

Фазовые превращения в системе Mn–Ge и в разбавленных полупроводниках $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$

В. Г. Мягков^{×*1)}, В. С. Жигалов^{×*}, А. А. Мацынин^{×*}, Л. Е. Быкова[×], Г. В. Бондаренко[×], Г. Н. Бондаренко⁺,
Г. С. Патрин^{×°}, Д. А. Великанов^{×°}

[×] Институт физики им. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

^{*} Сибирский государственный аэрокосмический университет им. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

⁺ Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

[°] Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 28 апреля 2012 г.

Представлены результаты экспериментального исследования твердофазных реакций в Ge/Mn поликристаллических пленках $80\text{Ge}:20\text{Mn}$ атомного состава методом рентгеновской дифракции, магнитных и электрических измерений. Показано, что ферромагнитная Mn_5Ge_3 -фаза формируется первой на Ge/Mn-интерфейсе после отжига при $\sim 120^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига до 300°C приводит к началу синтеза $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фазы, которая становится доминирующей при 400°C . На основании анализа приведенных результатов и результатов, полученных ранее при исследовании твердофазных реакций в различных пленочных структурах, предсказано существование новых структурных переходов в Mn–Ge системе в районе ~ 120 и $\sim 300^\circ\text{C}$. Обосновывается предположение об общих химических механизмах синтеза Mn_5Ge_3 - и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фаз при твердофазных реакциях в Ge/Mn-пленках $80\text{Ge}:20\text{Mn}$ атомного состава и при фазовом расслоении в $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ ($x > 0.95$) разбавленных полупроводниках.

Введение. В последние годы ферромагнитные разбавленные полупроводники интенсивно изучаются. Однако природа ферромагнетизма в разбавленных полупроводниках не находит однозначного фундаментального объяснения. Одним из объяснений ферромагнетизма в разбавленных полупроводниках при комнатной температуре является формирование магнитных преципитатов, возникающих в результате фазового расслоения [1, 2]. Особое внимание уделяется $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ разбавленным полупроводникам, которые в зависимости от условий приготовления и отжига имеют температуру Кюри выше комнатной. В частности, ферромагнетизм $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ -пленок может быть объяснен спинодальным распадом однородного твердого $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ раствора и формированием ферромагнитных преципитатов Mn_5Ge_3 ($T_C = 304\text{ K}$) [3, 4], $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ ($T_C \sim 275\text{ K}$) [5, 6], Ge_2Mn ($T_C < 400\text{ K}$) [7], Ge_2Mn_5 ($T_C = 304\text{ K}$) [5]. Однако компоненты фазового расслоения трудно определить экспериментально, используя современные методики [1]. Диаграмма Mn–Ge фазового равновесия все время уточняется. В последние годы сообщалось о синтезе в пленочных системах новых Mn–Ge-фаз с температурой Кюри выше комнатной: Ge_3Mn ($T_C \sim 400\text{ K}$) [8], MnGe_4 ($T_C = 340\text{ K}$) [9], Ge_3Mn ($T_C \sim 300\text{ K}$) [10], неизвестных фаз состава $\text{Ge}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}$ ($T_C > 400\text{ K}$) [11]

и $\text{Mn}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ ($T_C > 300\text{ K}$) [12]. Важно заметить, что ферромагнитные преципитаты формируются в результате низкотемпературного спинодального распада. Остаются малоизученными сценарии и механизмы химического взаимодействия Mn с Ge. Для анализа формирования магнитных фаз на основе Mn важную информацию могут дать исследования закономерностей протекания твердофазных реакций Mn с Ge.

В данной работе в Ge/Mn пленочных образцах с высоким содержанием Ge исследуется образование фаз с увеличением температуры отжига до 450°C . Продемонстрировано формирование фазовой последовательности $\text{Ge/Mn} \rightarrow (\sim 120^\circ\text{C}) \text{Mn}_5\text{Ge}_3 \rightarrow (\sim 300^\circ\text{C}) \text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. Приведены магнитные характеристики продуктов реакции и обсуждается возможность формирования Mn_5Ge_3 - и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фаз при фазовом расслоении в $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ разбавленных полупроводниках.

Образцы и методика эксперимента. Исходные Ge/Mn пленочные структуры были получены последовательным термическим осаждением слоев Mn и Ge на стеклянные подложки в вакууме 10^{-6} Торр. Подложки обезгаживались при 350°C с последующим нанесением слоев Mn при температуре 200°C . Верхние слои Ge осаждались при комнатной температуре, чтобы избежать реакции между Ge и Mn во время осаждения. Полученные Ge/Mn образцы

¹⁾ e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

подвергались термическому отжигу в температурном диапазоне от 50 до 450 °C с шагом 50 °C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. В экспериментах использовались образцы с 80Ge:20Mn (далее 80Ge/20Mn) атомным отношением и общей толщиной 1.5 мкм. Намагниченность насыщения M_S измерялась на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в магнитном поле до 5 кЭ. Идентификация образующихся фаз была проведена на дифрактометре ДРОН-4-07 (Cu α). Для определения толщин Ge- и Mn-слоев был использован рентгенофлуоресцентный анализ. Измерения электрического сопротивления проводились стандартным четырехконтактным методом. Все измерения проводились при комнатной температуре.

Результаты и обсуждения. Дифрактограммы исходных 80Ge/20Mn-пленок (рис. 1а) содержали слабые отражения от α -Mn и Ge. После отжига

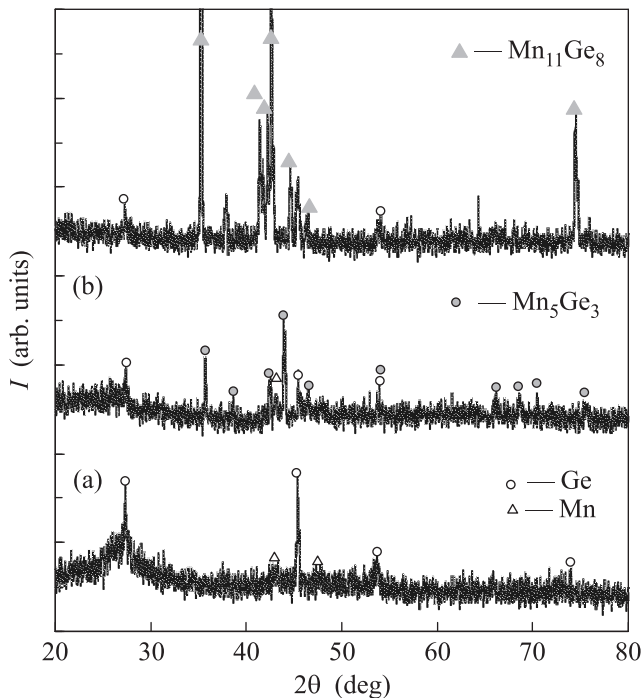


Рис. 1. Дифрактограммы 80Ge/20Mn пленочной системы: исходный образец (а) и образец после отжигов при 250 °C (b) и 400 °C (c)

при 150 °C отражения от Mn исчезали и появлялись рефлексы ферромагнитной Mn_5Ge_3 -фазы (рис. 1b), которая становилась основной фазой после отжига при 250 °C. При увеличении температуры отжига выше 250 °C отражения от Mn_5Ge_3 -фазы исчезали и возникали новые $Mn_{11}Ge_8$ -пики, которые становились доминирующими после отжига при 400 °C (рис. 1c). Дополнительные слабые рефлексы, которые отнесены к GeO_2 -, MnO- и MnO_2 -фазам, также присут-

ствовали на дифракционных картинах после отжигов при 400 °C. Приведенные результаты демонстрируют формирование фазовой последовательности 80Ge/20Mn $\rightarrow Mn_5Ge_3 \rightarrow Mn_{11}Ge_8$ при нагреве до 400 °C.

На рис. 2а приведена зависимость намагниченности 80Ge/20Mn-пленок от температуры отжига,

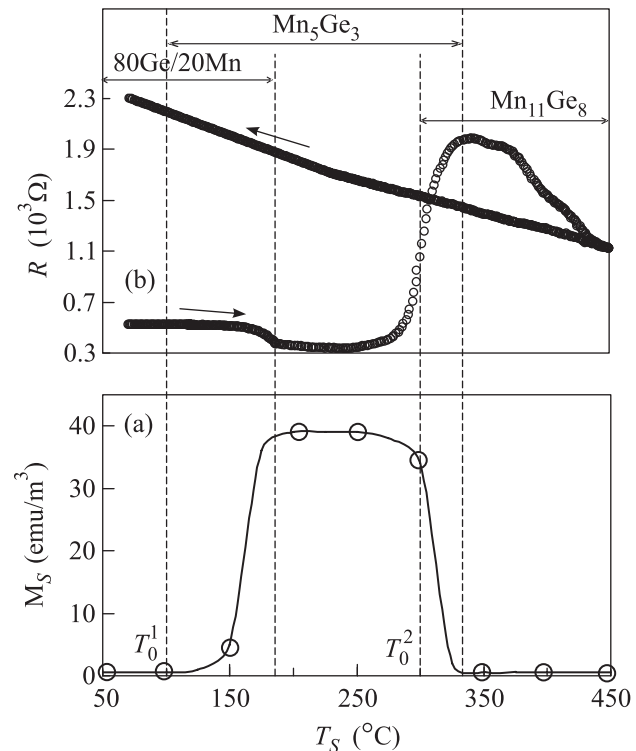


Рис. 2. Зависимости намагниченности насыщения $M_S(T_S)$ (а) и электрического сопротивления $R(T_S)$ (b) двухслойной 80Ge/20Mn пленочной системы от температуры отжига. Вертикальные штриховые линии отмечают начало и окончание синтеза Mn_5Ge_3 - и $Mn_{11}Ge_8$ -фаз. Сверху указаны температурные границы существования 80Ge/20Mn пленочной системы, Mn_5Ge_3 - и $Mn_{11}Ge_8$ -фаз

указывающая на существование двух критических температур: $T_0^1 \sim 120$ °C, $T_0^2 \sim 300$ °C. Исходные 80Ge/20Mn-образцы с увеличением температуры отжига до 120 °C оставались немагнитными. После отжига при 120 °C магнитные измерения показывали присутствие в образцах незначительной намагниченности, которая после отжига при 250 °C сильно возросла. Появление намагниченности при 120 °C и ее сильный рост при 250 °C указывают на перемешивание Ge- и Mn-слоев и твердофазный синтез ферромагнитной фазы с температурой иницирования $T_0^1 \sim 120$ °C. Уменьшение намагниченности при отжиге выше 300 °C и ее полное исчезновение выше 400 °C связаны с формированием нефер-

ромагнитной фазы, имеющей температуру инициирования $T_0^2 \sim 300^\circ\text{C}$. Эти результаты согласуются с рентгеновскими данными, показывающими последовательное формирование ферромагнитной Mn_5Ge_3 -фазы и немагнитной $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фазы при температурах $T_0^1 \sim 120^\circ\text{C}$ и $T_0^2 \sim 300^\circ\text{C}$ соответственно.

На рис. 2b приведена зависимость $R(T_S)$ электрического сопротивления образцов от температуры отжига. С увеличением температуры сопротивление 80Ge/20Mn-пленок незначительно увеличивается и начинает резко уменьшаться выше 120°C . Это указывает на то, что на Ge/Mn-интерфейсе нет изменений до 120°C . Начало сильного перемешивания слоев Ge и Mn и формирование Mn_5Ge_3 происходят выше 120°C . С дальнейшим увеличением температуры плавный ход $R(T_S)$ изменяется при 300°C . Происходит значительный рост сопротивления. Это связано с синтезом $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$, который заканчивается при 450°C . Обратный ход сопротивления показывает, что $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фаза является полупроводником. Из температурной зависимости электрического сопротивления также следует, что температуры инициирования Mn_5Ge_3 - и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фаз равны $T_0^1 \sim 120^\circ\text{C}$ и $T_0^2 \sim 300^\circ\text{C}$ соответственно.

Температурные зависимости $M_S(T)$ намагниченности насыщения, представленные на рис. 3, полностью подтверждают последовательное фор-

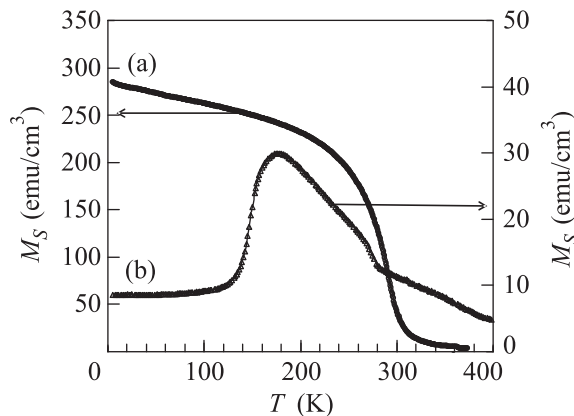


Рис. 3. Температурные зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$, измеренные в магнитном поле 5 кЭ для 80Ge/20Mn пленочной системы после отжига при 250°C (a) и 400°C (b)

мирование Mn_5Ge_3 - и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фаз в 80Ge/20Mn-пленках после отжига при 250°C и 400°C соответственно. Форма зависимости $M_S(T)$ после отжига при 250°C (рис. 3a) показывает присутствие в образце только одной магнитной фазы с температурой Кюри $T_C \sim 300\text{ K}$, которой обладает Mn_5Ge_3 -фаза [3, 4]. Отличительной особенностью $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фазы

является присутствие ферромагнитного порядка в температурном диапазоне $150\text{--}275\text{ K}$ [13]. На рис. 3b приведена температурная зависимость $M_S(T)$ намагниченности насыщения после отжига при 450°C . Ее ход характерен для $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фазы как в массивных [13], так и в пленочных [6] образцах.

Хорошо известно, что твердофазные реакции в тонких пленках проходят при низких температурах. С увеличением температуры отжига происходит формирование только одной фазы (первой). Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к формированию фазовой последовательности. В настоящее время нет никаких общепринятых обоснований формирования первой фазы, фазовой последовательности и их температур инициирования, хотя некоторые модели и предлагаются (см. [14, 15] и ссылки там).

В работах [16–19] было показано, что многие низкотемпературные реакции в двухслойных пленках стартуют при минимальной температуре T_K структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе ($T_0 = T_K$). В частности, равенство $T_0 = T_K$ выполняется для эвтектических превращений [16], при фазовом переходе порядок/беспорядок [17], для мартенситных превращений [18] и для эвтектоидного распада [19]. На основании вышесказанного мы предполагаем существование двух низкотемпературных твердофазных превращений в богатой Ge области Mn–Ge-системы. Первое превращение стартует при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$. Оно связано с превращением в Mn_5Ge_3 -фазе. Второе существует выше 300°C и связано с превращением в $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -сплаве.

Известно, что с увеличением температуры отжига большинство разбавленных магнитных полупроводников подвержено спинодальному распаду, которым можно объяснить появление ферромагнитного порядка при комнатной температуре. Для Mn–Ge-системы после отжига выше 120°C преципитаты Mn_5Ge_3 преобладают в $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x$ -пленках с большим содержанием Ge ($x > 0.95$) [3]. Исследования структурных и магнитных свойств $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x$ -пленок показали, что богатые Mn кластеры, вложенные в Ge-матрицу, начинают формироваться уже при температуре подложки 60°C . Однако только выше 120°C атомы Mn химически взаимодействуют с атомами Ge и формируют наноразмерные преципитаты интерметаллической Mn_5Ge_3 -фазы [4]. Экспериментальное совпадение температур инициирования Mn_5Ge_3 -фазы предполагает общие химические механизмы во время твердофазных реакций и фазового расслоения в Ge–Mn-пленках. Выше 120°C сильные химические взаимодействия между Mn и Ge приводят к формированию первой Mn_5Ge_3 -фазы, вне за-

висимости от того, находятся ли атомы Mn и Ge в твердом растворе или в двухслойных пленочных системах. Второе превращение, которое происходит выше 300°C , связано с превращением в $Mn_{11}Ge_8$ -сплаве. Литературный обзор показывает, что $Mn_{11}Ge_8$ -фаза в $Mn_{1-x}Ge_x$ -образцах растет при более высокой температуре ($> 300^\circ\text{C}$), чем Mn_5Ge_3 -фаза [5]. Близкие температуры инициирования $Mn_{11}Ge_8$ -фазы в $80Ge/20Mn$ -пленках и $Mn_{1-x}Ge_x$ твердых растворах предполагают общие химические механизмы и сценарии ее формирования. Так как содержание Ge в Mn_5Ge_3 -фазе несколько ниже, чем в $Mn_{11}Ge_8$, уместно предположить, что формирование $Mn_{11}Ge_8$ -фазы в обоих случаях становится возможным в соответствии с твердофазной реакцией $Mn_5Ge_3 + Ge \rightarrow Mn_{11}Ge_8$. В $80Ge/20Mn$ -пленках эта реакция идет между Mn_5Ge_3 -кристаллитами и остаточным Ge-слоем. В $Mn_{1-x}Ge_x$ -пленках синтез $Mn_{11}Ge_8$ -фазы идет между Mn_5Ge_3 -преципитатами и атомами Ge, находящимися в твердом растворе. Это согласуется с исследованиями [20], в которых показано, что Mn_5Ge_3 превращается в $Mn_{11}Ge_8$ -фазу в результате отжига. Важно отметить, что ранее также наблюдались низкотемпературные химические взаимодействия между Mn и Fe [21], Mn и Ga [22].

Выводы. Нами изучены фазовые превращения в поликристаллических Ge/Mn-нанопленках состава $80Ge:20Mn$ с увеличением температуры отжига до 450°C . Ферромагнитная Mn_5Ge_3 - и $Mn_{11}Ge_8$ -фазы последовательно формируются при температурах ~ 120 и $\sim 300^\circ\text{C}$ соответственно. На основании анализа протекания твердофазных реакций в слоевых пленочных структурах предполагается существование двух твердофазных превращений при ~ 120 и $\sim 300^\circ\text{C}$ в Mn-Ge-системе. Приведенные результаты дают важный вклад в понимание низкотемпературного формирования Mn_5Ge_3 - и $Mn_{11}Ge_8$ -фаз, которые могут лежать в основе ферромагнетизма $Mn_{1-x}Ge_x$ разбавленных полупроводников.

1. T. Dietl, *Nature Materials* **9**, 965 (2010).
2. N. Samarth and S. Chambers, *Nature Materials* **9**, 955 (2010).
3. J.-P. Ayoub, L. Favre, I. Berbezier et al., *Appl. Phys. Lett.* **91**, 141920 (2007); R. T. Lechner, V. Holy, S. Ahlers et al., *Appl. Phys. Lett.* **95**, 023102 (2009); F. Xiu, Y. Wang, K. Wong et al., *Nanotechnology* **21**, 255602 (2010); A. Jain, M. Jamet, A. Barski et al., *J. Appl. Phys.* **109**, 013911 (2011).
4. V. Holy, R. T. Lechner, S. Ahlers et al., *Phys. Rev. B* **78**, 144401 (2008); Ahlers, D. Bougeard, N. Sircar et al., *Phys. Rev. B* **74**, 214411 (2006); Devillers, M. Jamet, A. Barski et al., *Phys. Rev. B* **76**, 205306 (2007); S. Yada, P. N. Hai, S. Sugahara, and M. Tanaka, *J. Appl. Phys.* **110**, 073903 (2011).
5. H. Li, Y. Wu, Z. Guo et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 103908 (2006); Y. Wang, J. Zou, Z. Zhao et al., *Appl. Phys. Lett.* **92**, 101913 (2008).
6. Y. D. Park, A. Wilson, A. T. Hanbicki et al., *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2739 (2001); H. Li, Y. Wu, Z. Guo et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 103908 (2006).
7. M. Jamet, A. Barski, T. Devillers et al., *Nature Materials* **5**, 653 (2006).
8. H. Takizawa, T. Yamashita, K. Uheda, and T. Endo, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11147 (2002).
9. H. Takizawa, T. Sato, T. Endo, and M. Shimada, *J. Solid State Chem.* **88**, 384 (1990).
10. S.-K. Kim, Y. C. Cho, S.-Y. Jeong et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 192505 (2007).
11. S.-K. Kim, S. Park, K. J. Yee et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 085005 (2009).
12. T. Matsui, M. Shigematsu, S. Mino et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 247 (1999).
13. N. Yamada, K. Maeda, Y. Usami, and T. Ohoyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 3721 (1986); E. Biegger, L. Stäheli, M. Fonin et al., *J. Appl. Phys.* **101**, 103912 (2007).
14. *Thin Films-Interdiffusion and Reaction* (ed. by J. M. Poate, K. N. Tu, and J. W. Mayer), Wiley-Interscience, N.Y., 1978.
15. E. G. Colgan, *Mater. Sci. Rep.* **5**, 1 (1990); R. Pretorius, C. C. Theron, A. Vantomme, and J. W. Mayer, *Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci.* **24**, 1 (1999); T. Laurila and J. Molarius, *Crit. Rev. Solid. State Mater. Sci.* **28**, 185 (2003).
16. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, *ЖЭТФ* **115**, 1756 (1999); В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, *ДАН* **367**, 746 (1999).
17. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов и др., *Письма в ЖЭТФ* **71**, 268 (2000).
18. V. G. Myagkov, L. E. Bykova, S. M. Zharkov, and G. V. Bondarenko, *Solid State Phenomena* **138**, 377 (2008); В. С. Жигалов, В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 725 (2009).
19. В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко, В. С. Жигалов, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 592 (2008); V. G. Myagkov, L. E. Bykova, and L. A. Solovyov, *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 1715 (2010).
20. Y. M. Cho, S. S. Yu, Y. E. Ihm et al., *J. Magn. Magn. Mater.* **282**, 385 (2004); A. Spiesser, V. L. Thanh, S. Bertaina, and L. A. Michez, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 121904 (2011).
21. В. С. Жигалов, В. Г. Мягков, О. А. Баюков и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 725 (2009).
22. V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Bykova et al., *Phys. Status Solidi* (2012) in press; В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, Л. Е. Быкова и др., *Письма в ЖЭТФ* **92**, 757 (2010).