

Contractor: INCDFM
Cod fiscal : RO9068280

anexa la procesul verbal de avizare interna nr.

De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr. Ionut Enculescu

Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Lucian Pintilie

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 10N/10.03.2016

Proiectul: Fenomene si procese fizico-chimice in sisteme nanometrice complexe, suprafete si interfete

Faza nr. 2 : Studii privind proprietatile structurale si magnetice ale structurilor Ni/Ge(001).

Termen: 13.05.2016

1. Obiectivul proiectului:

Prezentul proiect isi propune sa desfasoare studii aprofundate privind fenomenele fizico-chimice care au loc in sisteme nanometrice complexe, pe suprafete sau la interfete, cu focalizare pe materiale functionale care au potential aplicativ in domenii industriale de inalta tehnologie, energetica, spatiu si securitate, protectia mediului si prevenirea poluarii, precum si in stiintele vietii.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Principale tinte pe care ne propunem sa le atingem prin implementarea proiectului :

- intelegerea proceselor fizice in materiale si structurile lor, prin modelare si prin studiul proprietatilor feroelectrice, magnetice, optice si fotoelectrice ale acestora; in acelasi scop ne propunem sa studiem rolul structurii cristaline, efectele de dimensiune, rolul suprafetelor/interfetelor;
- modelarea dinamicii purtatorilor de sarcina in sisteme mezoscopice, in scopul modelarii tranzitiei de la fotoluminescenta la fotocurent si in scopul controlului optic si electric al starilor excitonice si biexcitonice si relevarea unui proces optic neliniar ca rezultat al interactiei exciton-foton;
- investigarea proprietatilor materialelor cuantice cu proprietati topologice particulare;

- studiul proceselor catalitice si fotocatalitice, al transferului de sarcina si al reactiilor chimice, cu aplicatii in materiale pentru energie, biomedicina si protectia mediului.

3. Obiectivul fazei:

Experimentele incluse in acest raport au urmarit elucidarea mecanismelor de crestere ale filmelor subtiri de Ni pe substraturi de Ge(001) si optimizarea depunerii nanofilmelor de Ni, cu caracterizare structurala si magnetica, in vederea posibilei utilizari a acestui sistem in tehnologii cu Ge ca inlocuitor avantajos pentru siliciu, si Ni ca material feromagnetic ce s-ar putea incadra in aplicatii de spintronica.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

- prepararea probelor de Ni pe Ge(001) prin Epitaxie din Fascicul Molecular la diferite temperaturi ale substratului si pentru diferite grosimi nominale ale stratului de Ni
- caracterizarea si analiza din punct de vedere structural si magnetic a diferitelor grosimi de Ni pe Ge(001), determinarea compusilor formati, gradului de (inter)difuzie si grosimilor efective ale straturilor subtiri preparate si comportamentul magnetic ale acestora
- determinarea si propunerea unui model pentru cresterea straturilor de Ni pe Ge(001), corelarea cu proprietatile magnetice si identificarea parametrilor optimi de depunere pentru obtinerea unor filme magnetice, uniforme
- determinarea unor posibile proprietati magnetice interesante pentru aplicatii ale sistemului Ni-Ge

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

Compusii de Ni-Ge pot fi utilizati in nanotehnologie pentru diferite aplicatii. Germaniul este mai convenabil ca pret si are o mobilitate mai buna decat siliciul si un bandgap direct, ceea ce il face un material cu potential favorabil pentru detectori de radiatii sau diverse dispozitive microelectronice. De asemenea, Ni si Ge formeaza compusi [1] cu diferite proprietati magnetice care desi pot prezenta un dezavantaj, sunt utilizabili pentru a crea interfete magnetice intre un metal si un semiconductor ce nu prezinta un camp electric la interfata, ceea ce duce la imbunatatirea injectiei de purtatori cu polarizare de spin. In acest raport, prezentam 1. rezultatele privind formarea nano-straturilor de Ni pe substrat Ge(001) la diferite temperaturi ale substratului pana la 673 K (400 °C) sub forma unui prim draft de articol (in engleza) care va fi trimis la revista Surface Science cu o Anexa ce contine detalii ale caracterizarii prin difractie de raze X si 2. un raport pe larg cu detalii despre studiul depunerii de straturi de diferite grosimi de Ni pe Ge(001) la temperatura camerei.

Prepararea probelor a implicat pentru inceput curatarea substratului, folosind cicluri repetate de incalzire. Cristalinitatea substratului curatat a fost verificata folosind difractia de electroni lenti (LEED). Am depus Ni, un metal de tranzitie, pe aceste substraturi folosind depunere din fascicul molecular (MBE) cu o rata de 1 Å/min si temperatura de evaporare a Ni de 1523 K. Au fost preparate straturi de grosime nominala de 20 nm, 10 nm, 5 nm, 2.5 nm si 1 nm pe substraturi la temperatura camerei si de 20 nm grosime nominala pe substraturi incalzite prin controlul tensiunii aplicate si emisiei la temperaturi calculate de aproximativ 373, 473, 573 si 673 K (100, 200, 300 si respectiv 400 °C).

Asa cum era de asteptat, temperaturile mai inalte ale substratului in timpul depunerii Ni incurajeaza un mix intre Ni si Ge. Spectrele de spectroscopie de fotoelectroni din raze X (XPS) pentru probele cu depunere de Ni la temperaturi mai ridicate ale substratului au relevat prezenta

unui semnal pronunat al Ge si dupa depunere. Toate probele au fost caracterizate folosind tehnici *in situ*: XPS si LEED, cat si tehnici *ex situ*: efect magneto-optic Kerr (MOKE), difractia de raze X (XRD) si structura fina extinsa a limitei de absorptie a razelor X (EXAFS). Toate metodele de caracterizare a structurii au aratat ca Ni difuzeaza in matricea substratului. Pentru probele preparate pe substraturi la 573 si 673 K, imaginile LEED prezinta reconstructii ale Ge dupa depunere (Figura 1), ceea ce duce la concluzia ca principalul proces ce are loc sunt atomii de Ni care difuzeaza, din moment ce reseaua de Ge ramane nemodificata. Pentru probele obtinute pe substrat neincalzit, spoturi de difractie se observa numai dupa depunerea a 2 Å Ni.

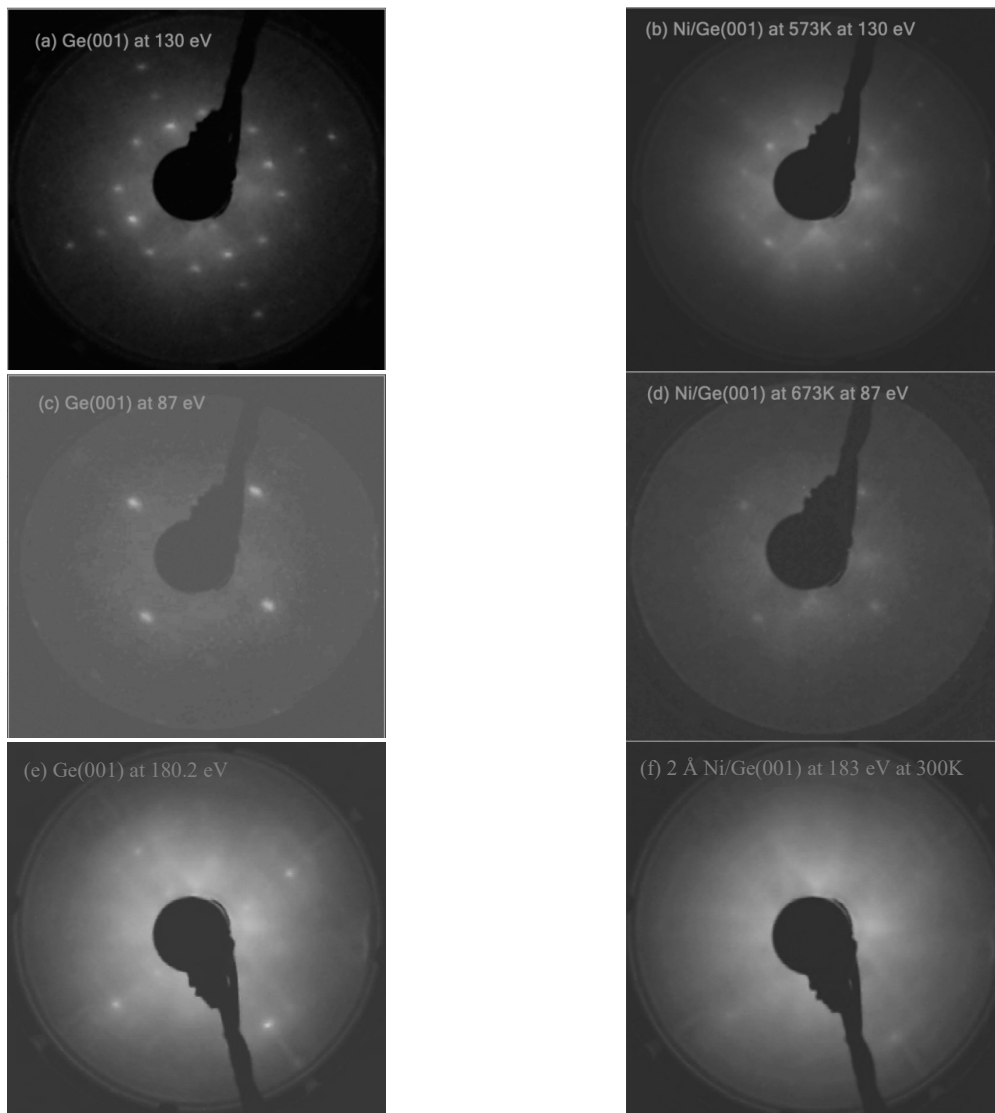


Figura 1. Imagini LEED pe a), c) si e) Ge(001) curat, b) si d) pe Ni/Ge(001) pe substrat incalzit, iar f) 2 Å Ni/Ge(001) pe substrat neincalzit.

Masuratorile de XRD sugereaza, de asemenea, o difuzie pronuntata a atomilor de Ni pana la o grosime de cativa microni si nu se observa interdifuzie a Ni cu Ge.

Un rezultat mai puțin evident a fost semnalul de Ge la suprafata probei de 20 nm de Ni deus pe un substrat la temperatura de 373 K, unde intensitatea totala a Ge reprezinta

aproximativ 45% din intensitatea totala in spectrul XPS, iar pentru probele depuse la temperaturi mai ridicate, concentratia este mai mare.

Pentru interpretarea rezultatelor experimentale ale masuratorilor XPS, spectrele au fost fitate folosind deconvolutii cu functii Voigt pentru a obtine contributiile principale din semnalul de XPS. Fitarile au fost facute cu 2 componente pentru Ni 2p, si una suplimentara pentru sateliti, intrucat rezultatul nu era credibil daca nu luam in considerare contributia acestora. Din punct de vedere al energiilor, satelitul reprezinta o pierdere plasmonica. Pentru probele depuse la temperaturi de 573 K si 673 K ale substratului, datele XPS au fost fitate cu cate doua componente atat pentru Ni cat si pentru Ge. Energiile maxime sunt deplasate fata de cea din bazele de date pentru Ni (853.58 eV si 853.49 eV fata de 852.73 eV[2]); in Figura 2 sunt prezentate spectrele XPS pentru Ni 2p. Se poate observa ca valorile pentru componenta principala sunt similare, ceea ce este valabil si pentru componenta de suprafata care are o deplasare de aproape 1 eV. Toate aceste rezultate sugereaza ca Ni care interactioneaza cu Ge este componenta principala. Din literatura, avem date care stabilesc ca energia de legatura a Ni 2p_{3/2} in NiSi este 853.5 eV si cum interactia intre Ni si Ge este comparabila cu cea a siliciului cu

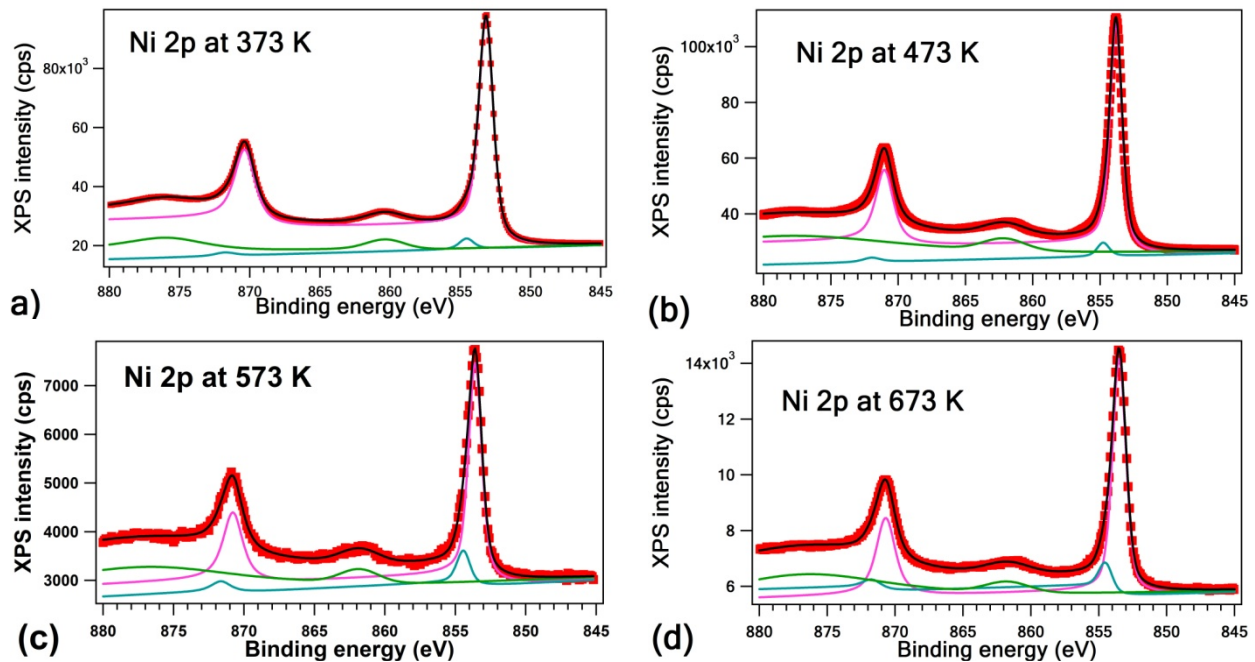


Figura 2. Spectrele XPS pentru Ni 2p pentru probele obtinute la diferite temperaturi ale substratului. Cu rosu sunt reprezentate datele experimentale, cu negru sunt reprezentate liniile de fit, cu roz sunt reprezentate componentele principale, de volum, cu albastru sunt componentele de suprafata, iar cu verde este reprezentat satelitul.

nichel [3], putem sa atribuim aceasta energie si Ni care interactioneaza cu germaniu. Pentru probele obtinute pe substraturi incalzite la 373 si 473 K, deplasarea in energie este mult mai mare (± 0.35 eV), ceea ce se poate explica folosind rezultatele masuratorilor XRD: in prima proba nu s-au obtinut compusi si deci energia de legatura este cea mai apropiata de valoarea gasita in literatura [2], iar a doua proba are cea mai mare energie de legatura din cele 4 probe

preparate la temperaturi ridicate ale substratului, inasa aceasta este si temperatura de substrat la care NiGe incepe sa se nucleeze.

Comportamentul germaniului se poate explica mai simplu luand in considerare ca energia de legatura a componentei principale nu se schimba foarte mult (± 0.15 eV dupa depunere pentru toate cele 4 cazuri cu temperatura substratului ridicata). Am facut comparatia cu un substrat curatat de Ge(001) pentru o intelegere mai buna a felului in care se schimba energia de legatura pentru Ge 2p, iar componenta de suprafata are o deplasare mult mai mare.

Rezultatele analizei XPS pentru probele de diferite grosimi obtinute pe substrat mentinut la temperatura camerei sunt prezentate in Figura 3. Pentru a observa cu usurinta evolutia energiei de legatura a electronilor 2p ai germaniului am achizitionat date si pe un substrat curat de Ge(001). Acesta este fitat cu 3 componente, a treia fiind asociata dimerilor de la suprafata germaniului [4, 5]. Contributia ei dispare dupa ce depunem metal pe suprafata.

Este de remarcat ca energia de legatura a componentei de volum a germaniului are valori apropiate pentru probele pe care inca obtinem semnalul substratului, dar acesta se observa pentru stratul de Ni de pana la 5 nm. Este un prim indiciu ca filmul de Ni nu este uniform, iar forma de nucleatie este de tip Volmer-Weber. Energia componentei de suprafata creste cu aproximativ 0.5 eV dupa depunerea nichelului si ramane la valori apropiate pana pentru filmul de 2.5 nm. Pentru a treia proba energia de legatura a componentei principale creste din nou cu aproximativ 0.5 eV. Aceasta poate reprezenta energia electronilor ce interactioneaza cu nichelul.

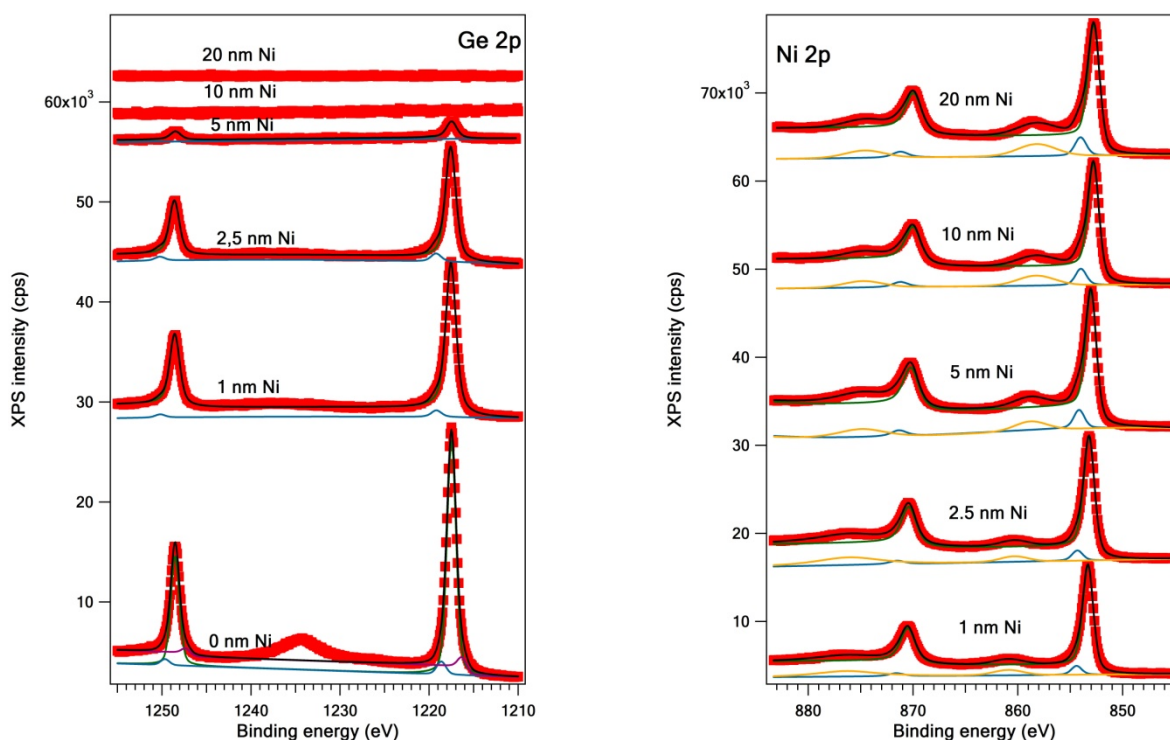
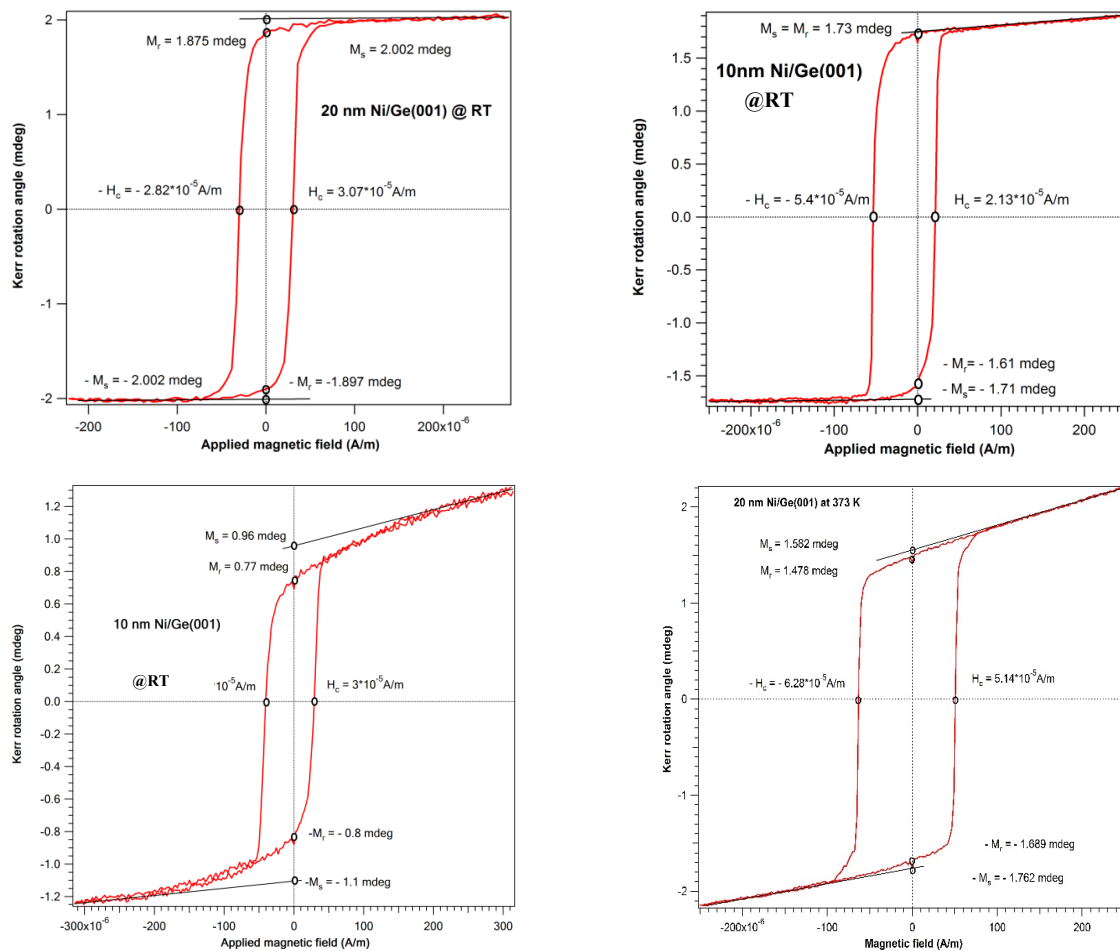


Figura 3. Spectre XPS ale Ge 2p si Ni 2p pentru probele de grosimi diferite

Datele EXAFS au fost interpretate prin prisma formarii la interfata a fazei metastabile cubica cu volum centrat *bcc* Ni. In mod natural, nichelul se formeaza intr-o structura cubica cu fete centrate *fcc*, avand o constanta de retea $a = 3.52$ Å [6], iar pentru *bcc* are o constanta de retea $a = 2.81$ Å [7].

Caracterizarea prin EXAFS a straturilor de Ni a aratat in mod coerent ca proba preparata la o temperatura a substratului de 373 K se fiteaza cel mai bine cu o simulare cu o retea fcc si in acest caz. De asemenea, am obtinut ca pentru probele preparate la temperaturi ale substratului mai ridicate fitarea cu *fcc* nu mai este valabila si se observa o combinatie de faze *bcc* si *fcc* in spectrele EXAFS pentru cazul substratului la temperatura camerei fata de probele cu substrat incalzit. Pentru probele cu diferite grosimi la 300 K se observa ca fata de cazul natural, pentru configuratia metastabila, in simularea EXAFS se deplaseaza maximul al doilea spre valori mai mari. Rezultatele analizei este ca probele mai groase de 2.5 nm prezinta faza metastabila de nichel cubic cu volum centrat, maximul avand valori apropiate de 3.97 Å. Coroborat cu datele anterioare, se pare ca aceasta faza apare atunci cand insulele in care nucleaza Ni sunt fortate sa se uneasca, adica atunci cand filmul de Ni acopera toata suprafata substratului..

Surprinzator, rezultatele masuratorilor de magnetizare sunt ca probele de Ni/Ge(001) pe substrat incalzit la 373 K si 673 K prezinta un comportament magnetic, dar cele cu substrat incalzit la 473 K si 573 K nu prezinta o curba de histeresis. De asemenea, probele de 10 nm la temperatura camerei, atat cea realizata pentru determinarea curburii de benzi, cat si cea depusa intr-un singur pas, si proba de 20 nm Ni/Ge(001) la 300 K prezinta curba de magnetizare. Pentru probe mai subtiri de 10 nm nu mai obtinem curbe de histeresis, MOKE avand o sensibilitate la suprafata de 10-20 nm. In Figura 4. Sunt reprezentate rezultatele masuratorii pentru probele feromagnetice.



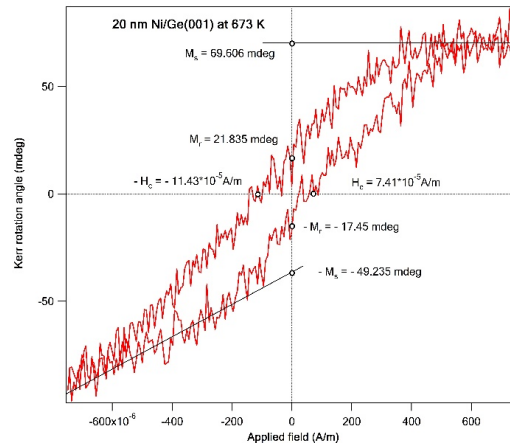


Figura 4. Curbele de magnetizare pentru probele magnetice de Ni/Ge(001) la temperatura camerei, respectiv pentru probele incalzite la 373 si 573 K.

Obiectivele fazei au fost realizate integral. Rezultatele acestor experimentelor efectuate pe diferitele grosimi de Ni depus pe substrat incalzit si neincalzit de Ge ofera informatii despre mecanismele de crestere a Ni/Ge(001) si ne permit optimizarea depunerii nanofilmelor de Ni, pentru obtinerea unui sistem cu proprietati structurale si magnetice ce permit utilizarea in tehnologii cu Ge ca inlocuitor avantajos pentru siliciu si Ni ca feromagnetic ce s-ar putea incadra in aplicatii de spintronica.

Referinte :

- [1]. A. Nash, P. Nash, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol.8, No 3, 1987, pp 255-264
- [2]. Anderson CR, Lee RN, Morar JF, Park RL, *Vac. Sci. Technol* 20, 617 (1982)
- [3]. Cheung NW, Grunthaler FJ, Mayer JW, Ullrich BM, *Vac. Sci. Technol* 18, 917 (1981).
- [4]. Popescu DG, Husanu MA, *PHYSICA STATUS SOLIDI-RAPID RESEARCH LETTERS*, 7(2013) 274-277.
- [5]. Niikura R, Nakatsuji K, Komori F, *PHYSICAL REVIEW B* 83, 035311 (2011)
- [6]. R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol.10, p.10 (1963)
- [7]. Y.P. Xie, S.J.Zhao, *Comp. Mat. Sci.* 50, 2586 (2011)

6. Rezultate, stadiul realizarii obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului.

Obiectivul fazei de a investiga in detaliu straturi de Ni depuse prin MBE pe substrat Ge(001) la temperatura camerei si incalzit, cu determinarea proprietatilor structurale si magnetice ale acestora este in mare parte atins. Pentru seria de probe de diferite grosimi de Ni depuse la temperatura camerei, ale caror structura in primii nm de depunere inca prezinta semne de intrebare in privinta mecanismului exact de nucleere a straturilor cu structuri *fcc* sau *bcc* de magnetizare diferita, cat si pentru verificarea unor detalii structurale ale filmelor preparate pe substrat incalzit, masuratori aditionale de

microscopie electronica (TEM) vor fi necesare. Apoi, se va impune o analiza comprehensiva a tuturor acestor probe impreuna cu datele de miscroscopie electronica si concluzii finale despre proprietatile magnetice ale acestui sistem si posibilele aplicatii in spintronica si microelectronica.

Aceste rezultate de structura si magnetism si intelegerea proceselor fizice in sistemul Ni/Ge(001) fac parte din rezultatele preconizate ale proiectului si aduc o contributie semnificativa pentru obiectivul proiectului de a investiga fenomenele fizico-chimice in sisteme nanometrice pe suprafete sau interfete, mai ales materiale functionale cu posibile aplicatii in domenii de inalta tehnologie.

Responsabil proiect

Dr. Sorina Lazanu

Responsabile faza

Dr. Ruxandra M. Costescu,

Amelia Bocirnea