пленок поддерживались постоянными.

На основании полученных данных можно представить реальное распределение компонентов в образцах Ni–Ge. На рис. 5 представлена такая схема для случая пятислойных образцов, в которых толщина промежуточного слоя Ge варьируется, а толщины остальных слоев остаются неизменными. При достаточно большой толщине промежуточного слоя Ge на его границах

образуются интерфейсы  $Ni_xGe_y$  (рис. 5, *a*). По мере уменьшения этого слоя промежуточные интерфейсы сливаются (рис. 5, *b*). Для обоих этих случаев эффективная толщина слоев Ni уменьшается по сравнению с толщиной, соответствующей параметрам напыления. При дальнейшем уменьшении толщины промежуточного слоя Ge интерфейс между слоями Ni становится уже, а эффективная толщина Ni возрастает (рис. 5, *c*). Такой картине полностью соответствует уменьшение величины эффекта Фарадея при увеличении толщины промежуточного слоя Ge, обнаруженное нами ранее [8] (табл. 4). С помощью этой схемы можно объяснить также наблюдаемую в электронном микроскопе вдвое большую толщину ( $\sim 18$  nm) интерфейса в пятислойной плен-



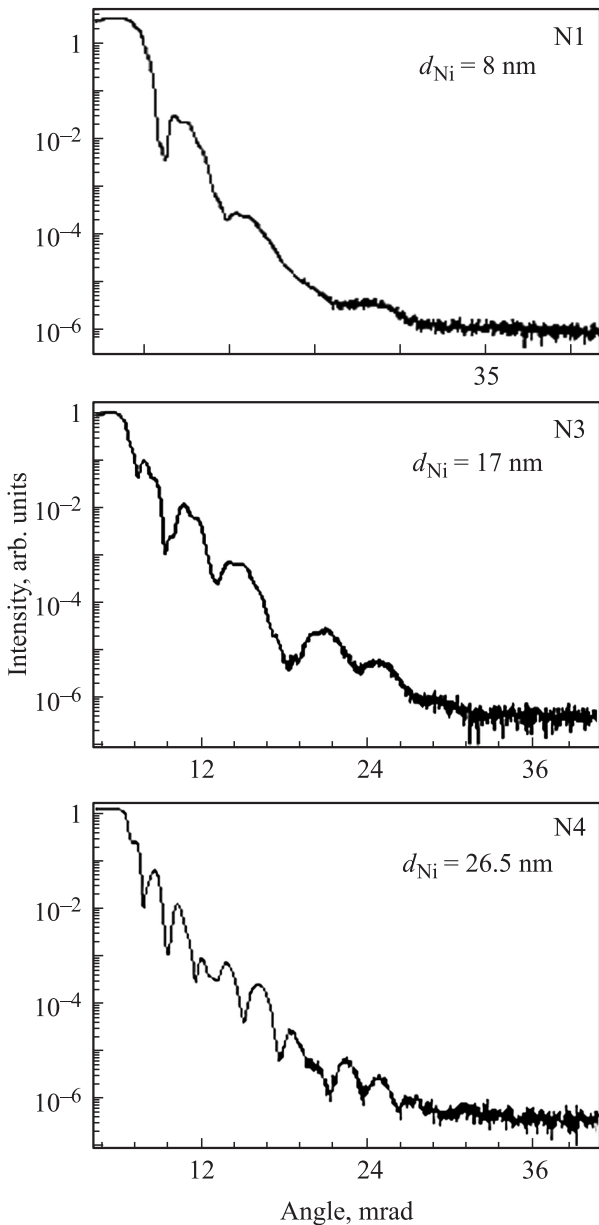
**Рис. 4.** Расчетная и экспериментальная угловые зависимости рентгеновского отражения двухслойной пленки № 2. 1 — расчетная кривая для двухслойной структуры с атомной границей между слоями Ni и Ge, 2 — расчетная кривая для структуры, содержащей промежуточный слой  $Ni_xGe_y$ , 3 — экспериментальная кривая угловой зависимости рентгеновского отражения.

ке № 4 (рис. 6) по сравнению с толщиной интерфейса в двухслойной пленке ( $\sim 9$  nm). Эти случаи схематически представлены на рис. 5, *b* и *c* соответственно. Заметное превышение толщины интерфейса относительно толщины промежуточного слоя Ge (6.3 nm) свидетельствует о том, что в соединении  $Ni_xGe_y$  содержание Ni больше, т.е. в данном образце фаза NiGe не образуется.

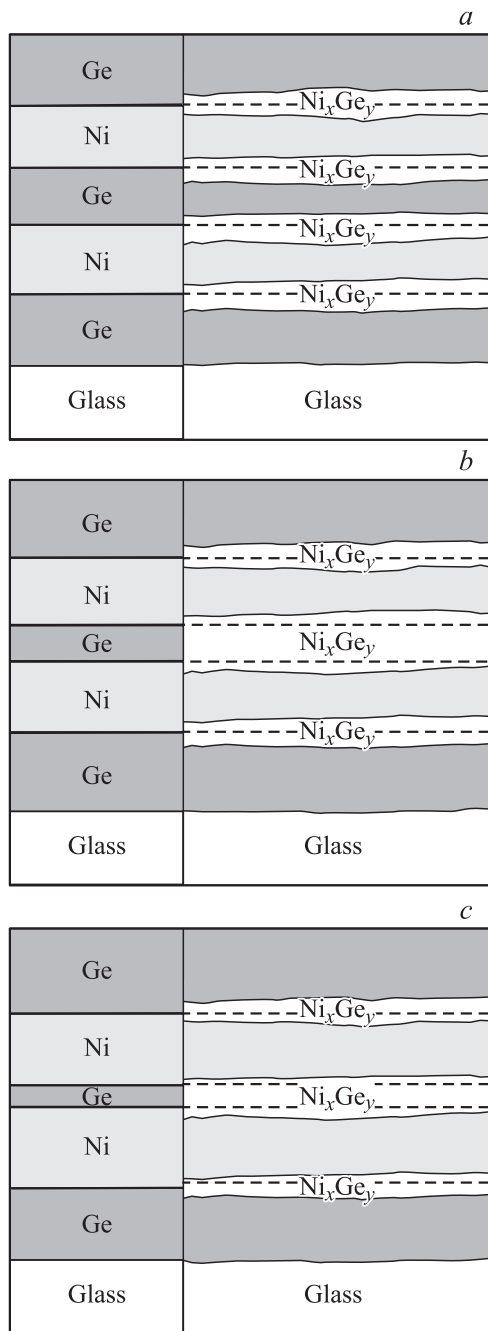
**Таблица 4.** Зависимость величины эффекта Фарадея от толщины промежуточного слоя Ge в пятислойных образцах № 2, 3, 5, 6

$d_{Ge}$ , nm	FF'
2	7.5
3.5	5.5
7.6	4.7
10	3.2

Таким образом, структурные данные, полученные для исследуемых образцов, позволяют утверждать, что 1) между слоями Ni и Ge формируется однородный по составу промежуточный слой толщиной примерно 9 nm с резкими границами; 2) в случае, когда слой Ge заключен между двумя слоями Ni, предельная толщина интерфейса возрастает и может достигать удвоенной толщины интерфейса в двухслойной пленке; 3) поверхности раздела слоев шероховатые; 4) оксид Ni не наблюдается. Применим эти результаты для объяснения особенностей полевого и температурного поведения намагниченности

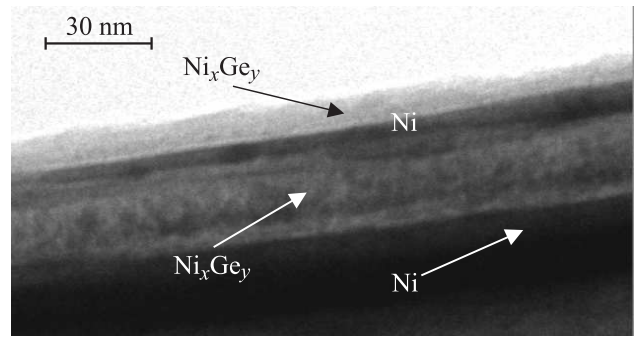


**Рис. 3.** Угловые зависимости рентгеновского отражения двухслойных пленок № 1, 3, и 4.

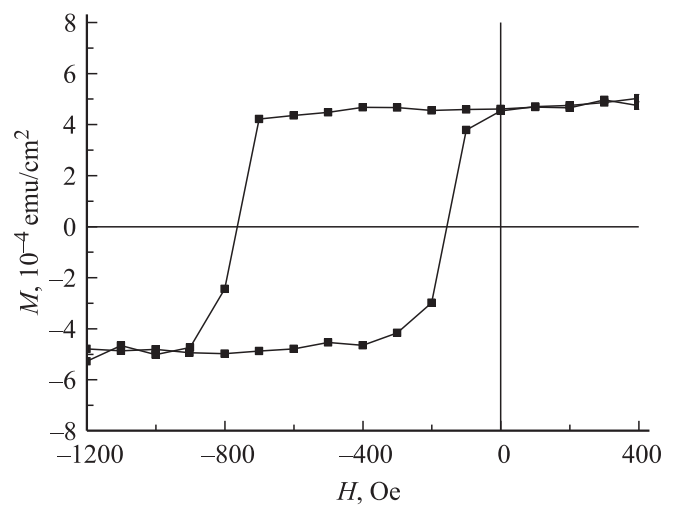


**Рис. 5.** Схематическое изображение распределения компонентов в поперечном срезе пятислойной пленки в зависимости от толщины промежуточного слоя Ge (уменьшается от части *a* к *c*, подробности в тексте). Левый столбец на каждом рисунке соответствует номинальным параметрам расположения слоев, правый — реальному распределению компонентов. Неровные границы между слоями — шероховатости, наблюдаемые с помощью атомного силового микроскопа, а также оцененные на основе данных рефлектометрии (табл. 3).

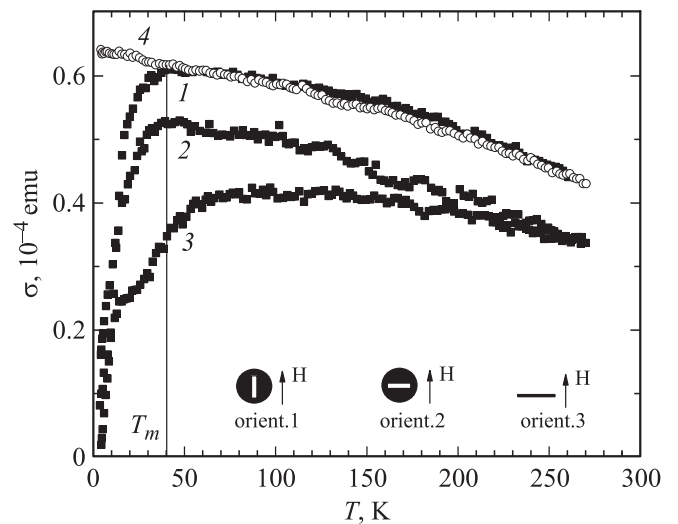
исследуемых пленок, основными из которых являются асимметрия петель гистерезиса при низких температурах и различие между температурными зависимостями намагниченности в низкотемпературной области при из-



**Рис. 6.** Электронно-микроскопическое изображение фрагмента поперечного сечения пятислойного образца № 4.



**Рис. 7.** Петля гистерезиса двухслойной пленки № 5 при  $T = 5$  К, магнитное поле параллельно плоскости образца.



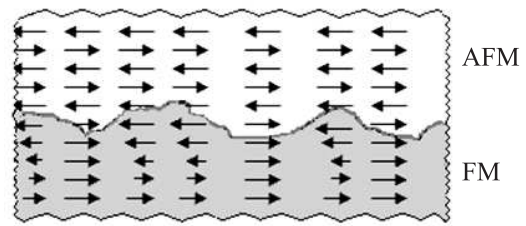
**Рис. 8.** Температурные зависимости намагниченности образца № 1 для режимов охлаждения ZFC (1–3) и FC (4). Ориентация приложенного поля при измерении намагниченности (ZFC-режим): 1 — в плоскости пленки вдоль легкой оси, 2 — в плоскости пленки вдоль трудной оси, 3 — нормально плоскости пленки.  $H = 600$  Ое.

мерениях в режимах FC и ZFC. Примеры представлены на рис. 7 и 8. Степень асимметрии петли зависит от толщины слоя Ni: чем она меньше, тем сдвиг петли по оси полей больше.

Из рис. 8 видно, что кривая FC (кривая 1) демонстрирует медленный рост намагниченности с уменьшением температуры, что характерно для массивного Ni. Кривые FC и ZFC совпадают при температурах  $T$ , превышающих некоторое значение  $T_m$ . Температура  $T_m$  приблизительно одинакова для образцов с различной толщиной промежуточного слоя Ge [8], однако она зависит от величины магнитного поля и его направления относительно поверхности пленки. При уменьшении магнитного поля  $T_m$  возрастает.

Первый из названных эффектов обычно наблюдается в пленочных структурах, состоящих из ферромагнитного (FM) и антиферромагнитного (AFM) слоев или из магнитомягкого и магнито жесткого FM-слоев, и объясняется обменным взаимодействием между этими слоями — так называемой обменной анизотропией [9, 10]. Возникновение такой анизотропии в рассматриваемом случае могло бы быть приписано формированию AFM-слоя NiO [11]. Однако, как показано выше, оксид никеля в данных образцах отсутствует. Взаимодействие между слоями Ni через систему проводимости слоя Ge также следует отвергнуть, так как обменное смещение петель гистерезиса имеет место как в двухслойных, так и в пятислойных пленках. Наблюдаемые особенности можно было бы связать с возникновением в интерфейсе антиферромагнитного порядка при понижении температуры. Таким образом, разумно предположить формирование в интерфейсе соединения  $Ni_xGe_y$  с температурой Нееля в области 40–60 К аналогично соединениям Fe–Ge и Mn–Ge [12–14].

Такое предположение объясняет асимметрию петли гистерезиса, но недостаточно для объяснения различия температурных зависимостей намагниченности в режимах FC и ZFC. Привлечем предложенный в [15] механизм, связанный с шероховатостью границы между FM- и AFM-слоями. Авторы работы [15] рассмотрели ситуацию ступенчатой границы между FM- и AFM-слоями в пленке и показали, что в FM-слое может возникать новый тип доменов с различными ориентациями намагниченности, когда спины FM-слоя на всех участках границы сонаправлены со спинами AFM-слоя. В нашем случае поверхность пленки характеризуется шероховатостью высотой 2–4 nm. Подобная шероховатость имеет место и на границах интерфейса (табл. 3). При  $T > T_N$  слой  $Ni_xGe_y$  является парамагнитным, направления магнитных моментов атомов в этом слое распределены беспорядочно и не оказывают влияния на намагниченность FM-слоя, которая увеличивается с уменьшением температуры, как в массивном металлическом Ni. При  $T < T_N$  в слое  $Ni_xGe_y$  возникает антиферромагнитный порядок. Из-за шероховатости границы между слоями Ni и  $Ni_xGe_y$  атомы AFM-слоя на разных участках границы находятся в различных подрешетках, и



**Рис. 9.** Схематическое изображение ситуации, которая может иметь место на шероховатой границе между FM- и AFM-слоями. Спины FM-слоя располагаются соответственно спинам AFM-слоя в каждой точке границы.

ближайшими соседями атомов FM-слоя могут оказаться атомы AFM-слоя с противоположно направленными магнитными моментами, как это схематически показано на рис. 9. Вследствие этого слой Ni (или его часть) разбивается на участки с противоположными направлениями намагниченности, и при охлаждении в отсутствие поля образец теряет суммарный магнитный момент. По мере нагревания в поле магнитные моменты атомов слоя Ni выстраиваются по полю. Чем больше поле, тем ниже температура, при которой наступает упорядочение и ZFC-кривая сливается с FC-кривой. Подобный механизм, связанный с FM–AFM-крупнозернистой шероховатостью границы, был использован в [16] для объяснения доменной структуры, наблюдаемой экспериментально в пленке Mn, осажденной на ступенчатую поверхность монокристалла Fe (001).

Предложенный механизм полностью объясняет все наблюдаемые особенности магнитных свойств исследуемых пленок. Однако в рамках настоящей работы не удалось установить точный состав и структуру интерфейса и определить его магнитные свойства. В литературе практически отсутствуют данные о магнитных свойствах соединений  $Ni_xGe_y$ . Ферромагнитный порядок при комнатной температуре с небольшим значением магнитного момента был обнаружен в массивном образце  $Ni_5Ge_3$ , изготовленном методом механического размалывания и прессования [9]. Ферромагнетизм и его изменения под давлением в соединении  $Ni_3Ge$  изучены в [17]. В то же время существует большое количество фаз соединений Ni с Ge [5], для которых в литературе не удалось найти данных о типе магнитного упорядочения.

#### 4. Заключение

Показано, что между слоями Ni и Ge формируется широкий приблизительно однородный по глубине интерфейс  $Ni_xGe_y$ . Поверхности раздела слоев шероховатые. Особенности магнитного поведения многослойных структур при низких температурах, такие как различие температурных зависимостей намагниченности для режимов FC и ZFC, асимметрия петель гистерезиса, объясняются формированием интерфейса с шероховатыми границами в предположении, что в интервале температур 40–60 К возникает антиферромагнитный порядок.

**Список литературы**

- [1] F.M. d’Heurle, C.S. Petersson, J.E.E. Baglin, S.J. La Placa, C.Y. Wong. *J. Appl. Phys.* **55**, 4208 (1982).
- [2] S. Zhang. *Microelectron. Eng. Mater. Adv. Met.* **70**, 2, 174 (2003).
- [3] C. Perrin, D. Mangelincka, F. Nemouchia, J. Labar, C. Lavoie, C. Bergmana, P. Gasa. *Mater. Sci. Eng. B* **154–155**, 163 (2008).
- [4] F. Nemouchi, D. Mangelinck, C. Bergman, G. Clugnet, P. Gas. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 131920 (2006).
- [5] S. Gaudet, C. Detavernier, C. Lavoie, P. Desjardins. *J. Appl. Phys.* **100**, 034306 (2006).
- [6] И.С. Эдельман, Г.С. Патрин, Д.А. Великанов, А.В. Черниченко, И.А. Турпанов, Г.В. Бондаренко. *Письма в ЖЭТФ* **87**, 311 (2008).
- [7] А.В. Черниченко, Д.А. Марущенко, И.А. Турпанов, Ю.Э. Гребенькова, П.Н. Мельников. *Журн. СФУ. Сер. Математика и физика* **2**, 376 (2009).
- [8] I.S. Edelman, D.A. Velikanov, A.V. Chernichenko, D.A. Marushchenko, E.V. Eremin, I.A. Turpanov, G.V. Bondarenko, Yu.E. Greben’kova, G.S. Patrin. *Physica E* **42**, 2301 (2010).
- [9] W.H. Meiklejohn, C.P. Bean. *Phys. Rev.* **105**, 904 (1957).
- [10] J. Noguez, J. Sort, V. Langlais, V. Skumryev, S. Surinach, J.S. Munoz, M.D. Baro. *Phys. Rep.* **422**, 65 (2005).
- [11] L.Del. Bianco, F. Boscherini, M. Tamisari, F. Spizzo, M.V. Antisari, E. Piscopiello. *J. Phys. D* **41**, 134008 (2008).
- [12] K. Kanematsu, T. Ohoyama. *J. Phys. Soc. Jpn.* **20**, 236 (1965).
- [13] В.И. Николаев, С.С. Якимов, И.А. Дубовцев, З.В. Гаврилова. *Письма в ЖЭТФ* **2**, 373 (1965).
- [14] A. Hjelm. *J. Mod. Phys. B* **7**, 1023 (1993).
- [15] А.И. Морозов, А.С. Сигов. *ФТТ* **4**, 385 (2004).
- [16] U. Schlickum, N. Janke–Gilman, W. Wulfhekel, J. Kirschneret. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 107203 (2004).
- [17] T. Izumiy, M. Taniguchi, S. Kumai, A. Sato. *Phil. Mag.* **84**, 3883 (2004).