

08

Синтез и исследование композитных $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ пленок, полученных осаждением германия и никеля

© Н.М. Сулейманов¹, А.А. Абдуллина², В.В. Базаров¹, Н.М. Лядов¹, Н.Р. Ханов^{1,2}, В.А. Шустов¹

¹ Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия

² Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия

E-mail: vbazarov1@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 июля 2025 г.

В окончательной редакции 20 августа 2025 г.

Принято к публикации 1 сентября 2025 г.

Методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока в высоковакуумной камере синтезирована серия пленок $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ на монокристаллических подложках кремния. Пленки получали осаждением при одновременном распылении двух мишеней: полупроводникового германия и металлического никеля. Химический состав пленок исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что термический отжиг пленок приводит к формированию в них фазы германида никеля NiGe. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружены области, которые можно отнести к указанной фазе.

Ключевые слова: электродные материалы, металлические наночастицы, электрокаталитическая активность, полупроводниковые наноструктурированные системы.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.01.61920.20433

Композитные материалы на основе полупроводников, допированных переходными металлами, представляют существенный интерес в связи с их магнитными свойствами [1,2] и возможностью формирования в таких системах наночастиц металлов, которые могут обладать каталитически активными свойствами [3]. В настоящее время топливные элементы, использующие спирты (метанол и этанол), являются предметом интенсивных исследований. При этом использование металлического никеля вместо платины или палладия для ускорения электроокисления спиртов на электродных электрокатализаторах может дать существенный экономический выигрыш, что стимулирует интерес исследователей к поиску новых способов получения композитных сред с включениями наноразмерных частиц никеля. Обычно такие материалы представляют собой пленочные структуры, полученные методом молекулярной эпитаксии, в которых ионы переходных элементов локализуются в узлах или междоузельных позициях в полупроводниковой матрице. Теоретические расчеты [4] показывают, что в таких неравновесных системах, где часть атомов полупроводниковой матрицы замещена атомами переходного элемента или находится в междоузельных решетках, существует определенная тенденция атомов переходных элементов к кластеризации и в результате к появлению наноразмерных образований в такой структуре. Германий в качестве матрицы привлекателен тем, что удается сравнительно легко получить пористое покрытие с помощью ионной обработки [5,6]. В настоящей работе приведены результаты синтеза и структурных исследований образцов композитных пленок $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$, полученных осаждением полупроводникового германия и переходного ($3d$) металла никеля методом магнетронного распыления.

Методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока (DC) в высоковакуумной камере (базовый вакуум $< 5 \cdot 10^{-7}$ Pa) была синтезирована серия поликристаллических пленок $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ ($x \geq 0.7$) на монокристаллических подложках кремния с ориентацией (111). Пленки получали методом осаждения путем одновременного распыления мишеней германия (99.95% чистоты) и никеля (99.99% чистоты). Для получения требуемого состава образцов проводилась калибровка скоростей напыления каждого элемента. Химический состав пленок исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Результаты исследований показали, что во всех пленках обнаружены только германий и никель (чувствительность метода около 0.5 at.%). На рис. 1 представлены характерные спектры рентгеновской фотоэлектронной эмиссии для некоторых образцов.

Данные по концентрации элементов в синтезированных пленках приведены в таблице.

Исследование синтезированных композитных пленок $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ методом рентгеновского фазового анализа проводилось на установке ДРОН-7 в геометрии Брэгга–Брентано. Полученные дифрактограммы анализировались в программе MAUD (ver.2.999) [7,8]. На рис. 2 представлена дифрактограмма образца пленки с максимальной концентрацией никеля $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$, синтезированной на кремниевой подложке. Толщина пленки составляла 600 nm. На дифрактограмме наблюдаются широкие линии, что указывает на аморфное состояние исходных пленок. Анализ в программе показывает присутствие сильно разупорядоченной смеси германидов никеля $\text{Ni}_{18}\text{Ge}_{12}$ [9] и NiGe.

На рис. 3 показаны экспериментальная и модельная дифрактограммы пленки $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$, подвергнутой

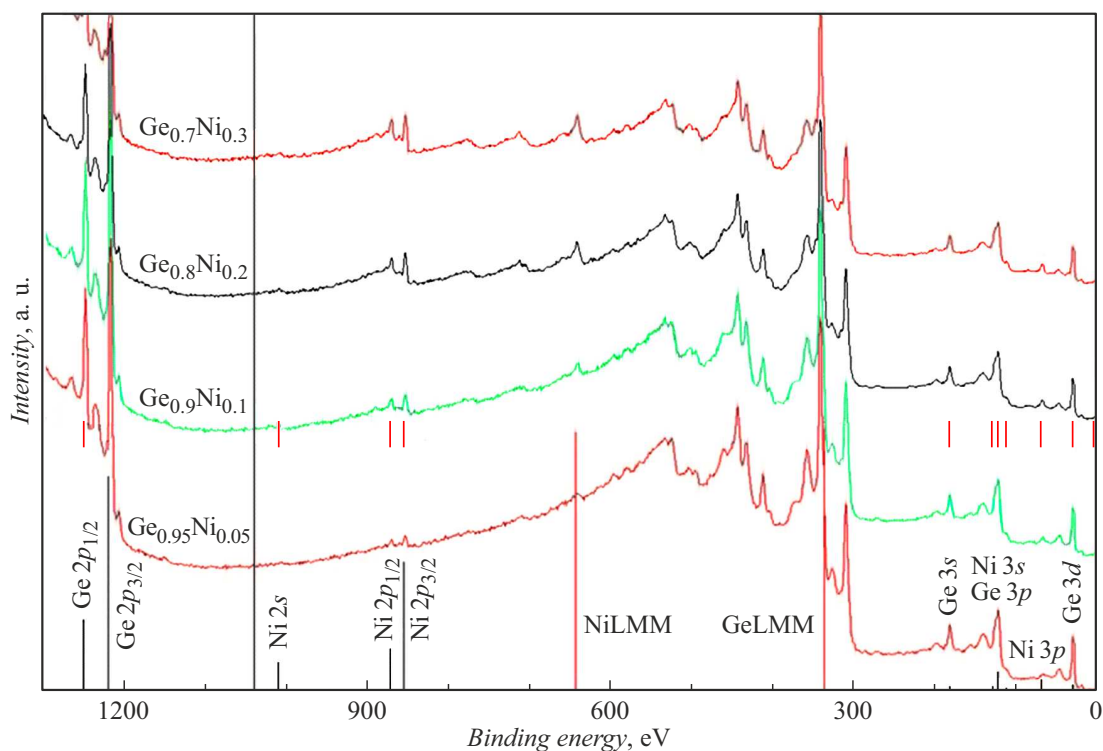


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры пленок $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ различного состава.

Содержание никеля по результатам РФЭС в экспериментальных образцах композитных пленок $\text{Ge}_x\text{Ni}_{1-x}$ толщиной 600 nm, синтезированных методом магнетронного осаждения германия и никеля на монокристаллические подложки Si (111)

Образец	Концентрация никеля, at. %
Ge	0
$\text{Ge}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$	7.7
$\text{Ge}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$	11.6
$\text{Ge}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$	20.9
$\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$	29.0

термическому отжигу в вакууме (остаточное давление $9 \cdot 10^{-4}$ Pa) при 300°C в течение 15 min. Как видно, в образцах, подвергнутых термическому отжигу, наблюдаются узкие дифракционные линии германия и германида никеля NiGe, что указывает на частичную кристаллизацию исходно аморфной пленки $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ после отжига. Полученный результат хорошо согласуется с данными работы [10], в которой изучалась фазовая эволюция системы Ge/Ni при различных температурах отжига. При этом по данным программы MAUD средний размер области когерентного рассеяния фазы NiGe, определяемый по ширине линий, составляет ~ 400 nm. Также присутствует линия (111) от кремниевой подложки.

На сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss EVO 50XVP были получены изображения

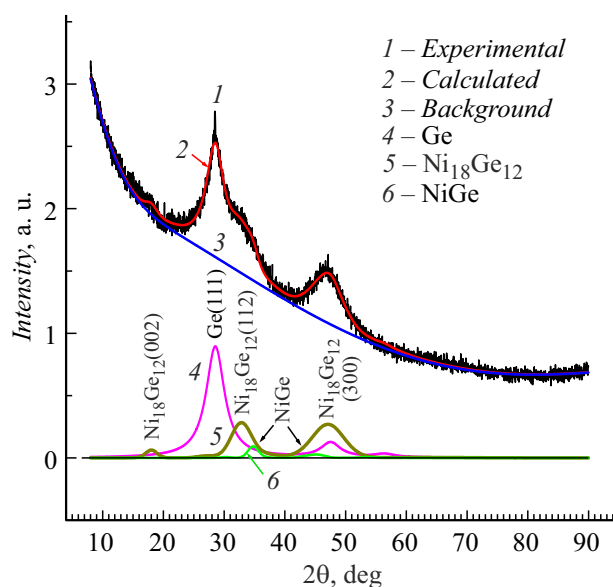


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма пленки $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ толщиной 600 nm на кремниевой подложке после осаждения. Представлены экспериментальная, расчетная и фоновая зависимости. Индексированы линии, принадлежащие аморфному германию и германидам никеля $\text{Ni}_{18}\text{Ge}_{12}$ и NiGe.

пленки $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}/\text{Si}$ толщиной 600 nm после осаждения и после термического отжига в вакууме. На рис. 4 приведены микрофотографии, показывающие поверхность пленок после термического отжига в режиме

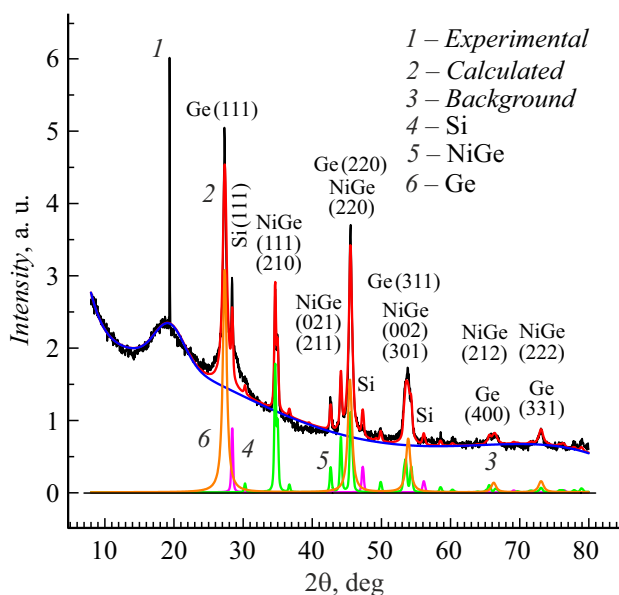


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма пленки $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}$ на кремниевой подложке, подвергнутой термическому отжигу в вакууме при 300°C в течение 15 min. Представлены экспериментальная, расчетная и фоновая зависимости. Индексированы линии, принадлежащие германию и германиду никеля NiGe.

обратнорассеянных (отраженных) электронов и вторичных электронов. Необходимо учесть, что снимки, полученные в режиме вторичных электронов, показывают морфологию поверхности образца. На рис. 4, *a* видно отсутствие морфологических особенностей. Микрофотографии, полученные в режиме отраженных электронов в указанных режимах наблюдения, отображают проводящие и композиционные свойства материала в слое толщиной около 50 nm, что позволяет в некоторых случаях наблюдать металлические частицы в непроводящей матрице. Наблюдение поверхности в режиме обратнорассеянных электронов показало отсутствие эффектов накопления заряда. В этом случае изображение формируется за счет композиционного контраста. На микрофотографии, приведенной на рис. 4, *b*, можно различить формирования светлого оттенка размером 150–200 nm, которые представляют собой скопления материала с повышенной концентрацией элемента с более высокой атомной массой, т.е. германия. Темные участки соответствуют областям с преобладанием никеля. Авторы полагают, что наблюдаемая картина соответствует частицам германия, погруженным в матрицу германида никеля NiGe. Данный вывод подтверждается результатами экспериментов по рентгеновской дифракции на этой пленке.

Таким образом, в работе проведены поисковые эксперименты по синтезу композитных пленок Ge–Ni путем одновременного осаждения германия и никеля методом магнетронного распыления. Проведены рентгеновские фотоэлектронные измерения, из которых следует, что синтезированные образцы пленок содержат германий

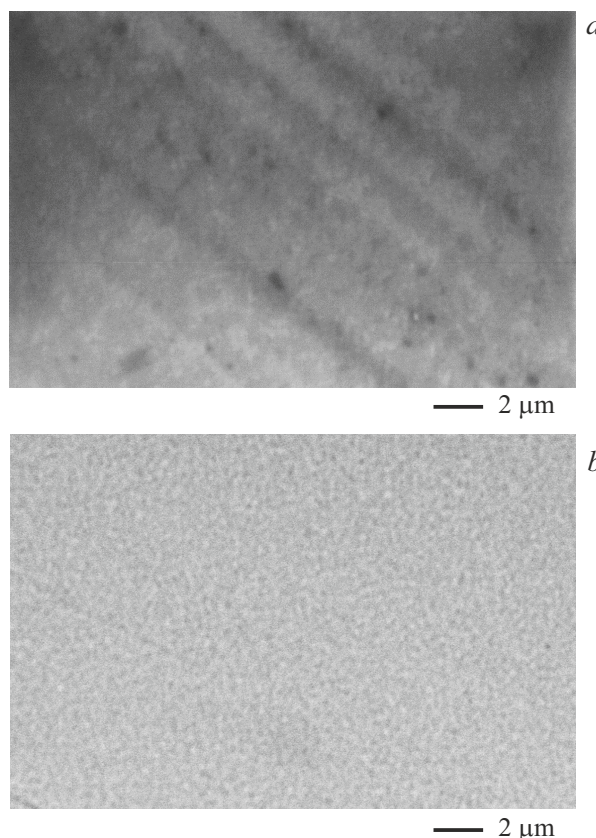


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии пленки $\text{Ge}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}/\text{Si}$ толщиной 600 nm, полученные в режимах вторичных (SE) (*a*) и отраженных (QBSD) (*b*) электронов.

и никель различной концентрации. Проведены рентгеноструктурные исследования образцов. В исходных образцах никель присутствует в сильно разупорядоченной смеси германия и германидов никеля $\text{Ni}_{18}\text{Ge}_{12}$ и NiGe. После отжига пленок при температуре 300°C в течение 15 min в рентгеновских спектрах наблюдаются дифракционные линии, характерные для германия и германида никеля NiGe. Проведенные электронномикроскопические исследования обнаруживают на поверхности пленок в слое толщиной 50 nm поверхностные формирования размером 150–200 nm, которые можно отнести к фазам Ge и NiGe.

Благодарности

Авторы выражают благодарность И.В. Янилкину за проведение экспериментов по синтезу пленок интерметаллидов Ge–Ni.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-00544, <https://rscf.ru/project/24-23-00544/>). Синтез и анализ пленок методом РФЭС выполнены при поддержке програм-

мы стратегического академического лидерства Казанского федерального университета (Приоритет-2030).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Saikia, J.P. Borah, *Appl. Phys. A*, **124**, 240 (2018). DOI: 10.1007/s00339-018-1623-4
- [2] S. Roy, M.P. Ghosh, S. Mukherjee, *Appl. Phys. A*, **127**, 451 (2021). DOI: 10.1007/s00339-021-04580-z
- [3] F. Anchieta e Silva, V.M. Martins Salim, T. Silva Rodrigues, *Appl. Chem.*, **4**, 86 (2024). DOI: 10.3390/appliedchem4010007
- [4] P. Mahadevan, J.M. Osorio-Guillén, A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 172504 (2005). DOI: 10.1063/1.1921359
- [5] В.В. Базаров, В.А. Шустов, Н.М. Лядов, И.А. Файзрахманов, И.В. Янилкин, С.М. Хантимеров, Р.Р. Гарипов, Р.Р. Фатыхов, Н.М. Сулейманов, В.Ф. Валеев, Письма в ЖТФ, **45** (20), 36 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.20.48392.17949 [V.V. Bazarov, V.A. Shustov, N.M. Lyadov, I.A. Faizrakhmanov, I.V. Yanilkin, S.M. Khantimerov, R.R. Garipov, R.R. Fatykhov, N.M. Suleimanov, V.F. Valeev, *Tech. Phys. Lett.*, **45** (10), 1047 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019100183].
- [6] Н.М. Лядов, Т.П. Гаврилова, С.М. Хантимеров, В.В. Базаров, Н.М. Сулейманов, В.А. Шустов, В.И. Нуждин, И.В. Янилкин, А.И. Гумаров, И.А. Файзрахманов, Л.Р. Тагиров, Письма в ЖТФ, **46** (14), 33 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49664.18233 [N.M. Lyadov, T.P. Gavrilova, S.M. Khantimerov, V.V. Bazarov, N.M. Suleimanov, V.A. Shustov, V.I. Nuzhdin, I.V. Yanilkin, A.I. Gumarov, I.A. Faizrakhmanov, L.R. Tagirov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (7), 707 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020070196].
- [7] L. Lutterotti, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **268** 334 (2010). DOI: 10.1016/j.nimb.2009.09.053
- [8] *MAUD — Materials Analysis Using Diffraction (and more)* [Электронный ресурс]. <http://maud.radiographema.eu>
- [9] M. Kars, A.G. Herrero, T. Roisnel, A. Rebbah, L.C. Otero-Díaz, *Acta Cryst. E*, **71**, 318 (2015). DOI: 0.1107/S2056989015003680
- [10] V. Begeza, L. Rebohle, H. Stocker, *J. Alloys Compd.*, **990**, 174420 (2024). DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174420