

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ИМ. Л.В. КИРЕНСКОГО СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Мацынин Алексей Александрович

Фазовые, структурные и магнитные превращения в пленочных
системах Fe/Mn и Mn/Ge при вакуумном отжиге

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой
степени кандидата физико-
математических наук

Научный руководитель:

д.ф-м.н. Мягков В.Г.

Красноярск 2014

Оглавление

Введение.....	4
Глава I: Твердофазные реакции и твердофазные превращения в тонких пленках. Мартенситные превращения и спинодальный распад. Разбавленные магнитные полупроводники. (литературный обзор)	
1.1. Твердофазные реакции: основные закономерности и превращения в массивных образцах.....	14
1.1.1.Твердофазные реакции, обусловленные диффузией.....	16
1.1.2.Твердофазные реакции в тонких пленках. Основные закономерности и правило первой фазы	18
1.2. Мартенситные превращения.....	21
1.3. Структурные и магнитные свойства Fe_xMn_{1-x} сплавов в Fe-Mn системе	23
1.4.1. Спинтроника и разбавленные магнитные полупроводники.....	25
1.4.2. Спинодальный распад: основные представления.....	28
1.4.3. Наноспинодальный распад Mn_xGe_{1-x} разбавленных магнитных полупроводников.....	30
1.5. Фазы Новотного	33
1.6. Структурные и магнитные свойства Mn_xGe_{1-x} сплавов Mn-Ge системы.....	36
Глава II: Образцы для исследования и методика эксперимента	
2.1. Осаждение двухслойных пленок вакуумным испарением.....	39
2.2. Универсальная установка для измерения параметров твердофазного синтеза.....	41
2.3. Метод крутящих моментов. Определение намагниченности насыщения и первой константы магнитной анизотропии.....	43
2.4. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ.....	45
2.5. Рентгеноструктурный анализ.....	47
2.6. Мессбауэровская спектроскопия.....	48
2.7. Сверхпроводящий квантовый интерферометр.....	51

Глава III. Фазовые превращения, изменения структурных и магнитных свойств в пленочных системах Fe/Mn при вакуумном отжиге

- 3.1. Исходные образцы Mn/Fe(001) и их структурные и магнитные свойства... 55
- 3.2. Влияние температуры отжига на структурные и магнитные свойства. Мессбауэровские измерения 56
- 3.3. Твердофазные реакции в Fe/Mn пленках и мартенситные $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ превращения в $Fe_{1-x}Mn_x$ сплавах 65
- 3.4. Выводы к главе III..... 66

Глава IV: Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств в пленочных системах Mn/Ge атомного состава 20Mn/80Ge при вакуумном отжиге

- 4.1. Технология изготовления образцов Mn/Ge 68
- 4.2. Фазовая последовательность в 20Mn/80Ge пленках. Структурные и магнитные свойства продуктов реакции 69
- 4.3. Выводы к главе IV 74

Глава V. Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств в пленочных системах Mn/Ge атомного состава 40Mn/60Ge при вакуумном отжиге

- 5.1. Фазовые превращения в 60Mn/40Ge пленках. Влияние углерода и кислорода на магнитные свойства. Фаза Новотного 75
- 5.2. Выводы к главе V 81

Глава VI. Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств в пленочных системах Mn/Ge атомного состава 80Mn/20Ge при вакуумном отжиге

- 6.1. Особенности твердофазных реакций в 80Mn/20Ge пленках. Фазовая последовательность. Магнитные свойства фазы Новотного 83
- 6.2. Выводы к главе VI 93

- Основные выводы 94
- Литература 95

Введение

В современной электронике многослойные тонкопленочные элементы являются основой микро- и нанoeлектроники. Однако механизмы атомного переноса и твердофазных реакций, возникающих на интерфейсе слоев, остаются до сих пор недостаточно изученными. В то же время, возникающие в результате межслойных химических взаимодействий при термообработке фазы могут быть положены в основу синтеза новых материалов (например, пленки сплавов с использованием в качестве одного из компонентов марганца).

Считается, что диффузия является основным фактором, который приводит к химическим реакциям и структурным превращениям в твердой фазе. Твердофазные реакции, в том числе в тонких пленках и мультислоях, включают протекание трех последовательных стадий:

- 1) разрыв химических связей реагентов,
- 2) диффузионный перенос атомов реагентов через продукт реакции,
- 3) перегруппировка и образование новых связей.

Стадия 2 является основной и определяет скорость реакции. Традиционный взгляд на твердофазную диффузию реагирующих атомов через слой продукта реакции (реакционного слоя) предполагает обмен атомов с ближайшими соседями, приводящий к их случайному блужданию по кристаллической решетке. В многочисленных исследованиях твердофазных реакций в нанопленках и мультислоях рост толщины реакционного слоя d , удовлетворяющий уравнению Эйнштейна ($d^2 = \langle \Delta x^2 \rangle = 2Dt$) (параболический рост), приводится как экспериментальное доказательство диффузионного механизма реакции. Однако часто в начальной стадии толщина продуктов реакции растет пропорционально времени и только в конечной стадии кинетика реакций имеет параболический вид.

Уникальной особенностью твердофазных реакций в тонких пленках является формирование на интерфейсе реагирующих слоев при некоторой температуре T_0 (температура инициирования) только одной фазы, (в 1982 году Бене Р.В. (Bene R.W.) [1] впервые предложил правило первой зарождающейся фазы на плоской

границе раздела двух сред). Далее с повышением температуры отжига могут возникать и другие фазы с образованием фазовой последовательности. Феномен формирования первой фазы и фазовой последовательности не находит объяснения, хотя многие модели предложены. Как правило, они основаны на рассмотрении высокотемпературной части диаграммы состояния или использовании термодинамических аргументов. Большинство твердофазных реакций на наномасштабе проходит при температурах 100-600 °С и даже некоторые начинаются при комнатной температуре, где диффузия крайне мала. Остается неясным, почему твердофазные реакции на наномасштабе имеют низкие температуры инициирования, хотя для разрыва химической связи требуется температура плавления. Понимание природы атомной миграции во время низкотемпературных твердофазных реакций в нанопленках и мультислоях остается не вполне понятным и часто не согласуется с диффузионным механизмом.

В ряде работ [2, 3] образование первой фазы и фазовой последовательности в двухслойных пленках и мультислоях были связаны со структурными твердофазными превращениями, проходящими в соответствующей бинарной системе (порядок-беспорядок, металл-диэлектрик).

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что пленки, полученные из сплавов на основе Mn, обладают необычными структурными и магнитными свойствами. Так сплавы FeMn с высоким содержанием железа обладают уникальными свойствами [4], включающими низкотемпературные мартенситные превращения (~200 °С), инварный эффект, а также используются как антиферромагнитные слои в пленочных структурах с обменным взаимодействием.

Все сложнее изготавливать микросхемы на кремниевой основе, которые удовлетворяют потребностям электроники, вследствие резкого удорожания производства. Поэтому внимание ученых всего мира направлено на поиски более дешевых и эффективных альтернатив современным технологиям проектирования и изготовления электронных микросхем.

В последнее время возник интерес к исследованию магнитных разбавленных полупроводников [5, 6], как классу веществ, обладающих одновременно как

полупроводниковыми, так и магнитными свойствами. Основным недостатком для практического использования этих веществ является низкая температура Кюри (T_C) (ниже комнатной). Одними из наиболее перспективных материалов являются сплавы Mn_xGe_{1-x} , с уникальными особенностями: ферромагнитной фазой с высокой намагниченностью - Mn_5Ge_3 и температурой Кюри выше комнатной, самоорганизующимися морфологическими кластерами (нанокolonны, нанопроволоки, квантовые точки и т.д [7]) в результате спинодального распада и образованием фаз Новотного [8].

Теорию ферромагнетизма в таких магнитных полупроводниках создал Томаз Дитл на основе модели Зинера [9]. Однако, полученные в последнее время экспериментальные результаты говорят о том, что причиной магнетизма в этих материалах является образование магнитных кластеров в результате спинодального распада. Поэтому в настоящее время нет общепризнанного объяснения возникновения магнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках, и природа магнетизма в них остается предметом интенсивных дискуссий [9, 10].

Возникающие твердофазные реакции между слоями Mn с классическим ферромагнетиком Fe и классическим полупроводником Ge и температуры их инициирования остаются недостаточно изученными.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование фазовых превращений, структурных и магнитных характеристик синтезированных фаз в двухслойных структурах Fe/Mn и Mn/Ge при межслойных твердофазных реакциях в результате термической обработки.

Основные задачи исследования:

1. Экспериментально исследовать структурные превращения и магнитные свойства в пленочной системе Fe/Mn при межслойных твердофазных реакциях в результате термической обработки.

2. Изучить фазовые превращения и изменение магнитных свойств в ходе вакуумного отжига в пленочных системах атомного состава 20Mn/80Ge, 60Mn/40Ge, 80Mn/20Ge.
3. Исследовать магнитные свойства фазы Новотного $Mn_5Ge_3C_xO_y$, полученной при твердофазных реакциях в системах 80Mn/20Ge и 60Mn/40Ge с примесью углерода и кислорода.
4. Рассмотреть взаимосвязь параметров твердофазных реакций в двухслойных пленках Mn/Fe и Mn/Ge и фазовых превращений в бинарных сплавах Mn-Fe и Mn-Ge, соответственно.

Научная новизна

1. Впервые определены фазовая последовательность, температуры фазообразования при твердофазных реакциях в Fe/Mn пленочной системе:
 $Fe/Mn \rightarrow (220\text{ }^\circ\text{C}) Fe/\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (600\text{ }^\circ\text{C}) \gamma\text{-FeMn}/\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (800\text{ }^\circ\text{C}) Fe/\varepsilon\text{-FeMn}$. (1)
2. Экспериментально установлено, что температура инициирования твердофазного синтеза фазы $\varepsilon\text{-FeMn}$ ($T_o=220\text{ }^\circ\text{C}$) близка к температуре обратного мартенситного перехода ($A_s=220\text{ }^\circ\text{C}=T_o$). Это предполагает общность химических механизмов, лежащих в основе мартенситных превращений и твердофазных реакций в системе Mn-Fe.
3. Впервые определены температуры инициирования фазовых превращений и магнитные свойства полученных фаз при вакуумном отжиге в двухслойных пленочных системах Mn/Ge следующих атомных составов:

- 20Mn/80Ge:

-Последовательность фазовых превращений:



-Температуры инициирования первой Mn_5Ge_3 и второй $Mn_{11}Ge_8$ фаз равны $T_o(Mn_5Ge_3)=120\text{ }^\circ\text{C}$, $T_o(Mn_{11}Ge_8)=300\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно.

Магнитные свойства образца с фазой Mn_5Ge_3 : $T_C=300\text{ K}$, намагниченность насыщения $M_S=40\text{ emu/cm}^3$ и с фазой $Mn_{11}Ge_8$: $T_C=275\text{ K}$, $M_S \approx 0$.

- 60Mn/40Ge:

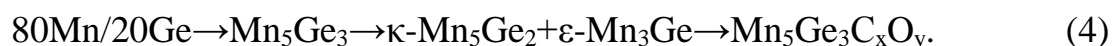
-Фазовая последовательность:



-Температуры Кюри и намагниченности насыщения для образцов с фазой Mn_5Ge_3 : $T_C = 300$ К, $M_S = 140$ ему/см³ и для фазы $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{O}_x\text{C}_y$ (фаза Новотного): $T_C = 350$ К, $M_S = 170$ ему/см³.

- 80Mn/20Ge:

-Фазовая последовательность:



-Магнитные свойства для образцов с фазой Mn_5Ge_3 : $T_C = 300$ К, $M_S = 140$ ему/см³, с фазой $\kappa\text{-Mn}_5\text{Ge}_2 + \varepsilon\text{-Mn}_3\text{Ge}$: $T_C = 200$ К, $M_S \approx 0$ ему/см³ и для образца с фазой $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{O}_x\text{C}_y$ (фаза Новотного): $T_C = 350$ К, $M_S = 170$ ему/см³.

4. Определено влияние на магнитные свойства внедрения атомов углерода и кислорода в кристаллическую решетку Mn_5Ge_3 с образованием фазы Новотного $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{O}_y$ в пленочных системах атомного состава 60Mn/40Ge и 80Mn/20Ge.
5. Впервые экспериментально установлено образование первой ферромагнитной фазы Mn_5Ge_3 в системе Mn-Ge при 120 °С вне зависимости от процентного содержания реагентов.
6. Установлено, что температура инициирования твердофазного синтеза фазы Mn_5Ge_3 ($T_o = 120$ °С) близка к температуре спинодального распада твердых растворов $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$, которая из литературных данных равна также 120 °С. Из этих данных известно, что твердые растворы $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ немагнитны ниже 120 °С, а выше 120 °С в результате спинодального распада образуются магнитные кластеры в германиевой матрице. На основе этого сделано предположение, что ферромагнетизм в $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ пленках обусловлен возникновением фазы Mn_5Ge_3 .
7. С фундаментальной точки зрения, полученные в настоящей работе результаты согласуются с предположением, в котором синтез кластеров ферромагнитной

фазы Mn_5Ge_3 лежит в основе природы ферромагнетизма в разбавленных $Mn_{1-x}Ge_x$ растворах.

Практическая ценность

Полученные в диссертации научные результаты могут иметь следующее практическое применение:

1. Реакция между тонкими слоями Fe и Mn имеет низкую температуру инициирования (220 °C), которую надо учитывать при изготовлении тонкопленочных сред, в состав которых входит Fe и Mn.
2. Установленные фазовые последовательности в тонких пленках Fe/Mn позволят прогнозировать фазообразование и получать пленки с необходимыми свойствами при заданных технологических параметрах.
3. Реакция между тонкими пленками Mn и Ge имеет низкую температуру инициирования 120 °C, которую надо учитывать при изготовлении тонкопленочных сред, в состав которых входит Mn и Ge.
4. Установленные фазовые последовательности в тонких пленках Ge_xMn_{x-1} позволят прогнозировать фазообразование и получать пленки с необходимыми свойствами при заданных технологических параметрах.
5. Показан способ увеличения параметров магнитных свойств (M_S , T_C) тонкопленочных разбавленных магнитных полупроводников Mn_xGe_{1-x} посредством внедрения углерода и кислорода в кристаллическую структуру, способствующих образованию фаз Новотного.

Защищаемые положения

1. Фазовая последовательность и магнитные характеристики образованных фаз в пленочной системе Mn/Fe при термической вакуумной обработке. Обоснование предположения о том, что мартенситные превращения в данной системе стимулируют процесс твердофазного синтеза в Mn/Fe пленках.

2. Фазовые превращения и магнитные характеристики синтезированных фаз при термической вакуумной обработке тонкопленочных структур следующих атомных составов $20\text{Mn}/80\text{Ge}$, $60\text{Mn}/40\text{Ge}$ и $80\text{Mn}/20\text{Ge}$.
3. Обоснование образования фазы Новотного $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{O}_x$ с увеличением значения намагниченности насыщения (M_S) и температуры Кюри (T_C) в пленках Mn/Ge с атомным составом $40\text{Mn}/60\text{Ge}$ и $80\text{Mn}/20\text{Ge}$ при внедрении атомов кислорода и углерода в кристаллическую решетку $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$.
4. Обоснование предположения об общих химических механизмах при твердофазном синтезе Mn_5Ge_3 фазы в Mn/Ge пленках и при фазовом расслоении (спинодальном распаде) в $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ разбавленных полупроводниках.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись и докладывались на следующих конференциях:

1. «Актуальные проблемы авиации и космонавтики», Научно-практическая конференция студентов и молодых ученых. Красноярск, СибГАУ, 2008г.
2. Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков НКСФ-XXXVII. Красноярск, СФУ, 2008г.
3. Международная научно-практическая конференция «Решетневские чтения». Красноярск, СибГАУ, 2008г.
4. «Актуальные проблемы авиации и космонавтики», Научно-практическая конференция студентов и молодых ученых. Красноярск, СибГАУ, 2009г.
5. IV Euro-Asian Symposium «Trends in magnetism»: Nanospintronics (EASTMAG-2010). Ekaterinburg, 2010г.
6. Int. Conf. “Functional Materials” (ICFM-2011). Ukraine, Partenit, 2011г.
7. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011). Moscow, 2011г.
8. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград, 2011г.
9. Восемнадцатая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых. Красноярск, 2012г.

10. V Euro-Asian symposium «Trends in magnetism»: Nanomagnetism (EASTMAG-2013). Vladivostok, 2013г.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 работы в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ.

1. Жигалов, В.С. Фазовые превращения в Mn/Fe(001) пленках: структурные и магнитные исследования / В.С Жигалов, В.Г. Мягков, О.А. Баяюков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко, **А.А. Мацынин** // Письма в ЖЭТФ. - 2009, - Т.89, В.12. - С. 725.
2. Мягков, В.Г. Фазовые превращения в системе Mn-Ge и в разбавленных полупроводниках Ge_xMn_{1-x} / В. Г. Мягков, В. С. Жигалов, **А. А. Мацынин**, Л. Е. Быкова, Г. В. Бондаренко, Г. Н. Бондаренко, Г. С. Патрин, Д. А. Великанов // Письма в ЖЭТФ. - 2012, - Т.9, В.1. - С. 390.
3. Myagkov, V.G. Formation of ferromagnetic germanides by solid-state reactions in 20Ge/80Mn films / V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, **A.A. Matsynin**, L.E. Bykova, Yu.L. Mikhlin, G.N. Bondarenko, G.S. Patrin, G.Yu. Yurkin // Thin Solid Films. - 2014, - Т.552. - С. 86.
4. Myagkov, V.G. Synthesis of ferromagnetic germanides in 40Ge/60Mn films: magnetic and structural properties / V.G. Myagkov, **A.A. Matsynin**, Yu.L. Mikhlin, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova, I.A. Tambasov, G.N. Bondarenko, G.S. Patrin // Solid State Phenomena. – 2014. – Т.215. - С. 167.

Личный вклад автора

Автор работы принимал непосредственное участие в постановке задач по теме исследований, изготовлению и обработке образцов, измерению магнитных и электрических параметров. Автор принимал участие в интерпретации полученных результатов, разработке модельных представлений, а также, в написании и редактировании научных публикаций.

Объем и структура диссертации

Диссертация изложена на 110 печатных страницах, содержит 35 рисунков, 4 таблицы. Диссертация состоит из шести глав, заключения и списка литературы.

Краткое содержание диссертации

Во введении обозначены основные рассматриваемые темы, их актуальность и проблематика.

В первой главе сделан краткий обзор литературных источников, посвященный возможным механизмам твердофазных реакций в слоистых структурах и использованию этих реакций для синтеза пленочных материалов с необходимыми свойствами. Рассмотрены мартенситные превращения в FeMn сплавах. Показана научная и практическая перспектива разбавленных магнитных полупроводников для современной электронной промышленности. Рассмотрены различные модели возникновения магнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках. Кратко описаны фазы Новотного и их влияние на изменение свойств структур типа A_5B_3 . Приведен краткий литературный обзор структурных и магнитных свойств сплавов системы Mn-Ge.

Во второй главе описана технология получения двухслойных тонкопленочных образцов методом термического вакуумного испарения. Приведена структурная схема и основные технические характеристики автоматизированной установки для определения основных параметров твердофазного синтеза (температура инициирования, скорость реакции, время протекания реакции) в тонких пленках. Глава содержит также описание методов исследования процессов твердофазного синтеза, определения магнитных и структурных изменений в пленочных системах: рентгеновской дифракции, рентгеновского флуоресцентного анализа, мессбауэровской спектроскопии, сверхпроводящей квантовой интерферометрии.

В третьей главе изложены результаты исследования твердофазного синтеза в Mn/Fe тонких пленках. Экспериментально установлена фазовая последовательность и температуры инициирования фазообразования для исследуемой системы: $\alpha\text{-Fe/Mn} \rightarrow (200\text{ }^\circ\text{C}) \alpha\text{-Fe} + \alpha\text{-Mn} \rightarrow (400\text{ }^\circ\text{C}) \alpha\text{-Fe} + \varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow$

(600 °C) $\gamma\text{FeMn}+\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow$ (800 °C) $\alpha\text{-Fe}+\varepsilon\text{-FeMn}$. Определена температура инициирования твердофазной реакции в системе Fe/Mn $T_0=220$ °C. Установлена зависимость M_S и K_1 от температуры отжига образцов Fe/Mn. Подтверждено наличие прямого и обратного мартенситного перехода ($\varepsilon\leftrightarrow\gamma$).

В четвертой главе описан твердофазный синтез в магнитных разбавленных полупроводниках атомного состава 80Ge/20Mn. Дифрактограммы пленочных образцов демонстрируют формирование фазовой последовательности $80\text{Ge}/20\text{Mn}\rightarrow\text{Mn}_5\text{Ge}_3\rightarrow\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ при нагреве до 400 °C и температуры фазообразования: $T_o^1\sim 120$ °C, $T_o^2\sim 300$ °C, соответственно. Измерены магнитные параметры обнаруженных фаз.

Пятая глава посвящена анализу исследований твердофазных реакций в магнитных разбавленных полупроводниках 40Ge/60Mn. Экспериментально подтверждено образование первой фазы Mn_5Ge_3 , формирование последовательности фаз $40\text{Ge}/60\text{Mn}\rightarrow\text{Mn}_5\text{Ge}_3\rightarrow\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{O}_x\text{C}_y$ и измерены их магнитные свойства. Сделано предположение о возникновении $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{O}_x\text{C}_y$ фазы Новотного с участием атомов кислорода и углерода при температуре выше 400 °C в пленках 40Ge/60Mn состава.

В шестой главе приведен сравнительный анализ твердофазного синтеза в магнитных разбавленных полупроводниках 20Ge/80Mn. С помощью рентгеновского дифрактометра установлена фазовая последовательность Mn/Ge- $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\rightarrow\kappa\text{-Mn}_5\text{Ge}_2+\varepsilon\text{Mn}_3\text{Ge} \rightarrow \text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{O}_x\text{C}_y$ при твердофазной реакции многослойной пленочной системы. Определена зависимость магнитных свойств наблюдаемых фаз от температуры отжига. Подтверждено возникновение фазы Новотного в данной системе при температуре выше 400 °C в результате внедрения атомов кислорода и углерода в кристаллическую решетку фазы Mn_5Ge_3 .

Заканчивается диссертация изложением основных выводов и списком цитируемой литературы.

Глава I: Твердофазные реакции и твердофазные превращения в тонких пленках. Мартенситные превращения и спинодальный распад. Разбавленные магнитные полупроводники. (литературный обзор)

1.1. Твердофазные реакции: основные закономерности и превращения в массивных образцах

Твердофазные реакции - химические реакции, где как минимум один из реагентов находится в твердом состоянии.

Основные твердофазные реакции и превращения можно представить следующими уравнениями (где T_i — твердофазный реагент или продукт [11]):

Реакции типа $T_1 \Rightarrow T_2$

Существует две разновидности таких превращений: обратимое превращение одной полиморфной модификации в другую при определенном давлении и температуре (превращение белого олова в серое, мартенситные превращения). Необратимым превращением считается такое, которое необратимо, и одна из модификаций термодинамически нестабильна в любом температурном интервале (переход алмаза в графит). Монокристаллические модификации термодинамически неустойчивы, но кинетически могут (например, алмаз) существовать неопределенно долго, то есть всегда метастабильны.

Реакции типа $T_1 + T_2 \Rightarrow T_3$

Реакции этого типа широко используются для синтеза многочисленных материалов со специфическими магнитными, электрическими, оптическими, теплофизическими свойствами (синтез магнитных диэлектриков, магнитных разбавленных полупроводников). Перспективны также и обратные этим реакциям твердофазные реакции, связанные с распадом синтезированных сплавов на составляющие.

Реакции типа $T_1 + T_2 \Rightarrow T_3 + T_4$

Этот тип реакции, как правило, нежелателен, так как происходит взаимодействие матрицы и наполнителя или пленки с подложкой, на которую эта пленка наносится плазменным или лазерным напылением. Поэтому приходится проводить «отбор партнеров» или условий эксплуатации, что является исключительно важным при создании композитов или гетероструктур.

Таким образом, твердофазные реакции представляют исключительный интерес для синтеза новых материалов и соединений [12-14]. В микро- и нанoeлектронике в настоящее время используются структуры, представляющие собой мультислои, между которыми при определенных условиях в процессе эксплуатации и изготовления возможно протекание нежелательных реакций. Недостаточная изученность твердофазных реакций и явная экономическая выгода от результатов исследований представляют большой интерес для дальнейших научных изысканий. Между твердофазными и жидкофазными реакциями имеются различия (табл. 1).

Таблица 1.

Фундаментальные различия между гомофазными реакциями в растворах и газах и твердофазными реакциями.

Жидкофазные или газофазные реакции	Твердофазные реакции
Гомогенные системы	Гетерогенные системы
Появление и / или исчезновение молекул, ионов, радикалов	Появление и / или исчезновение фаз
Ограниченное число промежуточных стадий взаимодействия	Большое число промежуточных стадий взаимодействия
Значительные изменения энтальпии энтропии	Незначительные изменения энтальпии энтропии
Отсутствие топохимического характера	Наличие топохимического характера

Несмотря на достаточную продолжительность практического использования твердофазных реакций, эти реакции изучены недостаточно по сравнению с жидкофазными реакциями. Взаимодействие реагирующих атомов, молекул и ионов между собой в твердофазных системах определяется их энергетической связью друг с другом в пределах реагентов, так называемыми «химическими предпочтениями». Локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов продуктов, то есть топохимический характер, также отличает твердофазные реакции от газо- и жидкофазных систем [11].

1.1.1.Твердофазные реакции, обусловленные диффузией

Существуют множество геометрических моделей, объясняющих и показывающих механизмы протекания реакционной диффузии в твердых телах. Основные модели были предложены еще на заре познания твердофазных реакций, и отражают лишь небольшую часть процессов при протекании этих реакций (рис.1).

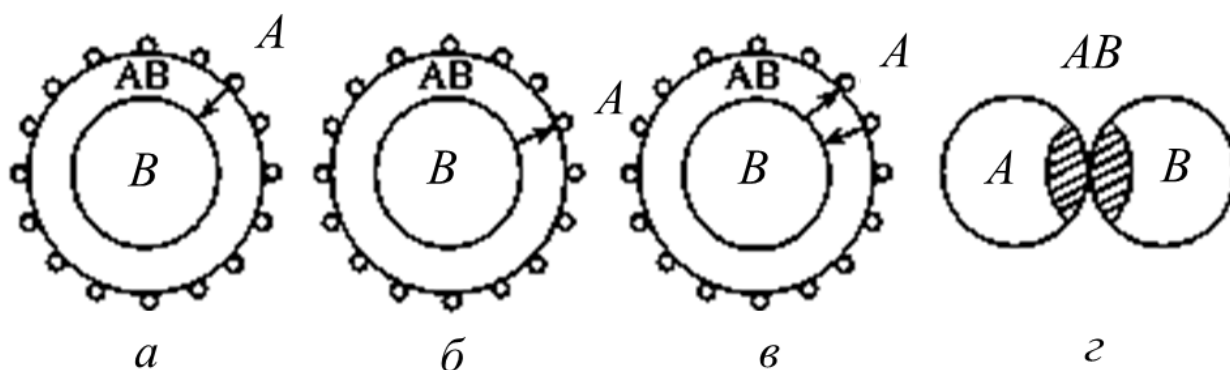


Рис.1. Геометрические модели:

а - Яндера, *б* - анти-Яндера, *в* - Вагнера, *г* – Коматсу.

Модель Яндера (рис. 1а): Крупные зерна «В» окружены очень большим количеством мелких зерен «А», соблюдается соотношение $n(B/A) \gg n(A/B)$. Если «А» покрывающий реагент, то зерна «В» окажутся покрытыми веществом «А»,

которое в процессе взаимодействия с «В» превращается в слой продукта. Поскольку взаимодействие в данном случае происходит на одной реакционной границе $AB-B$, то оно называется однозональным.

Модель анти- Яндера (предложена Коматсу) (рис. 1б): как и в модели Яндера, крупные зерна «В» окружены большим количеством мелких зерен «А», $n(B/A) \gg n(A/B)$. Но в данном случае реакция протекает за счет диффузии вещества «В» к поверхности раздела фаз AB/A , поэтому внутри зерна «В» образуются поры (эффект Киркендала). Взаимодействие в данном случае локализовано на границе $AB-A$, т.е. является однозональным.

Модель Вагнера (рис. 1в): как и в двух предыдущих моделях, число контактов зерен «В» с зернами «А» намного больше, чем число контактов зерен «А» с зернами «В»: $n(B/A) \gg n(A/B)$. Поскольку компоненты «А» и «В» диффундируют с соизмеримой скоростью, то взаимодействие осуществляется одновременно на двух реакционных границах $AB-B$ и $AB-A$ (двухзональное взаимодействие).

Модель Коматсу (рис. 1г): так как зерна «А» и «В» одинакового размера, то $n(B/A) = n(A/B)$, взаимодействие протекает как за счет диффузии компонента «А» к поверхности зерна «В», так и за счет диффузии компонента «А» к поверхности зерна «В», следовательно, взаимодействие осуществляется на двух реакционных границах $AB-B$ и $AB-A$, т.е. двухзонально.

Для практических целей при нахождении толщины диффузионного слоя удобно пользоваться формулой (1), предложенной А. Эйнштейном:

$$d = \sqrt{6Dt} , \quad (1)$$

где d - толщина проникновения диффузии, t - время реакции, D - коэффициент диффузии (табличные данные для конкретных температур).

Данные механизмы справедливы для массивных образцов, но при переходе к тонкопленочному состоянию реагентов появляются многочисленные несоответствия.

1.1.2. Твердофазные реакции в тонких пленках. Основные закономерности и правило первой фазы

Тонкие пленки широко используются в производстве устройств электроники. Твердофазные реакции являются основным фактором, нарушающим микроструктуру и фазовый состав тонких пленок в процессе эксплуатации интегральных схем и других элементов электроники.

Одной из отличительных особенностей реакций в тонких пленках является то, что они могут протекать при значительно меньших температурах, чем в объемных образцах [15]. Твердофазные реакции в тонких пленках могут инициироваться даже во время осаждения или при комнатной температуре. Попытки анализа низкотемпературных реакций в тонких пленках на основе диффузии встречают большие трудности. В настоящее время общепризнанно, что основную роль во многих реакциях в тонких пленках играет диффузия и перенос вдоль границ зерен. Диффузия по границам зерен в поликристаллических пленочных образцах протекает в десятки раз быстрее, чем объемная диффузия. Считается, что большой массоперенос при низких температурах обусловлен высокой дефектностью тонких пленок. Дефекты не только ускоряют взаимодиффузию, но и определяют во многих случаях уровень прореагировавшего вещества. Несмотря на изобилие экспериментальных данных, относящихся к процессам диффузии по границам зерен в тонких пленках, до сих пор не существует полной теории, правильно объясняющей большой массоперенос в этих системах. В диффузии по границам зерен предполагается, что диффундирующие атомы движутся вдоль границ зерен, а затем диффундируют внутрь зерен и образуют новую фазу. В теоретическом плане обычно исходят из теории Уиппла, в которой принимают два коэффициента диффузии: коэффициент быстрой диффузии по границам зерен D_r и коэффициент обычной медленной объемной диффузии $D_m < D_r$. Тогда форма и амплитуда диффузионных профилей должна зависеть от соотношения коэффициентов D_r и D_m . Однако теория Уиппла основана на предположении о диффузии в двух полубесконечных средах и непригодна для

описания процесса в конечных тонкопленочных системах. Поэтому эта теория была изменена различными авторами с учетом эффектов, обусловленных конечной толщиной пленок. Однако экспериментальные исследования фазообразования в тонких поликристаллических пленках существенно отличаются от теоретических построений, основанных на диффузии вдоль границ зерен. За счет большого коэффициента диффузии D_r обеспечивается большой поток вещества вдоль границ зерен, малая доля которого уходит в объем зерен, образуя твердый раствор в зернах по обе стороны от границы зерен. Для образования фазы нужен большой поток вещества к поверхности, но в большинстве случаев поток от границ зерен очень мал. При таких условиях увеличение толщины слоя образующейся фазы следует зависимости \sqrt{t} , как при объемной диффузии. В то время как часто во время реакции следует закон $-t$. Надо отметить, что трудно предположить механизм, отличный от диффузии, который объяснял бы большой массоперенос во время твердофазного синтеза в тонких пленках.

Другим важным вопросом в твердофазном синтезе в тонких пленках является вопрос последовательности фазообразования при синтезе. На диаграммах состояния, как правило, имеется несколько соединений. Но эксперимент показывает, что не все равновесные фазы присутствуют в качестве доминирующих фаз во время образования соединения в тонкопленочных системах. Предсказание первой образующейся фазы на границе раздела пленок и ее температуры инициирования T_0 имеет фундаментальное значение для понимания природы твердофазного синтеза и практическое значение для прогнозирования твердофазного синтеза при получении пленок с заданными физическими свойствами [1, 15-18].

Соединения кремния с металлами давно исследуются при твердофазном синтезе в тонких пленках (табл. 2) [15]. Большой разброс в определении температур инициирования связан с трудностью точного их определения в пленках. Правило первой образующейся фазы, предложенное Vene R.F, состоит в том, что в качестве первой зарождающейся фазы берется силицид с наивысшей температурой плавления вблизи глубокой точки эвтектики на бинарной диаграмме состояния,

т.е. наиболее стабильно конгруэнтно плавящийся силицид [1]. Это правило вызывает ряд возражений. Во-первых, оно основывается на предположении, что на границе раздела кремния и металла формируется стабильная аморфная фаза с довольно узким интервалом изменения концентраций. Тогда как известно, что интервал концентраций напыленных бинарных аморфных сплавов может быть очень широким. Во-вторых, известно, что наиболее изученный аморфный сплав PdSi переходит в фазу Pd₃Si, а не в Pd₂Si, как предсказывается правилом (табл. 2). В-третьих, правило первой фазы дает неправильный результат в случае Ti - Si, Mn - Si, в которых первой фазой оказывается моносилицид, а не предсказываемые TiSi₂ и Mn₂Si₃ (табл. 2). В-четвертых, еще одна трудность связана с тем, что при формировании силицида растущая фаза может не сохраняться в процессе роста [15].

Таблица 2.

Таблица элементов, первых образующихся фаз и их температуры инициирования T_0 .

Элемент	Силицид	Температура инициирования T_0
Ni	Ni ₂ Si	200 - 350
Mg	Mg ₂ Si	>200
Co	Co ₂ Si	350 - 500
Pt	Pt ₂ Si	200 - 500
Pd	Pd ₂ Si	100 - 700
Ti	TiSi	500
Hf	HfSi	550 - 700

В дальнейшем и по настоящее время приводятся новые формулировки правила образования первой фазы. Однако они не объясняют всего многообразия экспериментальных данных. Уместно привести взгляд на фазообразование одного из известных специалистов в области твердофазного синтеза в тонких пленках

Кинга Ту [16, 17]. Он считает, что для тонких пленок в диффузионной паре А/В, межфазные реакционные барьеры ведут к отсутствию фаз, предсказанных равновесной диаграммой состояния. С увеличением толщины диффузионной зоны влияние межфазных барьеров уменьшается и ожидается рост всех фаз. Рост или подавление растущей фазы в диффузионной паре определяется энергией межфазной границы [17].

1.2. Мартенситные превращения

Мартенситные превращения, названные по имени известного немецкого металловеда А. Мартенса, являются частным случаем полиморфных превращений (тип реакций $T_1 \Rightarrow T_2$). Они сильно отличаются от диффузионных структурных превращений, так как возникают в результате сдвигового бездиффузионного фазового превращения. Переход из аустенитной фазы в мартенситную фазу и обратно происходит коллективным, когерентным смещением атомов без разрыва химических связей на расстояния, не превышающие межатомные. При этом сохраняется состав исходной фазы и расположение атомов в решетке. Этот процесс протекает быстро даже при низких температурах, при которых диффузионные процессы протекают крайне медленно [19].

Мартенситные превращения обнаружены во многих кристаллических материалах: чистых металлах, многочисленных сплавах, ионных, ковалентных и молекулярных кристаллах. Мартенситные превращения были первоначально открыты при изучении закалки в сталях. Наиболее полно изучены мартенситные превращения в сплавах на основе Fe. Возникающая при закалке стали фаза - мартенсит дала название всему классу превращений. Мартенситные превращения характеризуются: температурой старта M_s и температурой финиша M_f . Обратное мартенситное превращение (из мартенсита в аустенит) также характеризуется температурой старта A_s и температурой финиша A_f .

Условно можно выделить три типа мартенситных превращений, различающихся своей кинетикой: атермическое, взрывное и полностью изотермическое.

Атермическое превращение наблюдается в углеродистых и легированных сталях с мартенситной точкой M_s выше $100\text{ }^\circ\text{C}$, взрывное - в сплавах систем Fe-Ni и Fe-Ni-C с точкой M_s ниже комнатной температуры и полностью изотермическое - в сплавах систем Fe-Ni-Mn и Fe-Ni-Cr с точкой M_s также ниже комнатной температуры. Когда образец в аустенитном состоянии перебрасывают в ванну с температурой ниже M_s , превращение идет с очень большой скоростью за те несколько секунд, в течение которых температура образца выравнивается и становится одинаковой с температурой ванны. Во время последующей изотермической выдержки мартенсит не образуется, несмотря на большое количество исходной фазы (аустенита) или, точнее, скорость изотермического превращения аустенита ничтожно мала (отсюда и название- атермическое» превращение).

Взрывное превращение характеризуется скачкообразным (взрывообразным) появлением определенного количества мартенсита при температуре точки M_s или несколько ниже. Количество мартенсита, образовавшегося взрывообразно, зависит от состава сплава и положения точки M_s , колеблясь от нескольких процентов до примерно 70 %. Взрыв сопровождается звуковым эффектом (отчетливо слышимым щелчком) и временным повышением температуры, иногда на $30\text{ }^\circ\text{C}$, из-за быстрого выделения скрытой теплоты превращения.

Полностью изотермическое превращение по своей кинетике внешне напоминает нормальное фазовое превращение. При изотермической выдержке после некоторого инкубационного периода мартенситное превращение развивается с ускорением, а затем с постоянным затуханием во времени. Наиболее важной характеристикой материалов с инварным эффектом являются присущие им мартенситные превращения. Превращения одной фазы в другую может происходить путем образования зародышей новой фазы и постепенным ее прирастанием за счет исходной фазы, либо за счет быстрого распространения

деформации, превращающей один тип симметрии кристаллической решетки в другой - эти превращения называются мартенситными [11]. В системе FeMn имеет место два мартенситных перехода $\alpha \leftrightarrow \gamma$ и $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ (рис. 2).

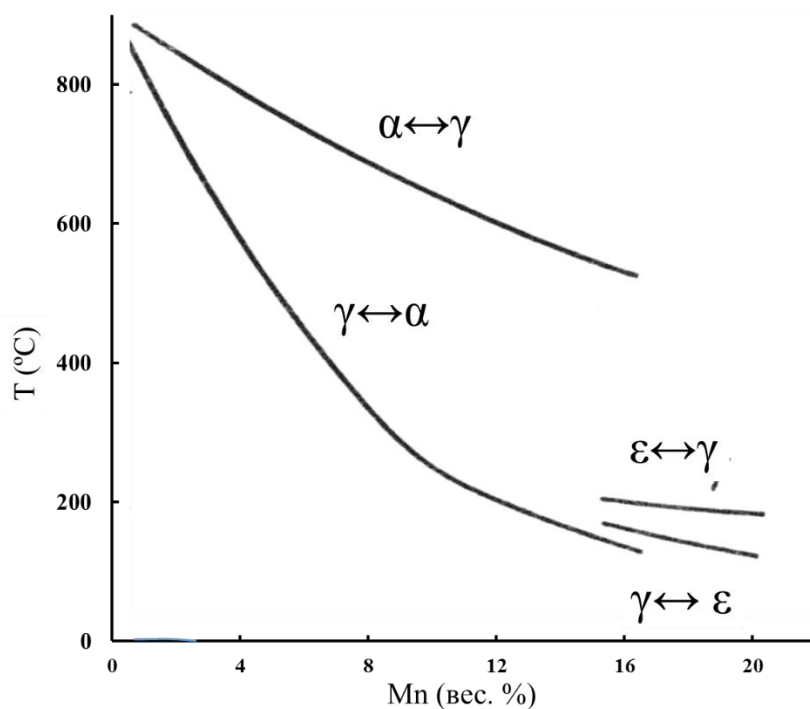


Рис. 2. Фрагмент диаграммы состояний для сплавов FeMn в области концентраций до 20 вес. % Mn.

В работах показано, что мартенситные превращения могут стимулировать твердофазные реакции [3, 13]. При температуре мартенситного превращения вся система характеризуется потерей устойчивости, что способствует иницированию твердофазной реакции.

1.3. Структурные и магнитные свойства $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}$ сплавов в Fe-Mn системе

Система FeMn обладает множеством интересных свойств и особенностей, таких как инварный эффект и мартенситные превращения, а также память формы.

Согласно диаграмме фазового равновесия FeMn системы образуют различные твердые растворы и не образуют соединений (рис. 3.) и, следовательно,

марганец и железо не должны между собой реагировать. Температурный диапазон фазовой диаграммы начинается выше ~ 300 °С, ниже этой температуры данные отсутствуют. Однако в литературном обзоре приведены данные о мартенситных превращениях в FeMn сплаве при температуре около 200 °С и содержании марганца около 20 % (рис. 2). Следовательно, идет образование мартенситной ϵ -FeMn фазы и аустенитной γ -FeMn фазы. Известно, что мартенситное превращение $\gamma \rightarrow \epsilon$ лежит в основе эффекта памяти формы для сплавов на основе Fe и Mn. Однако сплавы FeMn обладают плохой воспроизводимостью эффекта памяти формы.

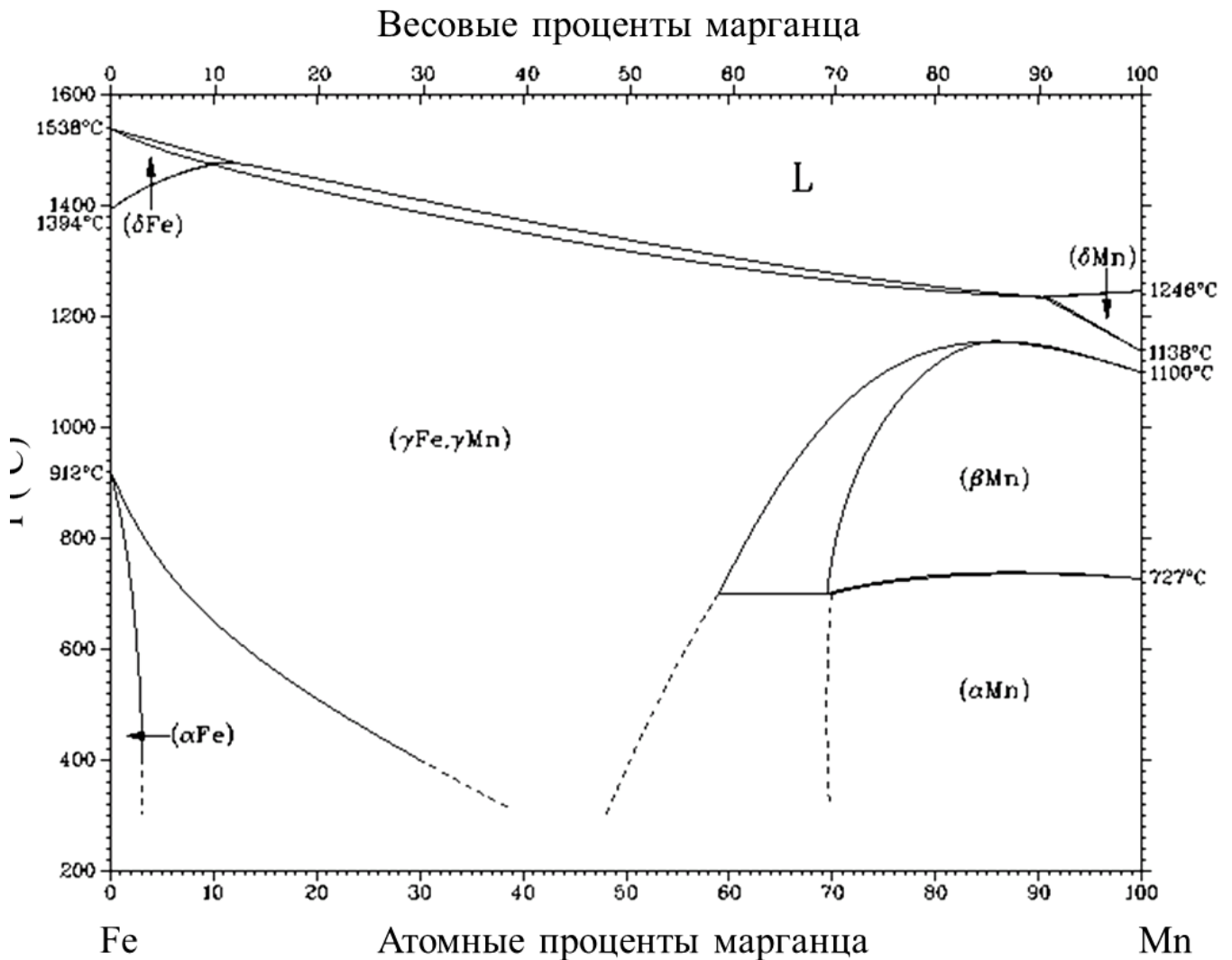


Рис.3. Диаграмма фазового равновесия FeMn.

В FeMn системе имеется так же и второй фазовый переход при меньшем содержании марганца ($<15\%$) $\alpha \leftrightarrow \gamma$ и более высокой температуре (от 200 до 800 °C).

Одной из интересных особенностей является существование у FeMn сплавов больших аномалий теплового расширения при переходе от антиферромагнитного состояния к парамагнитному. Этот эффект аналогичен известным аномалиям теплового расширения ферромагнитных γ -FeNi сплавов инварного состава. В связи с этим сплавы γ -FeMn также иногда в литературе называют антиферромагнитными инварами [4, 11].

1.4.1. Спинтроника и разбавленные магнитные полупроводники

Как известно спин электрона может принимать только два значения $-\frac{1}{2}$ и $+\frac{1}{2}$, и в спинтронике это использовано. Во-первых, это очень удобно для электроники, так как вся информация построена на двоичном коде. Во-вторых, в отличие от традиционной электроники, где единицей информации является электрический импульс (совокупность n - числа электронов), в спинтронике единицей информации является всего лишь один электрон, что уменьшает во много раз энергопотребление и, как следствие, обеспечивает уменьшение тепловыделения, уменьшение физических размеров элементов.

Материалы, из которых будут изготавливаться элементы спинтроники, не должны менять своих свойств под воздействием влажности, давления, температуры. Они должны быть «технологичными», например, допускать нанесение омических контактов и быть интегрируемыми с современной кремниевой электроникой. Центральным вопросом спинтроники является вопрос о времени спиновой когерентности. Если это время слишком мало, то разориентация спинов приводит к потере информации, переносимой каждым спином. Используемые материалы должны обладать высокой подвижностью носителей заряда и быть ферромагнитными при комнатной температуре.

В настоящее время идет интенсивный поиск новых ферромагнитных полупроводников с более высокой температурой Кюри [9], которые могли бы быть

использованы в качестве спиновых инжекторов при температурах порядка комнатной и при слабом внешнем магнитном поле.

С тех пор как Т. Дитл, основываясь на модели Зинера, предсказал [20], что широкозонные разбавленные полупроводники, такие как GaMnN, ZnMnO, могут иметь температуру Кюри выше комнатной. Это вызвало интенсивные теоретические и экспериментальные исследования.

С. Зинер впервые предложил модель ферромагнетизма, в которой ферромагнетизм объясняется обменным взаимодействием между зонными носителями и локализованными спинами [21]. В случае полупроводников модель Зинера имеет эквивалентный подход, разработанный Рудерманом, Киттелем и Иосида, в котором учитываются колебания спиновой плотности [20, 22].

Существуют несколько моделей происхождения ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках. По одной из теорий, которая рассматривает Mn внедренный в полупроводник *p*-типа, в котором ферромагнетизм с температурой Кюри 190 К связан с наличием дырок [23-26]. В (In,Mn)As дырки находятся в запрещенной зоне, полученной от *d*-уровня переходных металлов [27]. В этом случае механизмом спин-спинового взаимодействия является двойной обмен [28, 29].

По другой теории возникновение ферромагнитного состояния стали считать обусловленными примесями Mn которые считают либо отдельно стоящими от валентной зоны, либо сохранение *d* характера даже в той области, где они перекрываются с металлической валентной зоной [30, 31].

В следующей теории возникновение ферромагнитного состояния материалов включающих широкий спектр полупроводников, оксидов и производных углерода, которые имеют ферромагнитно-подобные свойства, сохраняющиеся выше комнатной температуры без присутствия странствующих дырок или в некоторых случаях даже без преднамеренного легирования переходными металлами [28, 32, 33].

Одними из самых перспективных материалов для разработки устройств спинтроники являются материалы на основе MnGe благодаря достаточно высокой

температуре Кюри [34], уникальным наблюдаемым эффектам [5], самоорганизацией структур и совместимостью с существующей кремниевой технологией.

Открытие ферромагнетизма в соединениях полупроводников *p*-типа IV-VI, III-V и II-VI, легированных Mn привело к разработке многофункциональных материалов [34-38]. Исследования ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках демонстрируют низкотемпературные магнитные явления в (Ga,Mn)As, *p*-(Cd,Mn)Te и подобных структурах. В некоторых работах [39-47] приводятся примеры спиновой инжекции, управления магнетизмом с помощью электрических полей и электрических токов, туннельного анизотропного магнетосопротивления в соединениях и в режиме кулоновской блокады и смещением магнитного домена, вызванным без помощи магнитного поля. Начиная с работы [48], описывающей магнитное упорядочение в (Ti,Co)O₂, присутствие спонтанной намагниченности выше комнатной температуры было обнаружено в ряде полупроводников и даже в материалах, номинально не содержащих примеси переходных металлов.

Контроль ферромагнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках является наиболее спорной темой исследования в области материаловедения и физики конденсированного состояния. Обилие взаимосвязанных теоретических и экспериментальных проблем требуют применения передовых вычислительных и технических возможностей. Самоорганизация структуры, квантовые локализации, корреляции носителей заряда и ферромагнетизм сильно зависят от условий изготовления [49-52].

Прогресс в изготовлении эпитаксиальных материалов позволил увеличить температуру Кюри до 300 К и более, например, в (Ga,Mn)As и в MnGe, содержащем до 5 вес. % Mn [34-38, 53]. Фотоэмиссионные и оптические исследования в однопримесном пределе показали, что Mn обеспечивает как локализованные спины, так и странствующие дырки взаимно соединенные с помощью *p-d* обменного взаимодействия [54, 55].

1.4.2. Спинодальный распад: основные представления

Спинодальный распад — это самопроизвольное разделение неустойчивой фазы или твердого раствора на устойчивые фазы, и причем этот процесс происходит равномерно по всему материалу и поэтому отличается от распада метастабильных фаз, который связан с образованием зародышей новой фазы. Спинодальный распад наблюдается в различных материалах: сплавах, стеклах, гелях, керамиках, жидких растворах и растворах полимеров. В частности, спинодальный распад в присутствии нанопор может использоваться для синтеза нанотрубок и наностержней. Образование новых фаз по спинодальному механизму имеет место в тех случаях, когда соответствующая конденсированная система оказывается неустойчивой по отношению к бесконечно малым флуктуациям порядка. Спинодальный распад реализуется в низкомолекулярных и высокомолекулярных растворах с критической температурой существования равновесных фаз, в аналогичных кристаллических и аморфных твердых телах, сплавах. Интерес к спинодальному распаду обусловлен как необходимостью достаточно строгого описания явления с позиций теории сильнонеравновесных систем, так и важностью проблемы для материаловедения физики некристаллических твердых тел, физической оптики. Структуры, образованные в процессе спинодального распада, служат основой для создания нанопористых матриц [56].

Значительную часть металлических материалов, используемых в технике, получают методами, основанными на широком использовании явления распада. При распаде твердых растворов сплавы могут приобретать новые, необходимые для инженерных приложений свойства, поэтому распад является составной частью практически любой химико-термомеханической обработки металлических материалов. Образующиеся в процессе спинодального распада промежуточные метастабильные состояния могут обладать целым рядом необычных физических свойств из-за высокой степени неоднородности химического состава. Поскольку критические явления связаны с резким и аномально высоким ростом флуктуации

термодинамических параметров твердого раствора, при спиновальном распаде становятся возможными явления резкого изменения различных физических свойств материала при изменении температуры и давления.

Наиболее ценными качествами обладают, как правило, сплавы с неоднородностью – так называемые дисперсионно-твердеющие или стареющие твердые растворы [57].

Знание различных факторов (внешних и внутренних), влияющих на спиновальный распад, позволяет управлять кинетикой процесса и в ряде случаев изменять параметры системы в широких пределах. Последнее необходимо, например, для расширения интервала существования ферромагнитного, сверхпроводящего и сегнетоэлектрического состояний вещества, так как возможности технического применения этих особых свойств существенно зависят от интервала температур, в котором они проявляются.

Термодинамическое обоснование спиновального распада основано на существовании области несмешиваемости α_1 и α_2 фаз в зависимости от концентрации x_2 с понижением температуры (рис. 4).

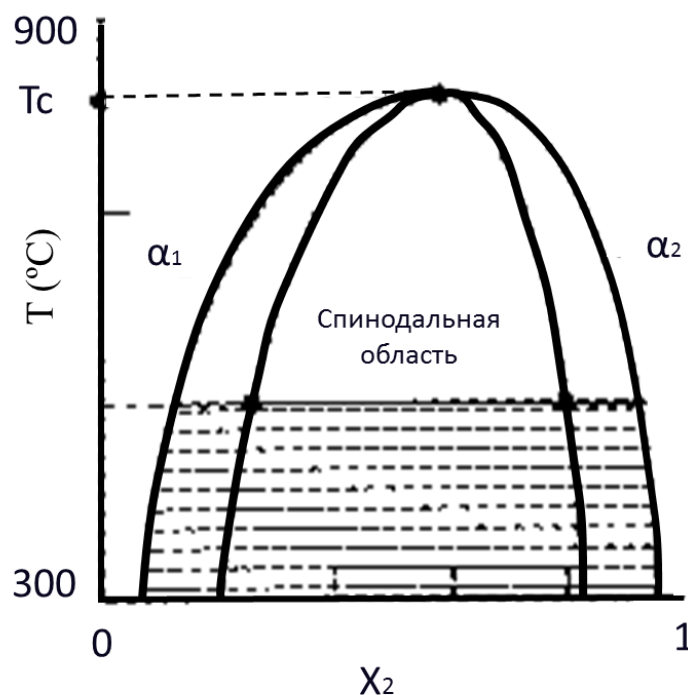


Рис. 4. Положение спиновальной границы на фазовой диаграмме.

С понижением температуры ниже спинодали (район спинодали) (рис. 4) твердый раствор спонтанно по всему образцу расслаивается на α_1 и α_2 фазы и концентрационные флуктуации растут со временем (рис. 5).

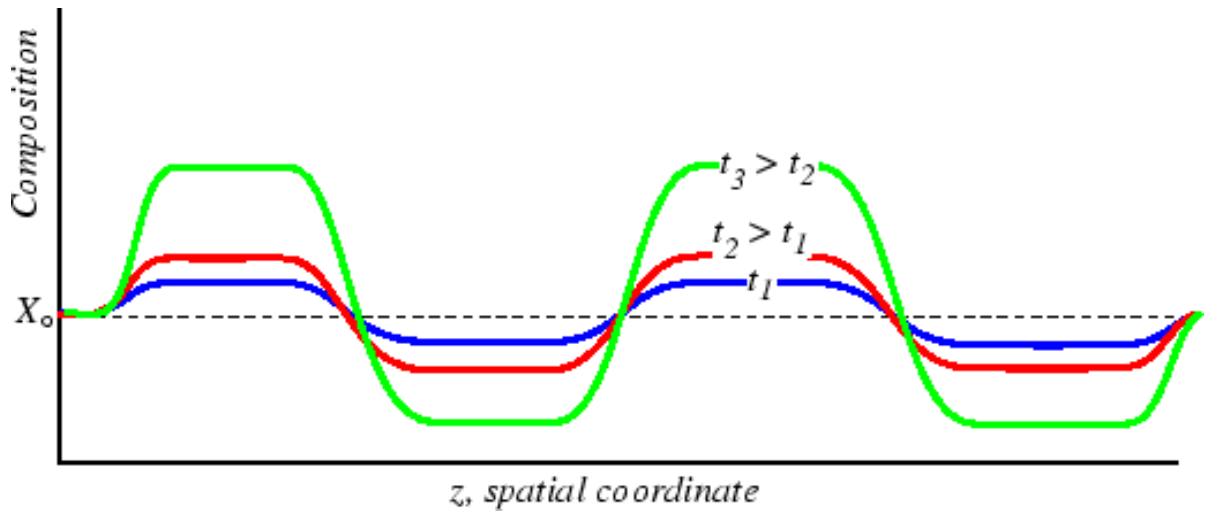


Рис. 5. Композиционные профили в зависимости от времени спиноподального распада.

Теория спиноподального распада, в основном, базируется на волновом представлении параметра порядка, что позволяет все особенности поведения амплитуд гармоник концентрации во времени непосредственно соотнести с измерениями модуля структурного фактора. Это обстоятельство широко используется при экспериментальном исследовании спиноподального распада методами рентгеновского малоуглового рассеяния, упругого рассеяния видимого света и тепловых нейтронов. Соответствующие эксперименты [58] показали, что для металлических сплавов кинетика вполне удовлетворительно описывается теорией, последовательно развитой Каном, Куком, Лангером (теория ККЛ).

1.4.3. Наноспиноподальный распад Mn_xGe_{1-x} разбавленных магнитных полупроводников

Одним из возможных путей увеличения температуры Кюри T_C в разбавленных полупроводниках является использование спиноподального

разложения (распада). Спинодальный распад ведет к формированию богатых переходным металлом наноструктур, которые наблюдались в MnGe пленках [59] и в допированных хромом и железом GaAN, ZnTe [9] и теоретически предсказаны в работе [60]. Сильное связывание между носителями матрицы и ферромагнитного материала в наноструктурах могут давать новые неизвестные магнитооптические и транспортные свойства, которые могут быть использованы в спинтронике. На рисунке 6 приведено схематическое изображение спинодального распада в твердом растворе Mn_xGe_{1-x} , которое обосновано в работе [61, 62].

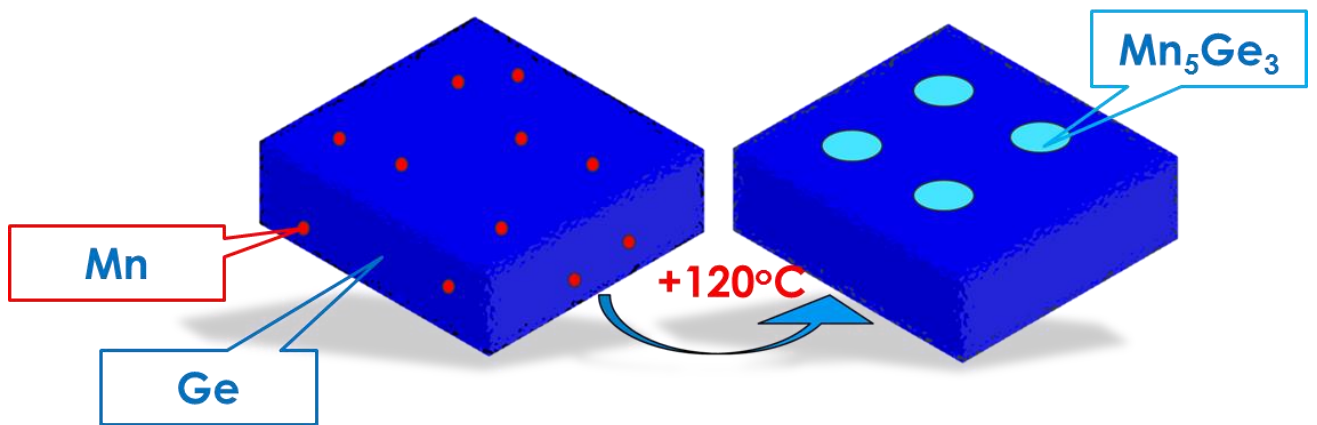


Рис. 6. Схематическое изображение спинодального распада в твердом растворе Mn_xGe_{1-x} при нагреве до 120°C и образовании магнитных кластеров Mn_5Ge_3 .

Первой работой, в которой наблюдался спинодальный распад в MnGe пленках, является работа [62]. В этой работе показано формирование имеющей высокую температуру Кюри ($T_C > 400$ К) ферромагнитной $Mn_{0.06}Ge_{0.94}$ фазы. Структурный и химический анализ показал, что распределение Mn в образце сильно неоднородно и наблюдается спинодальный рост богатых Mn нанокolon, составом, близким к Ge_2Mn , помещенных в обедненную Mn матрицу. Средний диаметр нанокolon был 3 нм, а расстояние между наноколоннами 10 нм (рис. 7).

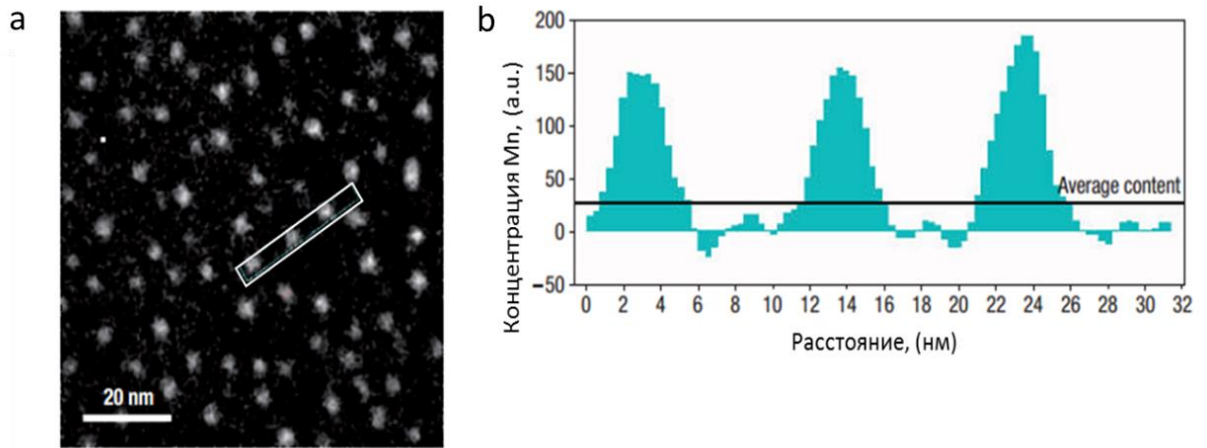


Рис. 7. Спинодальный распад в системе $MnGe$. а- снимок образца Mn_xGe_{1-x} , б- распределение марганца в выделенной области на рисунке а [63].

В частности, в $MnGe$ пленках, при подходящих условиях роста наблюдаются расположенные квази-периодически нанокolonны (рис. 8) [64].

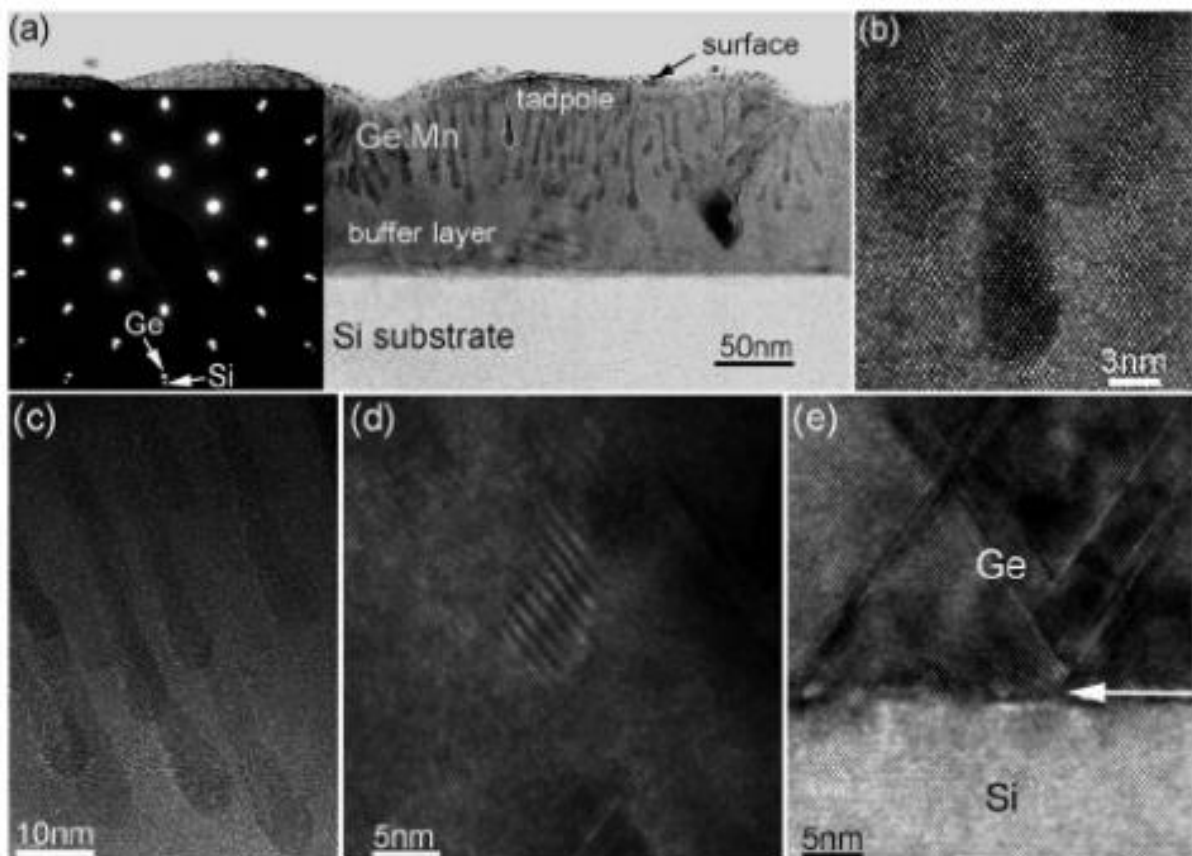


Рис. 8. Образование кластеров в форме нанокolonн в системе $MnGe$.

Склонность к образованию нанокolonн показана также в (Al,Cr)N и (Zn,Cr)Te системах [65]. Выбирая условия роста, можно контролировать форму нанокристаллов. Строгая корреляция между существованием ферромагнитных свойств и наличием нанокристаллов была продемонстрирована для этих систем.

Пленки Ge, допированные Mn, имеют высокое значение T_C и полностью совместимы с Si технологией. Благодаря низкой растворимости Mn в Ge (1%) сегрегация атомов Mn является неизбежным явлением и поэтому Mn_xGe_{1-x} пленки сильно неоднородны. Неоднородностями могут быть преципитаты $Mn_{11}Ge_8$, Mn_5Ge_3 , Mn_5Ge_2 , которые помещены в Ge матрицу.

В зависимости от условий роста (температура и скорость напыления) нанокристаллы могут быть распределены случайным образом или могут накапливаться либо на границе зерен, либо на поверхности пленки (рис. 8) [66].

1.5. Фазы Новотного

Новотный с сотрудниками во время исследований силицидов, германидов и некоторых алюминидов открыл новые характеристики в соединениях типа A_5B_3 . Эти результаты появились в литературе в период между 1954 и 1966 г. [67-69]. Первоначально эти соединения были обозначены как структуры типа $D8_8$, однако после 1960 года они стали обозначаться, как структуры типа Mn_5Si_3 (рис. 9) [70].

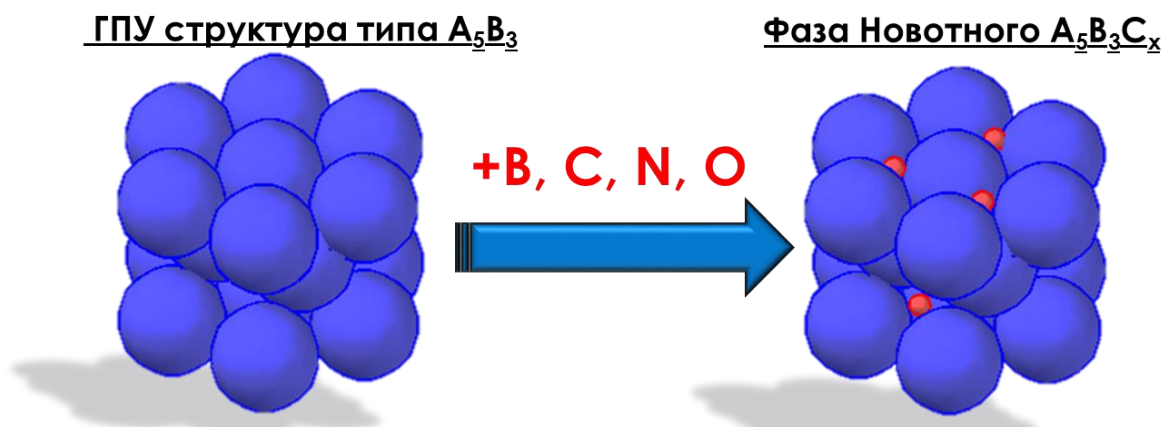


Рис. 9. Схематическое изображение образования фазы Новотного типа A_5B_3 путем внедрения атомов B, C, N, O в ГПУ кристаллическую структуру.

В таких бинарных соединениях наблюдались внедрения атомов В, С, N и О. Это явление было объяснено группой Новотного, которая показала, что необходимо некоторое минимальное количество малых атомов неметаллов для стабильности соединений типа Mn_5Si_3 , и позже такие соединения стали называться "фазами Новотного". Сейчас классификации тройных фаз Новотного сохраняется для многих производных стабильных соединений A_5B_3Z .

Публикации раннего периода касались, главным образом, существования новых бинарных и некоторых тройных соединений, в частности, редкоземельных элементов. Отсутствие окончательных ответов на некоторые аспекты этой химии привело к проведению систематического изучения некоторых характеристик на протяжении последних десятков лет, в частности:

(а) много ли существует бинарных соединений без атомов внедрения и могут ли они быть чистыми и вполне упорядоченными структурами?

(b) включение Z всегда ли возникает путем внедрения в пустые полости кристаллической решетки в отличие от замены или обмена с А или В атомами?

(с) какие различные межузельные Z атомы могут отвечать за особенности основного соединения?

(d) какой диапазон стехиометрии Z, если таковой имеется?

Структуры типа A_5B_3 могут быть синтезированы с рядом внедренных (примесных) атомов. Это внедрение сопровождается соответствующим расширением или сжатием основной решетки, но без изменения основной пространственной группы. Процесс внедрения примесных атомов дает возможность влиять на физические и химические свойства многих соединений в пределах одно и того же структурного типа. Основное соединение обычно состоит из переходного металла А в сочетании с элементами постпереходной главной группы (или р-элемента) металла или металлоида В. Хотя фазы типа Mn_5Si_3 являются наиболее распространенными и универсальными соединениями, другие также могут быть работоспособными в меньшем диапазоне внедрения, например, типы Cr_5B_3 и Yb_5Sb_3 . Фактически это означает, что результаты исследований рентгеновской порошковой дифракции для идентификации фазы и чистоты

соединений могут быть ошибочны, если характеристики "химической губки" некоторых бинарных фаз не были оценены. Возможны значительные диапазоны различных внедрений. Они обычно включают распространенные примесные атомы С, N и О.

Очень широкий спектр возможных $A_3(Z)A_2B_3$ соединений внедрения этого типа имеет две причины происхождения: во-первых, есть очень много потенциальных основных соединений со структурой типа Mn_5Si_3 [70]. Парзе и Ригер классифицировали 93 этого типа бинарных соединений в 1968 г. [71], справочник Пирсона (1991) [72] перечисляет 173 примера. Во-вторых, эти источники также перечисляют значительное количество Mn_5Si_3Z тройных производных, в которых некоторое количество третьего элемента связано с междоузлиями в той же структуре. Последние систематические исследования некоторых примеров A_5B_3 выявили от 15 до 20 различных Z, которые могут быть капсулированы в каждом, обычно в стехиометрических количествах, но очень большое количество других систем остаются неисследованными в этом отношении.

Многие фазы A_5B_3 , которые имеют гексагональные структуры типа Mn_5Si_3 , (Mn_5Ge_3 непосредственно относятся к данному типу соединений) проявляют уникальные способности для связывания разнообразных гетероатомов Z в междоузлиях решетки. Исторически развитие химии в междоузлиях обозначилось как фазы Новотного, и недавние исследования описывают возможности внедрения и диапазон атомов Z в определенные соединения. Некоторые основные соединения могут связывать до 20 различных междоузлий. Описаны структуры, стехиометрические отношения, объемные эффекты, электронное поведение, аномалии фаз Новотного, которым требуются внедрение Z для стабильности. Некоторые результаты показывают, что значительное снижение высокотемпературной скорости коррозии Ti_5Si_3 может быть обеспечено внедрением С или О. Количество неисследованных соединений системы Mn_5Si_3 с Z очень велико в связи с тем, что разное количество Z по-разному влияет на химические и физические свойства.

1.6. Структурные и магнитные свойства Mn_xGe_{1-x} сплавов Mn-Ge системы

Химические соединения Mn-Ge хорошо изучены на массивных образцах, существует фазовая диаграмма системы (рис. 10). Наиболее интересная область исследования системы MnGe находится в интервале от 2 до 40 вес. % Mn из-за наличия многочисленных фаз.

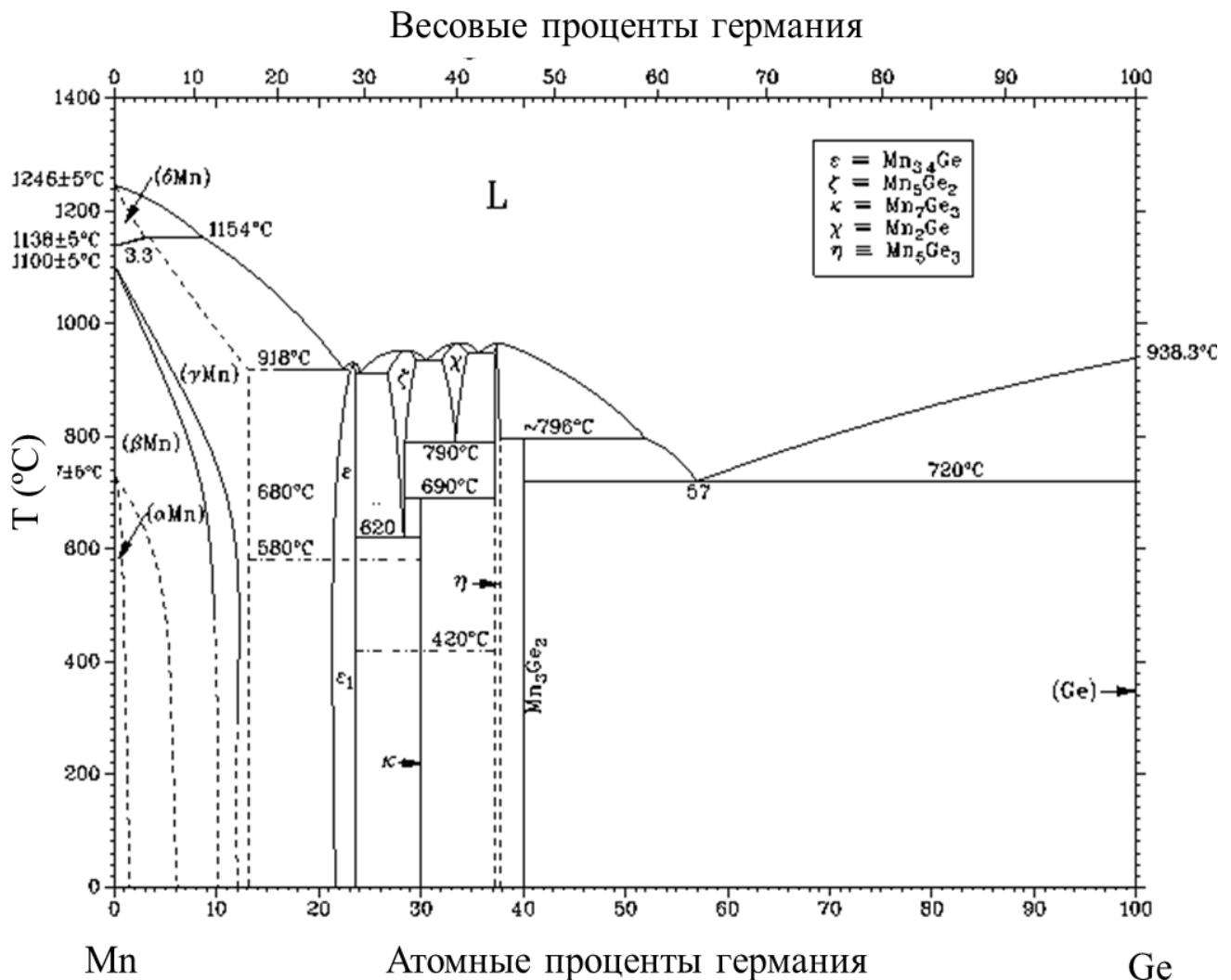


Рис.10. Фазовая диаграмма системы MnGe в массивном состоянии.

Технически для спинтроники представляет интерес данная система состава до 10 % Mn в связи с тем, что при данном соотношении элементов система проявляет уникальные свойства разбавленных магнитных полупроводников (см. предыдущий раздел). Поскольку вся современная электроника уже давно перешла

на нанометровую технологию, в том числе и спинтроника, интересны фазовые превращения и химические соединения в тонкопленочном состоянии (температуры фазообразования и наблюдаемые фазы могут значительно отличаться в T_C от объемного состояния).

Известны многочисленные фазы (табл. 3), образующиеся в зависимости от температуры и концентрации элементов. В данной системе образуется довольно много различных фаз: ферромагнитные, ферримагнитные, антиферромагнитные и др. (табл. 3). Благодаря такому разнообразию химических соединений, можно добиться технологическими методами широкого круга функциональных возможностей системы, порой даже противоположных друг другу.

Таблица 3.

Известные химические соединения системы MnGe.

Фаза	Сингония	Таблица PCPDFWI N	Мол. вес	Магнитное состояние	Mn, %
α -Mn	кубическая– 14^3m	03-1184	54.94		100
α -Mn	кубическая – 14^3m	32-0637	54.94		100
ε_1 - Mn _{3,4} Ge	тетрагональная – $14/mmm$	16-0056	259.38	ферримагнетик Р-типа	77.3
ε - Mn _{3,4} Ge	гексагональная			ферромагнетик ($T_C=365$ К)	77.3
ζ - Mn _{2,6} Ge	гексагональная	17-0229	218.18	Антиферромагнетик	72.2
ζ - Mn ₅ Ge ₂	гексагональная – Р	24-0446	419-87	Антиферромагнетик	71.4 3
κ - Mn ₅ Ge ₂	орторомбическ ая	17-0230	419-87	ферримагнетик($T_K=3$ 95 К) ферромагнетик ($T_C=710$ К)	71.4 3
χ - Mn ₂ Ge	гексагональная	35-1060	182.47		66.6
η - Mn ₅ Ge ₃	гексагональная Р6 ₃ /mcm	06-0646	492.46	ферромагнетик (T_C =320 К)	62.5

Продолжение таблицы 3.

Фаза	Сингония	Таблица PCPDFWIN	Мол. вес	Магнитное состояние	Mn, %
θ - Mn_3Ge_2		28-0433	309.99		60
$Mn_{11}Ge_8$	орторомбическая	27-1153	1185.04	антиферромагнетик, возможно, θ - $Mn_{11}Ge_8$ или θ - Mn_3Ge_2	57.9
GeMn	кубическая – $P2_13$	41-1149	127.53		50
Ge_4Mn	тетрагональная – I	47-1189	345.30		20

Наиболее интересная область при содержании марганца <40 %, там наблюдается наибольшее количество образующихся фаз, а также при содержании марганца < 5 %, где сплав начинает вести себя как разбавленный полупроводник. В системе возможно образование нескольких ферромагнитных фаз (табл. 3), что интересно для применения таких материалов в спинтронике. При низких температурах фазовые переходы согласно фазовой диаграмме не наблюдаются.

Глава II: Образцы для исследования и методика эксперимента

При выполнении поставленных задач для измерения технологических параметров и исследования изготовленных образцов в данной работе использовался широкий круг аналитических методик и оборудования, которые позволили получить достаточно надежную информацию и необходимые экспериментальные результаты.

2.1. Осаждение двухслойных пленок вакуумным испарением

Основная технологическая часть работы, а именно, изготовление трехслойных структур Fe/Mn/Fe и Ge/Mn/Ge, была выполнена на установке вакуумного напыления (УВН-2М-1). Установка конструктивно состоит из откачной системы, основными механизмами которой являются масляный диффузионный насос и форвакуумный механический насос, а также вакуумного колпака с подколпачными технологическими устройствами.

Установка УВН-2М-1 позволяет получать рабочий вакуум порядка 10^{-6} Торр. и оборудована приборами контроля вакуума (вакууметр– ВИТ-2) и процесса испарения и конденсации (кварцевый измеритель толщины пленки и скорости конденсации).

На установке установлены пять испарителей резистивного типа и тигельный испаритель с кольцевым катодом, разогреваемый электронной бомбардировкой. На рис. 9 показаны два типа испарителей электронной бомбардировки, которые использовались для изготовления пленок. В случае испарения материалов типа Fe (высокотемпературных) в металлический тигель из Мо помещался дополнительный защитный тигель из окиси алюминия (Al_2O_3) (рис. 11а), для

испарения сублимирующихся материалов типа Мп дополнительный тигель не устанавливается (рис. 11б) [73].

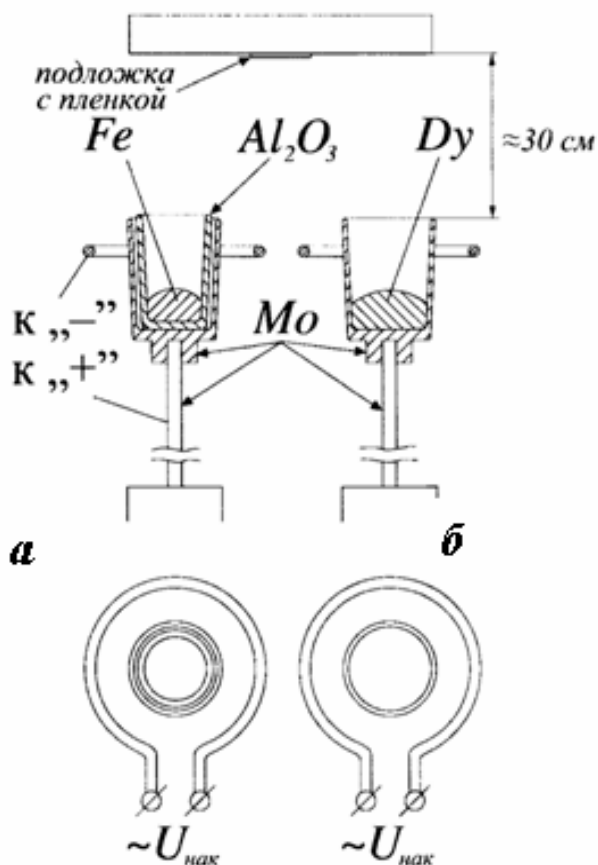


Рис. 11. Схемы тигельных испарителей с кольцевым катодом, разогреваемых электронной бомбардировкой: а – с алундовым тиглем (Al_2O_3); б – без дополнительного тигля; $U_{нак}$ – напряжение накала; К «-» и К «+» - высокое напряжение, отрицательный и положительный потенциалы.

Принцип метода электронной бомбардировки заключается в разогреве металлического тигля бомбардировкой электронами. Через катод в виде кольца, изготовленного из тугоплавкого металла, например, молибдена, либо вольфрама и расположенного вокруг тигля, пропускается ток накала, вызывая его нагрев и тем самым эмиссию электронов. Электроны под действием постоянного напряжения, приложенного между катодом и тиглем, бомбардируют тигель, разогревая его и навеску до температуры испарения.

Напряжение и ток эмиссии регулируется с помощью блока питания и, тем самым, меняется мощность, рассеиваемая на тигле. Рассеиваемая мощность устанавливается необходимой для достижения температуры испарения навески [74, 75].

2.2. Универсальная установка для измерения параметров твердофазного синтеза

Твердофазные реакции в тонких пленках могут проходить в пределах нескольких секунд. В связи с этим для определения таких характеристик, как температура инициирования реакции, скорость нагрева образца, скорость фронта реакции при автоволновом режиме и режиме самораспространяющегося синтеза, изменения сопротивления и температуры образца во время реакции была применена автоматизированная установка. Структурная схема установки приведена на рис. 12. Измерительный канал, состоящий из термопары (хромель-алюмель) ТП и усилителя УС позволяет измерять температуру нагрева пленочного образца. В диапазоне температур 0 до +1000 °С точность измерения ± 3 °. В диапазоне температур от -200 до +1000 °С точность измерения ± 5 °.

Измерительный канал – полупроводниковый датчик ППДТ и усилитель УС измеряет температуру окружающей среды для введения поправки на свободные концы при измерении температуры термопарой. Датчик выполнен на полупроводниковом р-п переходе, в качестве которого использован полупроводниковый диод КД103А. В диапазоне температур 0 ± 100 °С точность измерения $\pm 0,5$ °.

Измерительный канал-источник тока ИТ, усилитель УС, пленочный образец ПО позволяет измерять сопротивление образца четырех зондовым методом. Точность измерения $\pm 0,2$ %. Измерительный канал – источник тока ИТ, датчик Холла ДХ, усилитель УС позволяет измерять величину магнитного поля при исследовании влияния магнитного поля на твердофазные реакции (дальнейшие

исследования). В качестве магнитного преобразователя использован стандартный датчик Холла ДХК-0.5А. В диапазоне 0,1 - 30 кЭ точность измерения ± 30 Э.

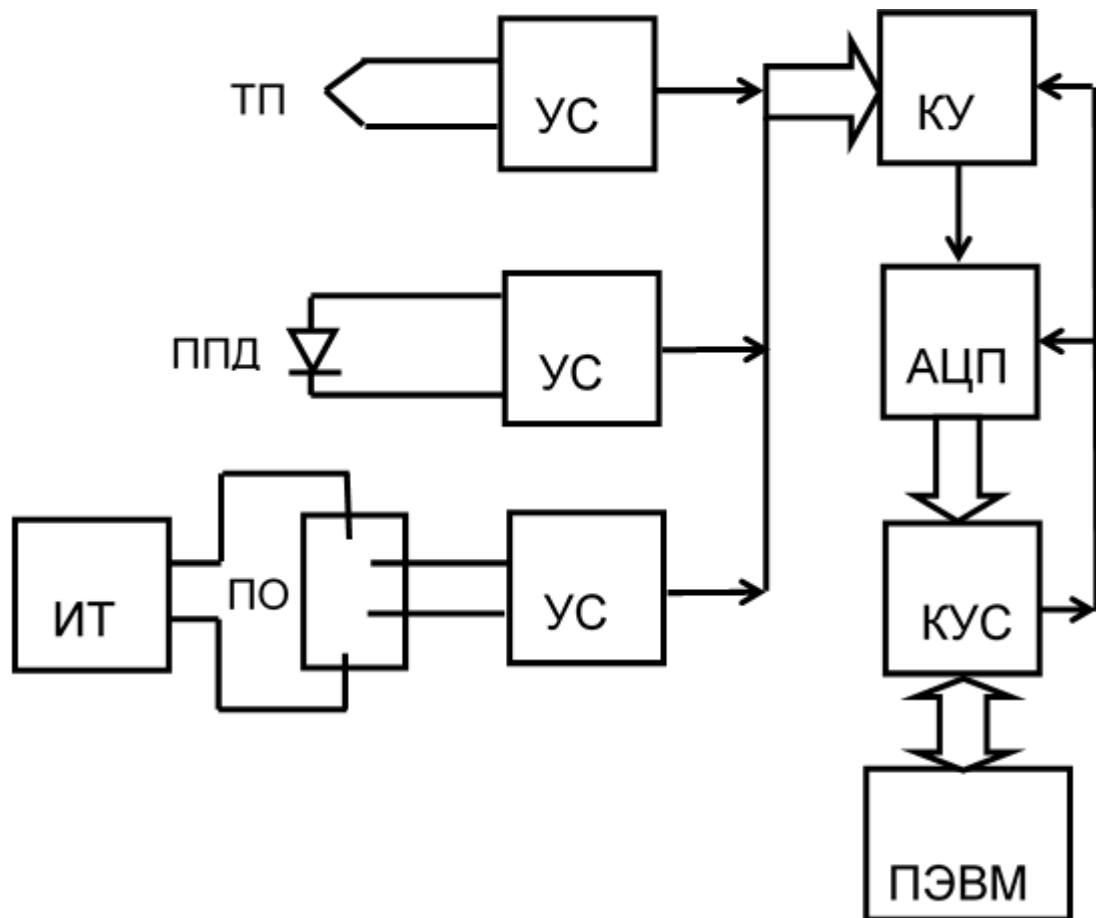


Рис. 12. Установка измерительная автоматизированная: ТП- термопара (хромель- алюминий); ППДТ- полупроводниковый датчик температуры для измерения температуры окружающей среды (компенсация свободных концов термопары); УС- усилитель; ИТ-источник тока; ПО- пленочный образец; КУ - коммутатор с программируемым усилителем; АЦП - аналого-цифровой преобразователь; КУС - контроллер управления и связи с ПЭВМ IBM PC; ПЭВМ – персональная ЭВМ IBM PC [19].

Узлы КУ, АЦП, КУС выполнены в виде платы ввода и обработки аналоговых сигналов в реальном масштабе времени в стандарте шины ISA IBM PC 286/386/486/Pentium. Плата располагается в системном блоке компьютера IBM PC и соединяется с измерительными блоками соединительным кабелем из витых пар.

Характеристики платы:

- число входных аналоговых линий 8 (0-10 В или -5 - +5 В),
- число входных цифровых линий 5 бит ТТЛ,
- число выходных цифровых линий 1 бит ТТЛ,
- программируемый контроллер К580ВВ55А,
- программируемый усилитель Кус 1,10,20,30,40,50,60,70,
- АЦП 10 разрядное К1113ПВ1,
- время преобразования измерения 40 мксек.

Управляющая программа написана на языке Паскаль.

Данные записываются в файл данных в рабочем каталоге в подкаталог с именем DAT, который создается сам при первом пуске программы. Формат файла данных - текстовый с разделителем “пробел”, удобный для ввода в программу электронных таблиц для обработки полученных результатов. 1 столбец содержит информацию о времени измерения, последующие столбцы (от 1 до 8) - результат измерения. Время одного отсчета меняется оператором от 6 миллисекунд до нескольких секунд.

Для визуального контроля измеряемых процессов информация в графическом режиме выводится на дисплей компьютера.

2.3. Метод крутящих моментов. Определение намагниченности насыщения и первой константы магнитной анизотропии

Одним из наиболее надежных методов измерения намагниченности и всех видов анизотропии в тонких магнитных пленках является метод торсионного магнитометра, при помощи которого производится измерение зависимости вращающего момента, действующего на образец, от направления намагниченности насыщения относительно легкой оси. Исследуемый образец, подвешенный на вертикальной торсионной нити, помещают во внешнее магнитное поле и измеряют угол закручивания нити при различной ориентации поля относительно образца.

Для определения изменения положения пленки служит комбинация зеркала с отсчетной шкалой.

Рассмотрим физические основы метода применительно к пленочным образцам. Пусть на магнитную пленку, подвешенную на упругой нити, действует внешнее постоянное поле H , направленное под углом Ψ относительно оси легкого намагничивания (ОЛН) пленки (рис. 13). Тогда намагниченность займет промежуточное значение и составит угол Θ с направлением поля H .

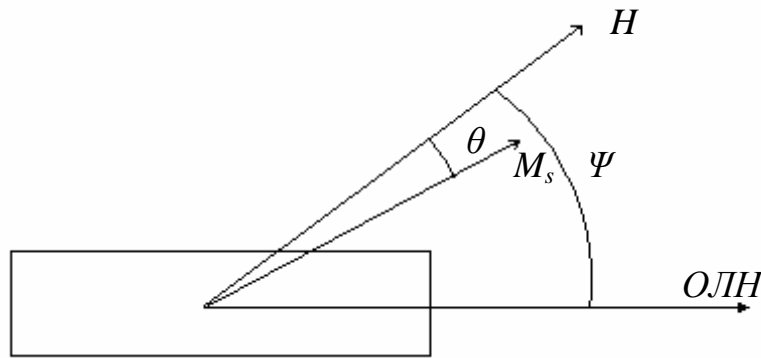


Рис. 13. Схема расположения пленки и магнитного поля в магнитометре.

Из выражения свободной энергии E для такой системы:

$$E = \left[-M_S H \cos \Theta + K_{\perp} \sin^2 (\Psi - \Theta) \right] V, \quad (2)$$

при условии равновесия и при малых значениях углов Ψ и Θ выводится уравнение:

$$\frac{\Psi H}{L_{\text{крут}}} = \frac{1}{M_S V} + \frac{H}{2K_{\perp} V}, \quad (3)$$

где K_{\perp} - константа перпендикулярной анизотропии, M_S - намагниченность насыщения, V - объем магнитного материала пленки, $L_{\text{крут}}$ - крутящий момент, который определяется по формуле:

$$L_{\text{крут}} = M_S V H \sin \Theta. \quad (4)$$

Строя зависимость $\Psi H / L_{\text{крут}} = f(H)$, получаем искомые значения M_S и K_{\perp} (при известном V). Точка пересечения полученной кривой с осью ординат

позволяет определить M_S , а точка пересечения с осью абсцисс дает значение поля анизотропии [17]. В данной работе метод измерения намагниченности насыщения с помощью торсионного магнитометра использовался при снятии зависимостей намагниченности M_S и кристаллографической анизотропии (K_I) от температуры отжига [76].

2.4. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ

Метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСФА), иначе называемый анализом вещества по вторичным рентгеновским спектрам, основан на использовании характеристического вторичного рентгеновского излучения вещества (составляющих его атомов), возникающего в результате облучения образца жестким излучением рентгеновской трубки, так называемым первичным спектром (рис. 14).

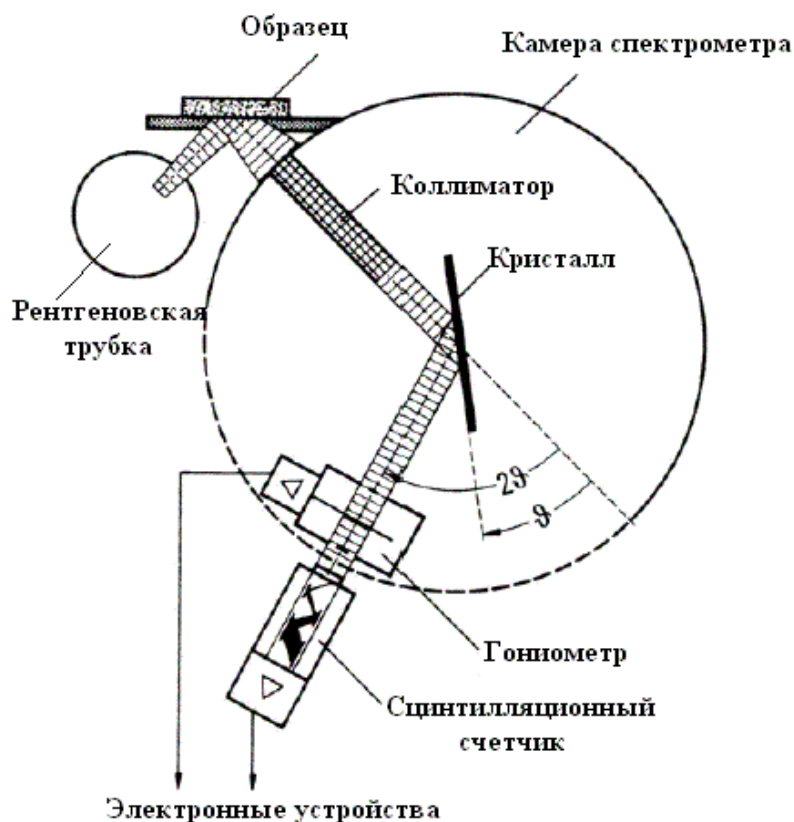


Рис. 14. Принципиальная схема рентгенофлуоресцентного спектрометра.

При этом в атомах облучаемого вещества образуются вакансии на всех внутренних уровнях, начиная с ближнего к ядру K -уровня, если энергия фотонов первичного спектра достаточна для выбивания электронов с этих уровней. Метастабильное состояние атома с вакансией сохраняется очень краткое время ~ 10 - 15 с, после чего атом возвращается в нормальное состояние путем заполнения вакансии электронами с более высоких уровней L , M , N и т.п. уровней. При этом излишняя энергия ионизированного атома испускается либо в виде фотона с энергией, равной разности энергий уровней, между которыми произошел переход электрона (этот процесс называется радиационным), либо в виде электрона, который покидает менее энергетический уровень с некоторой энергией и может так же, как и фотон, покинуть образец. В этом случае процесс называется без радиационным.

В результате радиационного процесса образуется характеристический спектр, т.е. набор моноэнергетических излучений с различными длинами волн (с различной энергией). Эти отдельные излучения, называемые линиями, дают серию линий K , L , M , N и т.д. спектров, расположенную в рентгеновской области электромагнитного спектра излучений. Эти линии, особенно K -спектр, не зависят от химического и агрегатного состояний вещества. Каждый элемент с определенным атомным номером Z имеет свой собственный характеристический спектр. Количество серий в этом спектре зависит от Z . В каждой серии имеется сравнительно небольшое количество линий (в отличие от оптических спектров), поэтому наложение друг на друга линий разных элементов относительно редкое явление.

РСФА пленок выполняется на спектрометре, который позволяет настроиться на определенную длину волны вторичного рентгеновского спектра анализируемого элемента и зарегистрировать в течение заданного оператором времени интенсивность от пленочных образцов и массивных чистых элементов. Для выполнения работы используется рентгеновский спектрометр СПАРК-I, специально модифицированный для анализа тонких пленок с относительно небольшой площадью $\sim 2 - 50$ мм². Диапазон анализируемых элементов на этом

приборе ограничен элементами, вторичные рентгеновские спектры которых сравнительно слабо поглощаются в воздухе. Ограничение диапазона связано также с конструкцией спектрометрического узла, который устанавливает кристалл-анализатор под углами Вульфа-Брегга к вторичному излучению в определенном интервале углов. В нашей работе с помощью рентгеноспектрального флуоресцентного анализа измерялись толщины слоев, составляющих исследуемые пленочные структуры, и их соотношения [77].

2.5. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура и фазовые превращения в наших образцах устанавливались с помощью рентгеновского структурного анализа. Этот метод заключается в исследовании структуры вещества по распределению в пространстве и интенсивностям рассеянного на анализируемом объекте рентгеновского излучения. В основе метода лежит взаимодействие рентгеновского излучения с электронами вещества, в результате чего возникает дифракция рентгеновских лучей, вид которой зависит от атомного строения исследуемого объекта. Наиболее успешно рентгеноструктурный анализ применяют для установления структуры кристаллических тел. Это обусловлено тем, что кристаллы обладают строгой периодичностью строения и представляют собой созданную самой природой дифракционную решетку для рентгеновских лучей. В зависимости от состояния исследуемого образца и его свойств, а также от характера и объема информации, которую необходимо получить, применяют различные методы рентгеноструктурного анализа.

Рентгеноструктурный анализ образцов выполняется на дифрактометре ДРОН-4, принцип действия которого основан на дифракции рентгеновских лучей от атомных плоскостей кристаллической решетки исследуемого вещества. Пучок рентгеновских лучей с длиной волны $\lambda=0.154$ нм (CuK α -излучение), попадая на кристалл, отражается от плоскости hkl , удовлетворяющей уравнению Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda, \quad (5)$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние, Θ – угол отражения дифракционного пучка.

В дифрактометре используется характеристическое излучение, источником которого является рентгеновская трубка. Фокус рентгеновской трубки и приемная щель детектора расположены на окружности гониометра, в центре которой находится плоский образец. Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра. Расходящийся пучок рентгеновских лучей дифрагирует от плоскостей, параллельных поверхности образца и фокусируется на приемной щели детектора. Кванты рентгеновского излучения, дифрагированного от образца, преобразуются блоком детектирования в электрические импульсы. Электрические импульсы подвергаются усилению и далее используются в качестве информационного сигнала для измерения и регистрации скорости счета импульсов рентгеновского излучения. Для регистрации дифрактограмм из гониометра на управляющую электронику поступает сигнал датчика угловых перемещений.

2.6. Мессбауэровская спектроскопия

Схема эксперимента для наблюдения эффекта была предложена и реализована Р.Л. Мессбауэром в 1958 году и с тех пор лишь модернизируется. Эта схема приведена на рис. 15. Имеется источник монохромных гамма-квантов, представляющий собой вещество, содержащее короткоживущие изомеры определенных изотопов, например ^{57m}Fe и ^{119m}Sn для изотопов ^{57}Fe и ^{119}Sn с временами жизни 140 и 25,4 нс, соответственно. В качестве материнских долгоживущих ядер, после распада которых образуются изомеры ^{57m}Fe и ^{119m}Sn , используются ядра ^{57}Co (период полураспада 270 дней) и ^{119m}Sn (период полураспада 250 дней). Затем ставится поглотитель – вещество, содержащее тот же самый изотоп, что и излучатель, а за ним детектор гамма-квантов. Гамма-кванты, испускаемые излучателем, попадают на поглотитель. Те из них, энергия которых

совпадает с разностью энергий возбужденного и основного состояний ядер изотопа в поглотителе, возбуждают ядро, поглощаясь при этом, и не попадают на детектор. Кванты же других частот проходят через поглотитель свободно и регистрируются детектором.

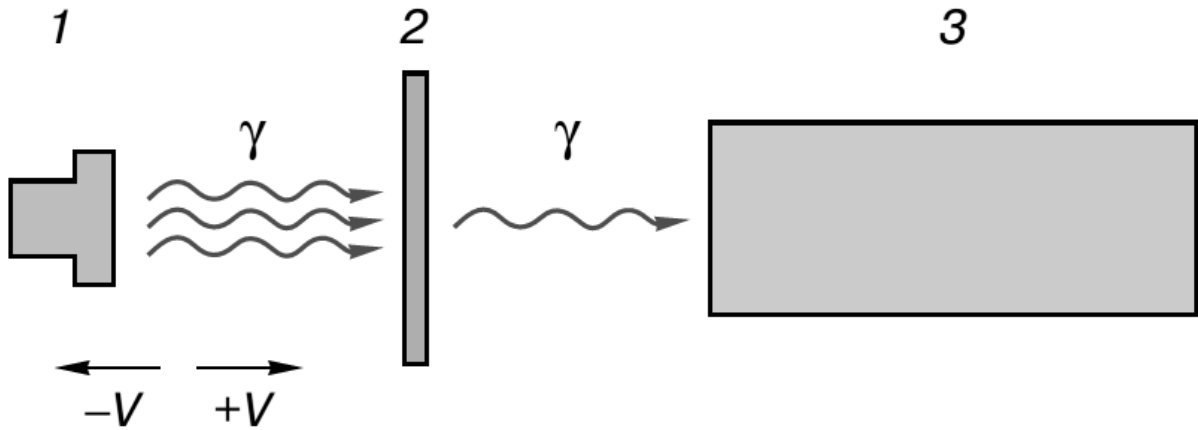


Рис. 15. Схема экспериментальной установки мессбауэровской спектроскопии: 1-излучатель, 2- поглотитель, 3- детектор гамма-квантов [78].

Чтобы получить спектральную линию (зависимость поглощаемых гамма-квантов от энергии), необходимо изменять энергию гамма-квантов излучателя. Поскольку спектральные линии в эффекте Мессбауэра очень узкие, девиация (изменение) частоты гамма-квантов излучателя должна быть небольшой. Для этого используют эффект Доплера – зависимость частоты излучения электромагнитной энергии от скорости движения источника излучения. При мессбауэровских измерениях излучатель движется со скоростью $\pm V$, поэтому вместо энергии или частоты по оси абсцисс откладывают скорость (обычно в мм/с), которая легко переводится в частоту или энергию, как будет показано ниже.

Естественная ширина линии испускаемых излучателем гамма-квантов определяется соотношением:

$$\Gamma = \frac{h}{\tau}, \quad (6)$$

где h – постоянная Планка, τ – время жизни короткоживущего изотопа в возбужденном состоянии.

Зависимость скорости счета N детектора от скорости движения источника V и называется мессбауэровским спектром. Типичный вид этого спектра приведен на рис. 16.

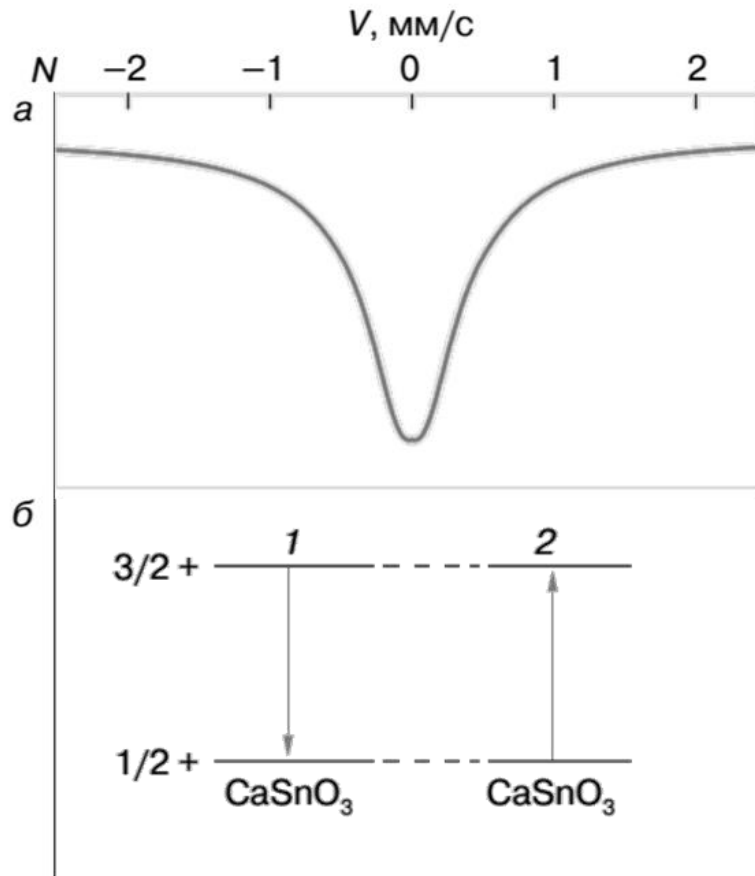


Рис.16.. Мессбауэровский спектр (а) и схема ядерных переходов (б) в излучателе (1) и поглотителе (2). Излучатель CaSnO_2 , поглотитель- CaSnO_2 [78].

Будем считать, что мессбауэровские атомы жестко закреплены в кристалле, имеющем высокосимметричную кубическую кристаллическую решетку, а излучатель и поглотитель имеют одинаковую химическую формулу, например CaSnO . Если излучатель и поглотитель неподвижны один относительно другого, то, как отмечалось выше, в поглотителе реализуется условие резонансного поглощения гамма-квантов, испускаемых излучателем. Если же излучатель

движется со скоростью $\pm V$, то энергия испускаемых излучателем гамма-квантов за счет эффекта Доплера будет меняться в пределах:

$$\Delta E = \mp E_0 \frac{V}{c}, \quad (7)$$

где E_0 - разность энергий между возбужденным и основным состояниями мессбауэровского ядра (энергия изомерного перехода); c - скорость света. Следовательно, часть гамма-квантов, испускаемых излучателем, энергия которых отличается от E_0 , будет свободно проходить через поглотитель.

Ширина экспериментального спектра, определяемая на полувысоте линии:

$$\Gamma_{\text{эксп}} = 2\Gamma, \quad (8)$$

то есть экспериментальный спектр должен иметь ширину, равную удвоенной естественной ширине спектральной линии. Это связано с тем, что форма линии мессбауэровского спектра является результатом наложения линий излучателя и поглотителя.

2.7. Сверхпроводящий квантовый интерферометр

СКВИД — сверхчувствительные магнитометры, используемые для измерения очень слабых магнитных полей. СКВИД-магнитометры обладают рекордно высокой чувствительностью, достигающей $5 \cdot 10^{-33}$ Дж/Гц (чувствительность по магнитному полю- 10^{-13} Тл). Для длительных измерений усредненных значений в течение нескольких дней можно достичь значений чувствительности в $5 \cdot 10^{-18}$ Тл [79].

Простейший квантовый магнитометр - СКВИД представляет собой сверхпроводящее кольцо с двумя джозефсоновскими туннельными контактами. Это в определенном смысле аналог оптического эффекта с интерференцией от двух щелей, только в данном случае интерферируют не световые волны, а два джозефсоновских тока (рис. 17).

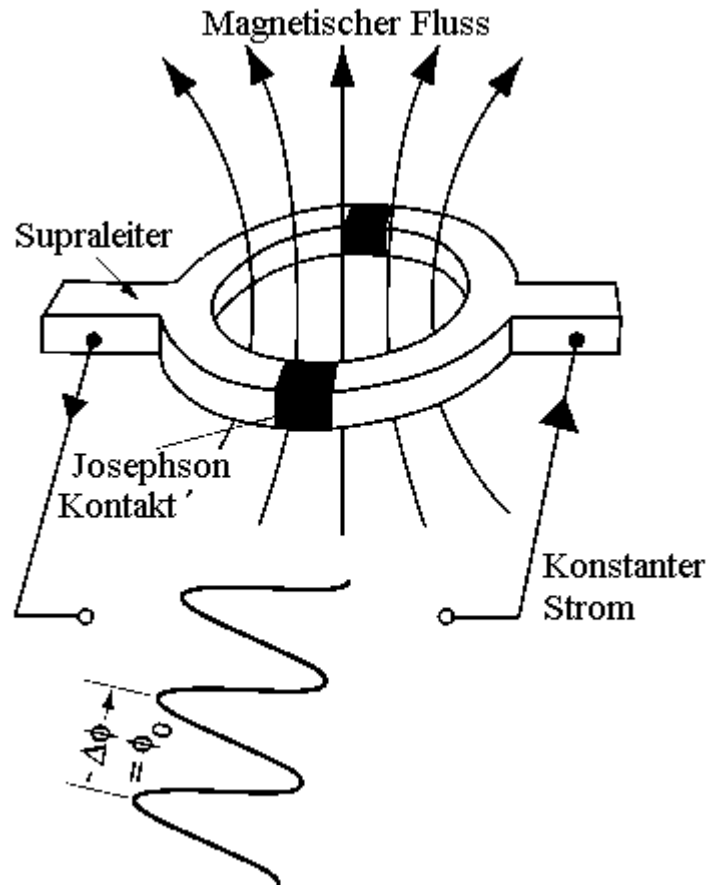


Рис. 17. Изменение магнитного потока за счет генерации на джозефсоновском контакте.

Существенным для понимания работы СКВИДа является наличие волновых свойств у электрона: волна электронов разделяется на две, каждая из которых проходит свой туннельный контакт, а затем обе волны сводятся вместе. В случае отсутствия внешнего поля обе ветви будут эквивалентны, и обе волны придут без разности фаз. Но при наличии магнитного поля в контуре будет наводиться циркулирующий сверхпроводящий ток. Этот ток в одном из контактов будет вычитаться из постоянного внешнего тока, а во втором — складываться с ним. Теперь две ветви будут иметь разные токи, и между туннельными контактами возникнет разность фаз. Волны электронов, пройдя через контакты и соединившись, будут интерферировать, что проявится как зависимость критического тока СКВИДа от приложенного внешнего магнитного поля. Ступенчатый характер зависимости позволяет чувствовать отдельные кванты

потока. Ступенчатый вид зависимости возникает из-за наличия условия изменения фазы электронной волны на джозефсоновском контакте [80].

СКВИД на постоянном токе

СКВИД на постоянном токе представляет собой два джозефсоновских перехода, включенных параллельно. Включение осуществляется массивными сверхпроводниками, которые вместе с джозефсоновскими переходами, образуют замкнутый контур (кольцо). Внутри этого кольца введена катушка, создающая магнитный поток (рис. 18).

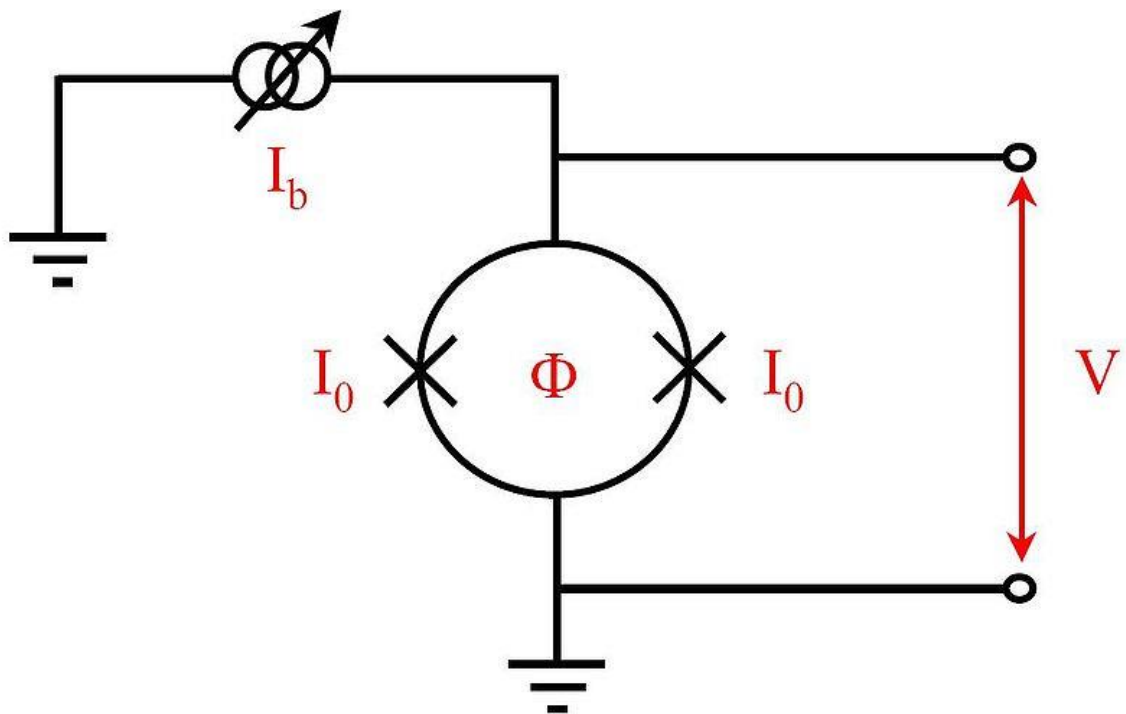


Рис. 18. Электрическая схема СКВИДа на постоянном токе, здесь I_b — внешний ток через СКВИД, I_0 — критический ток, Φ — магнитный поток, приложенный к контуру, V — падение напряжения на СКВИДе.

Работа СКВИДа на постоянном токе описывается двумя соотношениями Джозефсона:

$$I_c = I_s \sin \varphi , \quad (9)$$

$$\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 2eV. \quad (10)$$

Эти соотношения описывают, соответственно, стационарный и нестационарный эффект Джозефсона. Видно, что наиболее устойчиво сверхпроводящее состояние кольца по отношению к внешнему току будет в случаях, когда полный магнитный поток через интерферометр будет равен целому числу квантов потока. Наоборот, случай, когда полный поток равен полуцелому числу квантов потока, соответствует неустойчивому сверхпроводящему состоянию: достаточно приложить к интерферометру ничтожный ток, чтобы он перешел в резистивное состояние и чтобы вольтметр обнаружил напряжение на интерферометре [79].

Глава III. Фазовые превращения, изменения структурных и магнитных свойств в пленочных системах Fe/Mn при вакуумном отжиге

3.1. Исходные образцы Mn/Fe(001) и их структурные и магнитные свойства

Пленочные Mn/Fe(001) структуры изготавливались методом термического испарения электронной бомбардировкой молибденового тигля в вакууме 10^{-6} Торр. Первый слой Fe толщиной 150 нм наносился при температуре 220-250°C на монокристаллическую подложку MgO(001), что контролировалось с помощью кварцевого измерителя толщин КИТ-2. При этих температурах кристаллиты α -Fe росли эпитаксиально плоскостью (001) на поверхности MgO(001). Следующий слой Mn толщиной 40-50 нм осаждался при комнатной температуре, чтобы избежать неконтролируемой реакции со слоем Fe. Изготовление образцов в виде трехслойной структуры было необходимо по причине высокой реактивной способности марганца к окислению. Поэтому сверху Mn наносился защитный слой Fe (0,2 нм), предохраняющий его от окисления. Нанесение Mn в качестве первого слоя также способствовало бы его окислению за счет кислорода с подложки, кроме того, железо более склонно к эпитаксии на монокристаллическом MgO. При данных соотношениях толщин полученные образцы соответствовали ~25 ат. % номинальной концентрации содержания Mn. Образцы для исследования мессбауэровского спектра изготавливались отдельно, так как вместо Fe использовался изотоп ^{57}Fe для лучшего качества спектров. Использование изотопа никак не влияло на протекание реакций. При этих концентрациях сплавы $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x$ обладают $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ мартенситным превращением. Исходные пленочные структуры подвергались термическому отжигу в вакууме в температурном интервале от 100 до 800 °C с шагом 50 °C и выдержкой при каждой температуре 30 мин. Величина температуры измерялась термопарой хромель-алюмель, термоэдс которой составляла 4 мВ/100 °C.

Измерения намагниченности насыщения M_S и первой константы кристаллографической анизотропии K_I выполняли методом крутящих моментов с максимальным магнитным полем 18 кЭ. Мессбауэровские спектры были измерены с источником $\text{Co}^{57}(\text{Cr})$ в режиме постоянных ускорений. Фазовый состав и структурные параметры получены методом рентгеновской спектроскопии на дифрактометре ДРОН-4. Толщина каждого слоя Mn и Fe определялась с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. Все измерения сделаны при комнатной температуре. Измерения электрического сопротивления выполнены четырехзондовым методом в вакуумной камере при давлении порядка 10^{-6} Торр.

3.2. Влияние температуры отжига на структурные и магнитные свойства.

Мессбауэровские измерения

Большая часть исследований была проведена в образцах, осажденных на монокристаллические подложки из MgO. Рентгеновский спектр исходного образца Mn/Fe(001) содержал только Fe(002) отражение. Наличие одного Fe(002) отражения свидетельствует об эпитаксиальном росте слоя железа, осажденного на поверхность MgO(001). Из-за поликристаллической структуры в спектре отсутствуют рефлексы от Mn (рис. 21).

На рис. 19 приведены относительные изменения намагниченности насыщения M_S (а) и первой константы кристаллографической анизотропии K_I (б) в зависимости от температуры отжига T . До температуры 200 °C значения M_S и K_I не менялись, что указывает на отсутствие перемешивания и формирование соединений лишь на интерфейсах слоя Mn со слоем Fe. При температурах отжига выше 200 °C значения M_S и K_I уменьшаются и при температуре 600 °C становятся равными нулю. Одновременное уменьшение намагниченности насыщения M_S и константы магнитной анизотропии K_I указывает на образование в продуктах реакции неферромагнитных фаз. Дальнейшее увеличение отжига до температуры 800 °C приводит к увеличению M_S и K_I (рис.19).

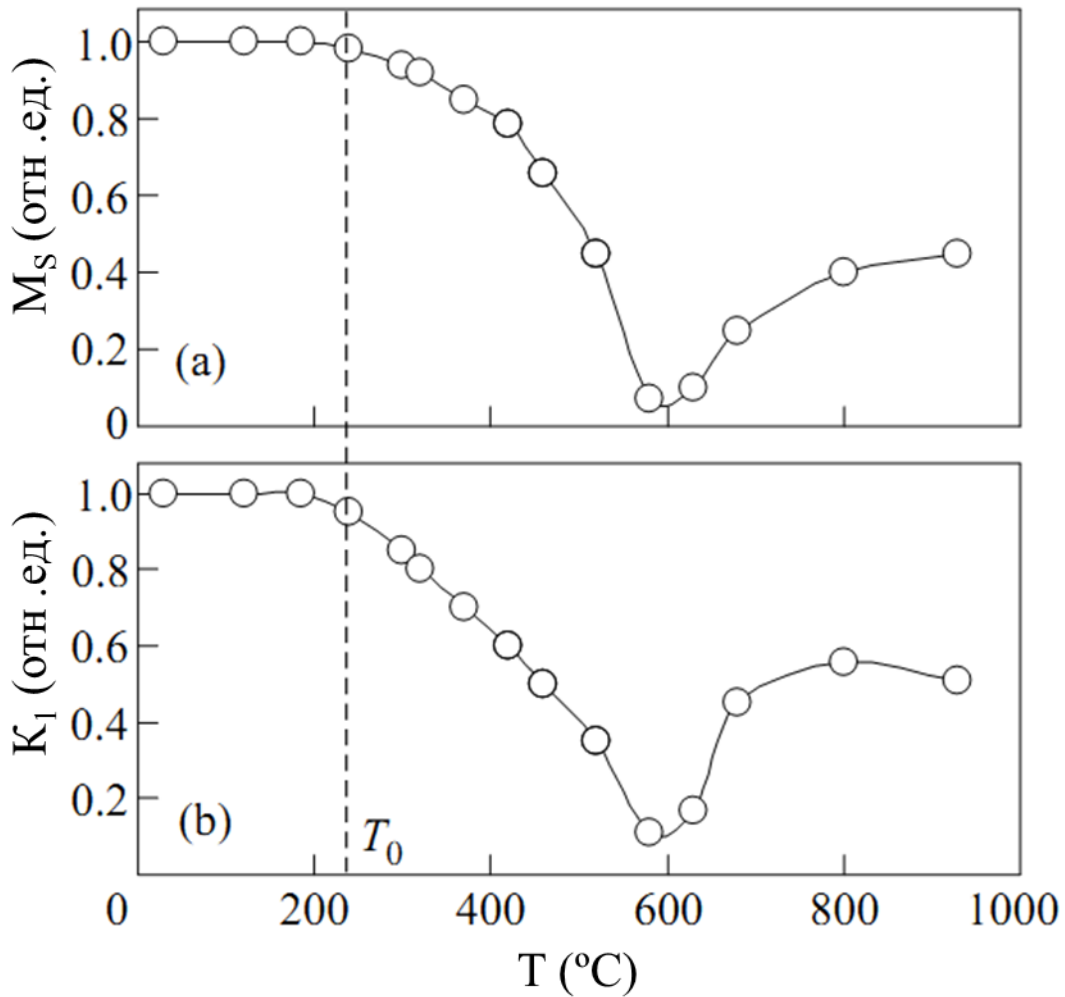


Рис. 19. Зависимости нормализованной намагниченности насыщения M_S (a) и нормализованной величины константы магнитокристаллографической анизотропии железа K_1 (b) Mn/Fe(001) пленочных образцов от температуры отжига T . Штриховой линией обозначена температура иницирования $T_0 \sim 220$ °C твердофазной реакции.

Фазовый состав и структурные измерения проводились методом рентгеновской спектроскопии на дифрактометре ДРОН-4 на образцах, подвергнутых термической обработке.

На рис. 20 представлены рентгеновские спектры пленок в исходном состоянии и после отжига при 200 °C. Температура отжига сравнительно небольшая, поэтому, как это видно из анализа приведенных спектров,

присутствуют только рефлекссы от отдельных Mn и Fe, что и подтверждается отсутствием изменений K_1 и M_S (рис. 19).

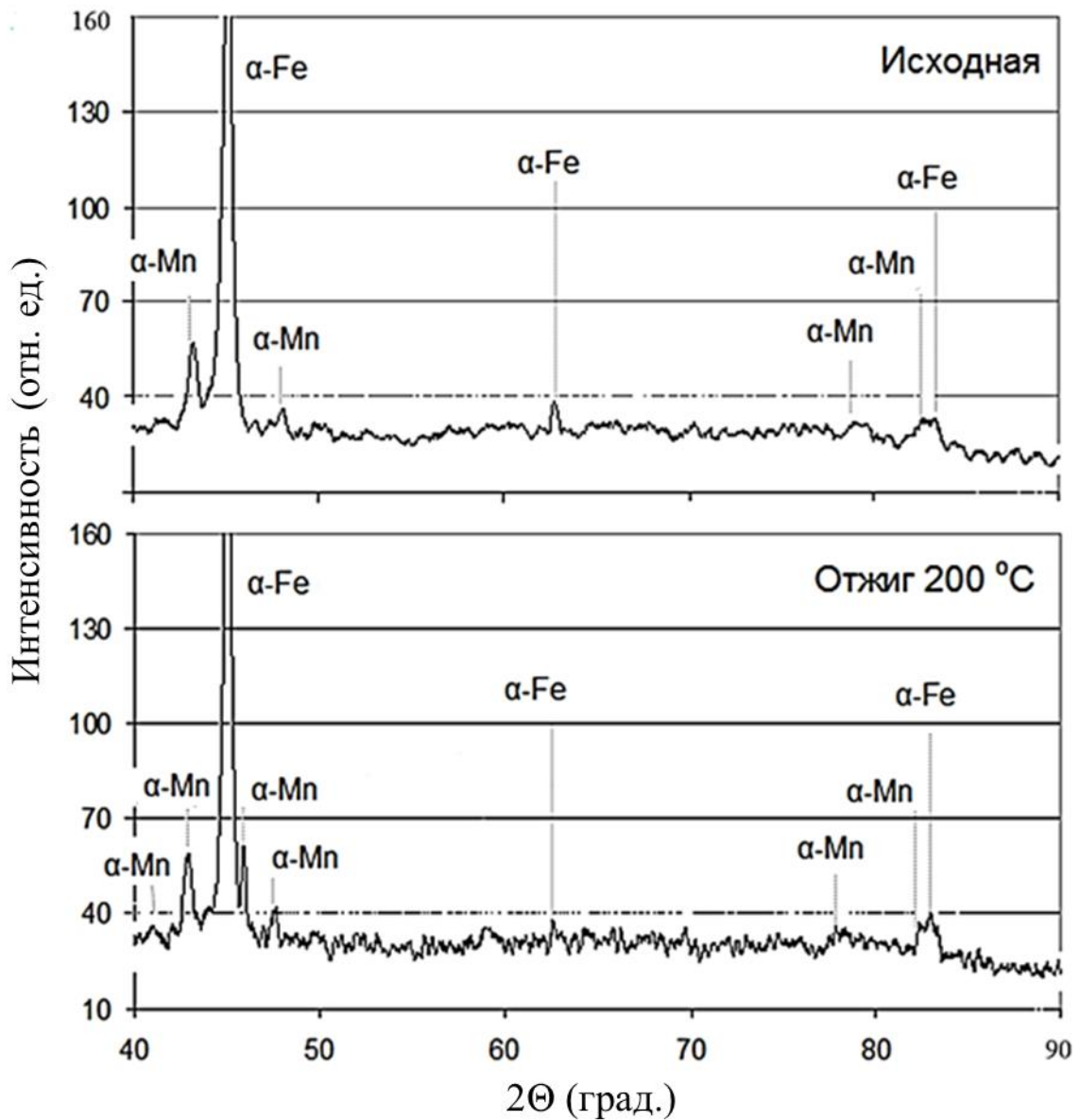


Рис. 20. Рентгеновские спектры для пленочной системы Fe/Mn в исходном состоянии и подвергнутой термоотжигу при $T = 200$ °C.

Основные изменения магнитных параметров при отжиге происходили при температурах 400 °C и выше (I, II и III – участки кривых (рис. 19). На образцах, подвергнутых отжигу при 400, 600 и 800 °C, были проведены рентгеноструктурные измерения (рис. 20, 21). Анализируя спектры, можно предположить, что начальный

спад намагниченности (участок I) связан с началом твердофазной реакции, и появляется новая парамагнитная ϵ -фаза с рефлексом (100).

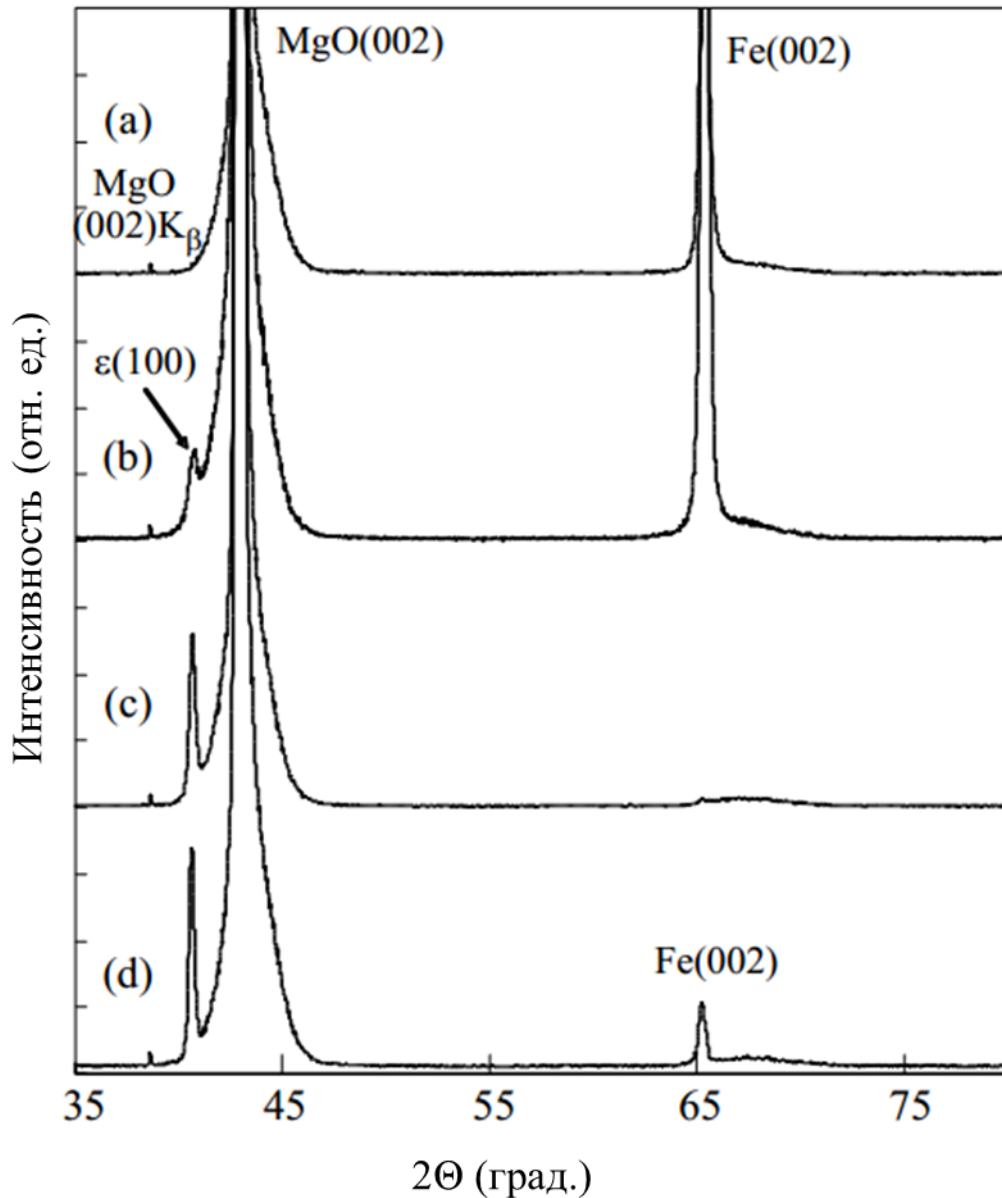


Рис. 21. Рентгеновские спектры для пленочной системы $\text{Fe}(001)/\text{Mn}$, подвергнутой отжигу при $T=400, 600$ и 800 °С.

Появление парамагнитной ϵ -фазы с ГПУ-решеткой является причиной первоначального уменьшения M_s примерно на 20 – 25 %. Отжиг при $T= 600$ °С ведет к формированию другой парамагнитной фазы с ГЦК-решеткой γ -фазы, то есть, при этой температуре мы наблюдаем фазовое превращение $\epsilon \leftrightarrow \gamma$.

Мессбауэровский спектр подтверждает формирование парамагнитной ϵ -MnFe фазы (рис. 22b, табл. 4), которая составляет основную часть (77 %) материала. Другая часть сплава (23 %) формирует γ -фазу. Примечательно что γ -фаза не видна на рентгене на MgO в связи с мелкокристаллическостью фазы, для подтверждения образования которой были получены рентгеновские спектры образца FeMn на кварцевом стекле (рис. 23). Полученные данные хорошо дополняют дифрактограмму (рис. 21).

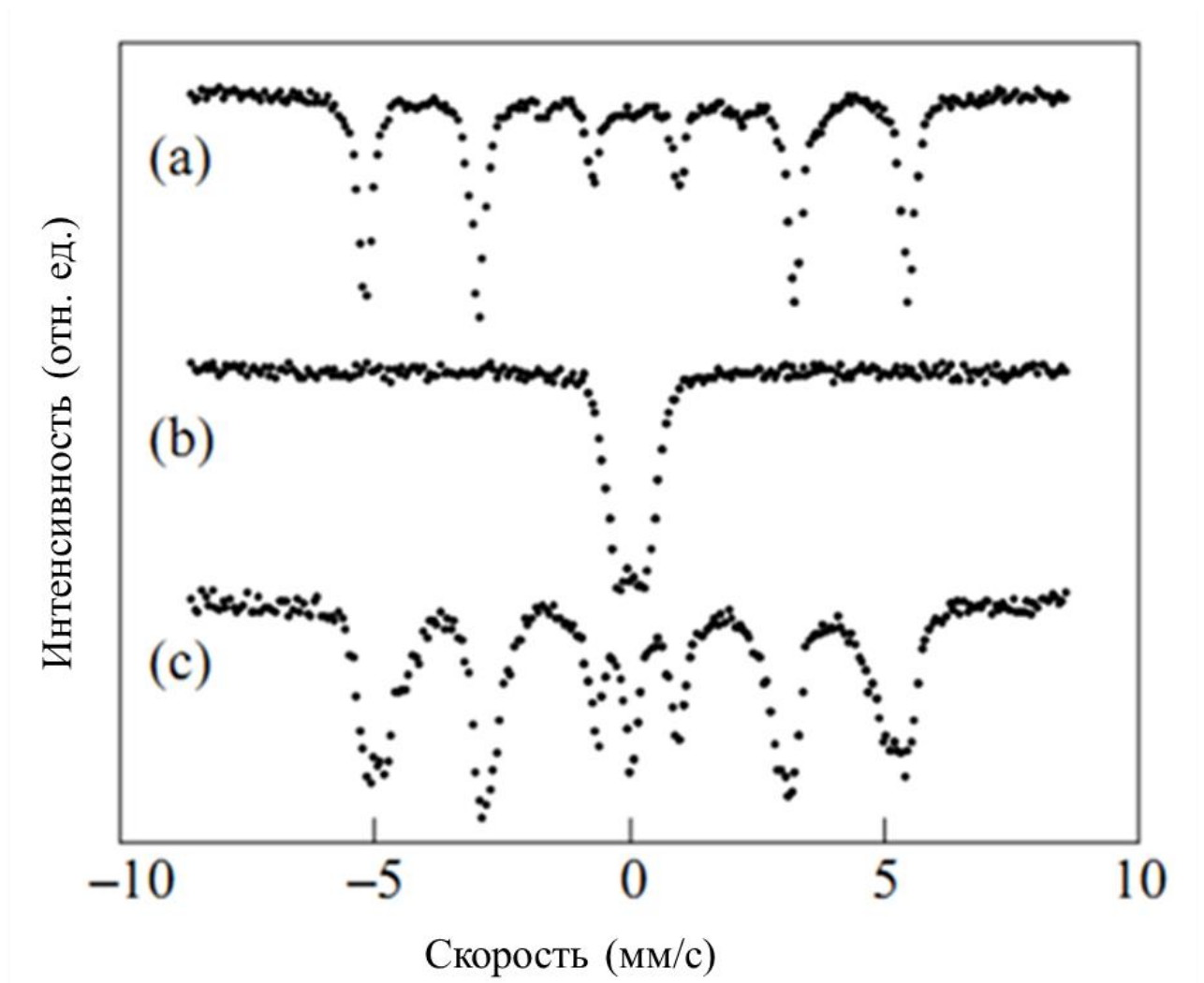


Рис. 22. ^{57}Fe мессбауэровские спектры эпитаксиальной Fe(001)/Mn пленочной системы после различных температур отжига: (a) 20 °C; (b) 600 °C; (c) 800 °C.

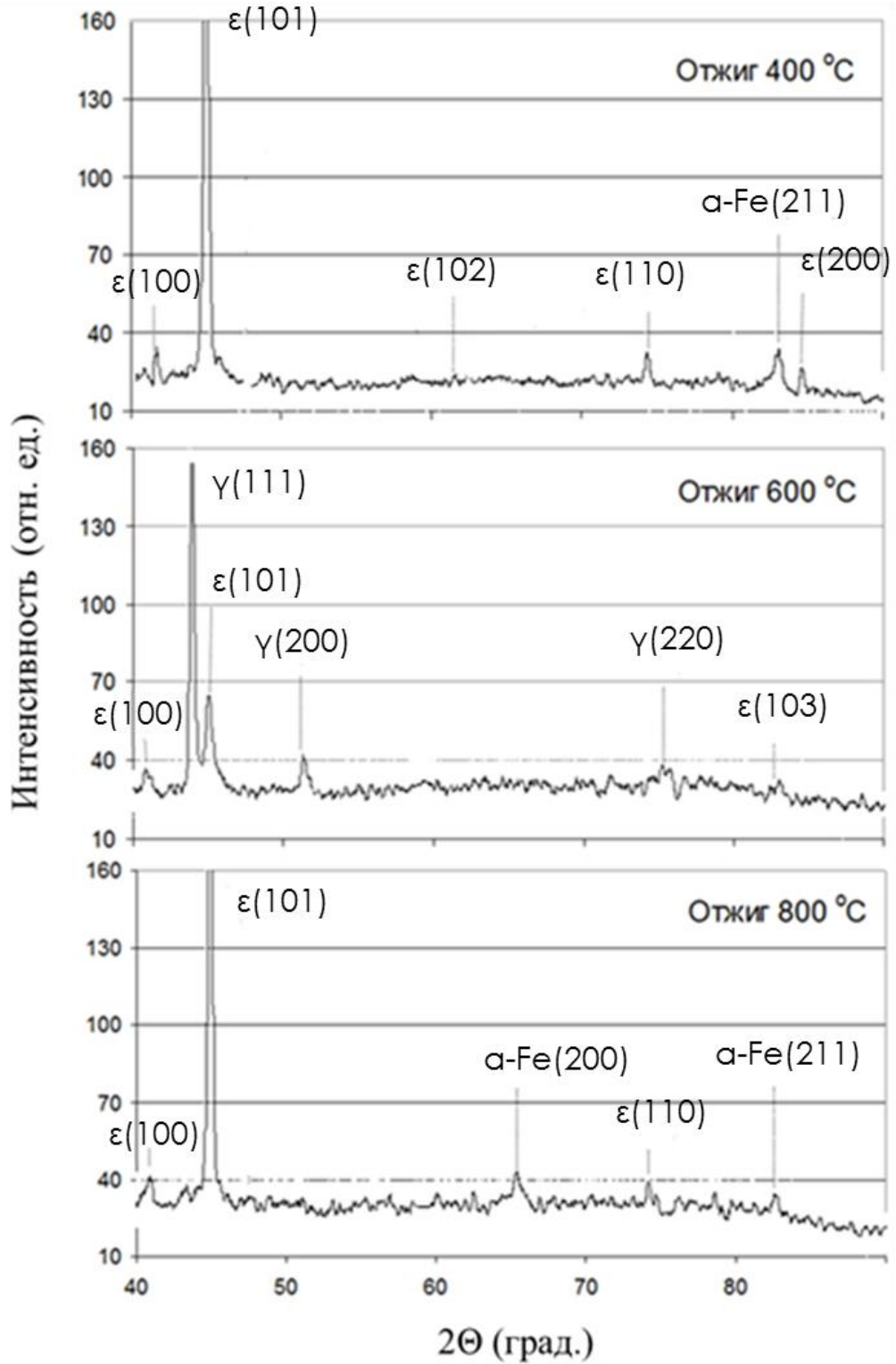


Рис.23. Рентгеновские спектры для пленочной системы Fe/Mn на стекле, подвергнутой отжигу при $T=400, 600$ и 800 °C.

Надо отметить, что как раз при этой температуре образец становится фактически гомогенным и состоит из одной парамагнитной фазы, что и послужило

причиной почти полного исчезновения M_S на участке II. И, наконец, при $T=800$ °С (участок III) (рис. 19) парамагнитная γ -фаза претерпевает распад с появлением ферромагнитной фазы α -Fe с ОЦК-решеткой и парамагнитной ε -фазы, и в мессбауэровском спектре вновь появляется секстет, (рис. 22с), т.е. система практически возвращается в состояние II, при этом имеет место обратный переход $\gamma \leftrightarrow \varepsilon$. Наличие достаточно большой фракции ферромагнитного α -Fe приводит к появлению ферромагнитного состояния в исследуемых пленках (участок III) (рис. 19).

Таблица 4.

Мессбауэровские параметры пленок после различных температур отжига.

	IS, мм/с ±0,005	H, кЭ ±3	QS, мм/с ±0,01	W, мм/с ±0,02	A, % ±3
20 °С	0,008	331	0	0,30	95
	0,129	212	0,01	0,18	5
600 °С	-0,089	0	0,61	0,42	77
	-0,082	0	0	0,40	23
800 °С	0,015	336	0	0,24	10
	0,010	325	0	0,29	23
	0	309	0	0,40	29
	-0,015	299	-0,06	0,19	6
	-0,020	281	0,04	0,64	24
	-0,090	0	0	0,28	8

Примечание: IS – изомерный химический сдвиг относительно α -Fe, H – сверхтонкое поле, QS – квадрупольное расщепление, W – ширина линий, A – заселенность неэквивалентных позиций.

Мессбауэровский спектр исходного образца Fe(001)/Mn (рис. 22а) имеет отношение площадей линий секстета 3:4:1 и параметры сверхтонкой структуры

(таблица 4), характерные для слоя α -Fe с намагниченностью, лежащей в плоскости пленки. Примесная дополнительная фаза в 5 % с полем 212 кЭ, вероятно, связана с межслойным железом. Исходные Mn/Fe(001) образцы имели также двухосную анизотропию с константой, равной первой константе магнитокристаллографической анизотропии K_I массивного железа. Анализ расположения легких осей показывает, что нижний Fe(001) слой растет на MgO(001) в соответствии с ориентационным соотношением Fe(001)[110]||MgO(001)[100]. Структурные особенности и магнитные характеристики слоя Fe(001), осажденного на MgO(001), более подробно описаны в [81].

Основываясь на вышеизложенных результатах, можно записать фазовую последовательность твердофазного синтеза тонкопленочной системы Fe/Mn:



Учитывая, что эпитаксиальный Fe(001) слой исходного образца полностью реагирует с поликристаллической Mn пленкой при 600 °C и снова возникает при более высоких температурах отжига, предполагается, что Fe(001) решетка лишь незначительно модифицируется во время отжигов. Это допускает следующий сценарий развития структурных фазовых превращений в образцах Fe(001)/Mn. До температуры инициирования $T_o \sim 220$ °C Fe/Mn интерфейс остается острым. С увеличением температуры отжига выше 220 °C вплоть до $T \sim 600$ °C атомы Mn вдоль нормали пленки мигрируют в эпитаксиальный Fe(001) слой, частично замещая атомы железа. Образовавшаяся тетрагональная ГЦК решетка с параметрами $a=[110]a_{Fe}=0.403$ нм и $c=[100]a_{Fe}=0.286$ нм после деформации Бейна превращается в решетку γ -аустенита с параметром 0.354 нм. С уменьшением температуры ниже 220 °C γ -аустенит испытывает мартенситный переход в ε -фазу. Такой сценарий синтеза ε -фазы обеспечивает ее эпитаксиальный $\varepsilon(100)$ ||MgO(001) рост. При температуре выше температуры обратного мартенситного перехода $A_s \sim 220$ °C γ -фаза по мартенситному механизму возникает из ε -мартенсита. С дальнейшим увеличением температуры отжига выше 600 °C

начинается десорбция атомов Mn из пленки. Результатом этого является разрыв химических связей атомов Mn с атомами Fe и их миграция из решетки γ -фазы. Это вызывает неустойчивость γ -фазы и ее обратный переход в стабильную α -Fe фазу с сохранением первоначальных $\text{Fe}(001)[110]||\text{MgO}(001)[100]$ ориентационных соотношений. Аналогичные фазовые превращения обнаружены в эпитаксиальных Mn/Si(111) пленках с увеличением температуры отжига. Перемешивание Mn с Si начинается при ~ 100 °C и при температуре ~ 400 °C заканчивается формированием MnSi(111) фазы твердофазным синтезом. Дальнейший нагрев выше 600 °C приводит к полной десорбции Mn из MnSi(111) пленки [82].

Многочисленные исследования показали, что уникальной особенностью твердофазного синтеза в тонких пленках является формирование с увеличением температуры отжига на интерфейсе пленочных реагентов при некоторой температуре (температуре инициирования T_o) только одной единственной фазы (первой фазы) из множества фаз, присутствующих на диаграмме фазового равновесия [83]. В работах [84-87] было показано, что первая фаза образуется при минимальной температуре T_k структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе, и температура инициирования T_o первой фазы совпадает с температурой T_k . Это правило первой фазы выполняется для многих диффузионных структурных превращений. Мартенситные превращения относятся к бездиффузионным превращениям. Однако низкотемпературные твердофазные реакции в Ni/Ti, Au/Cd, Al/Ni в двухслойных пленках стартуют при температурах обратного мартенситного перехода A_s : в NiTi ($A_s \sim 100$ °C) [85, 86], AuCd [88] ($A_s = 67$ °C), AlNi [87] ($A_s \sim 220$ °C) фазах ($T_o = A_s$), соответственно. Во всех перечисленных системах первой фазой образуется B2 аустенитная фаза, которая ниже температуры A_s переходит в мартенситные фазы. В зависимости от условий охлаждения продукты реакции могут содержать как аустенитную, так и мартенситные фазы. Фазовая Fe/Mn диаграмма не имеет кроме $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ мартенситного перехода других твердофазных превращений. На основании вышеприведенного правила первой фазы атомное перемешивание на Mn/Fe интерфейсе должно

стартовать при температуре A_s обратного мартенситного перехода, и продукты реакции должны содержать ϵ -мартенситную и γ -аустенитную фазы.

3.3. Твердофазные реакции в Fe/Mn пленках и мартенситные $\epsilon \leftrightarrow \gamma$ превращения в $Fe_{1-x}Mn_x$ сплавах

На рис. 24 приведены зависимости $R(T)$ электрического сопротивления Mn/Fe(001) образцов после двух последовательных циклов нагрева до температуры 600 °C. В первом цикле резкое увеличение сопротивления при температуре $T_o \sim 220$ °C связано с синтезом γ -фазы, которая имеет большее удельное сопротивление, чем исходная Fe/Mn пленка (рис. 24а).

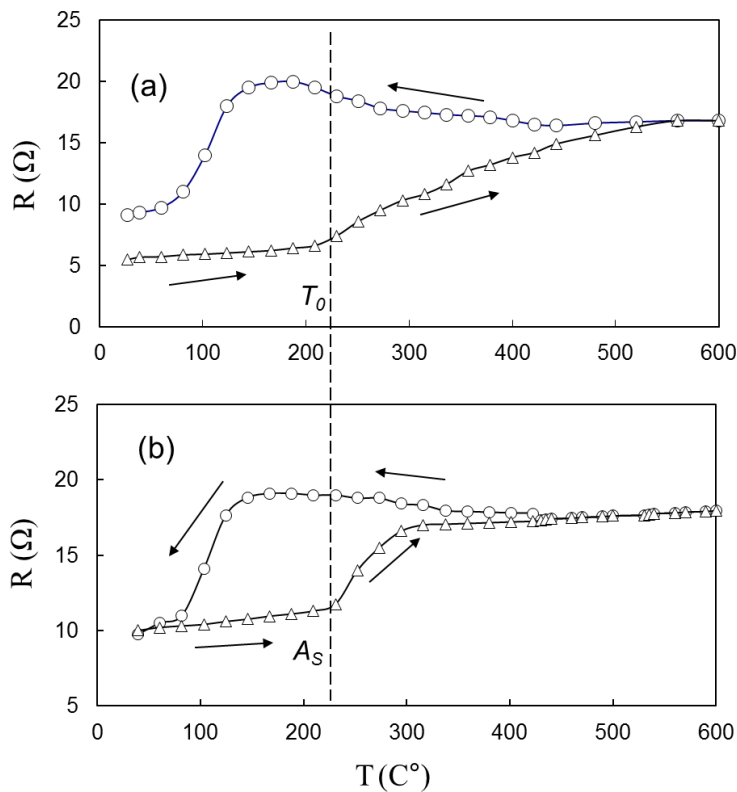


Рис. 24. Зависимость $R(T)$ электрического сопротивления Fe/Mn пленочного образца от температуры отжига T для двух последовательных циклов нагрева до 600 $^{\circ}C$. (а) температура инициирования твердофазной реакции $T_o \sim 220$ $^{\circ}C$ между слоями Mn и Fe. (б) температура обратного мартенситного перехода A_s , совпадающей с температурой T_o ($T_o = A_s \sim 220$ $^{\circ}C$).

Вторичный нагрев образца вызывает резкое увеличение электрического сопротивления также при температуре ~ 220 °С (рис. 24b). Однако в этом случае температура ~ 220 °С связана с $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ мартенситным переходом и является температурой A_s обратного мартенситного перехода. Экспериментальные значения температуры инициирования синтеза T_o и температуры обратного мартенситного перехода A_s совпадают ($T_o = A_s \sim 220$ °С). Этот результат и образование мартенситной ε -фазы в прореагировавших образцах ясно показывают, что фазообразование в пленочных Fe/Mn структурах соответствует правилу первой фазы. На основании этого мы предполагаем, что фазовая MnFe диаграмма в области большого содержания железа содержит твердофазное превращение с температурой ~ 220 °С. Этот вывод хорошо согласуется с новыми результатами термодинамических вычислений, анализ которых предполагает существование твердофазного превращения с температурой ~ 200 °С в FeMn диаграмме фазового равновесия [89].

3.4. Выводы к главе III

1. Синтезированы с использованием твердофазных реакций пленочные образцы FeMn состава 25 ат. % Mn на подложках из MgO и кварцевого стекла.
2. Установлена фазовая последовательность и температуры инициирования образующихся фаз:

$$\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Mn} \rightarrow$$

$$(400 \text{ }^\circ\text{C}) \varepsilon\text{-FeMn} + \alpha\text{-Fe} \rightarrow (600 \text{ }^\circ\text{C}) \gamma\text{-FeMn} + \varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (800 \text{ }^\circ\text{C}) \alpha\text{-Fe} + \varepsilon\text{-FeMn}.$$
3. Установлена зависимость магнитных свойств образцов от температуры.
4. Определена температура инициирования твердофазной реакции $T_o = 220$ °С.
5. Установлено наличие мартенситных переходов: $\varepsilon \leftrightarrow \gamma$ –превращений.
6. Установлено, что температура A_s обратного мартенситного перехода совпадает с температурой инициирования T_o ($T_o = A_s \sim 220$ °С).

7. Изученные твердофазные реакции в тонких пленках MnFe позволяет предположить, что твердофазный синтез ϵ -фазы обусловлен $\epsilon \rightarrow \gamma$ мартенситным переходом в MnFe системе.

Глава IV: Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств в пленочных системах Mn/Ge атомного состава 20Mn/80Ge при вакуумном отжиге

4.1. Технология изготовления образцов Mn/Ge

Исходные двухслойные Mn/Ge пленочные структуры получены последовательным термическим осаждением слоев Mn и Ge на стеклянные подложки в вакууме 10^{-6} Торр. Подложки обезгаживались при 350 °С с последующим нанесением Mn слоев при температуре 200 °С. Верхние слои Ge осаждались при комнатной температуре, чтобы избежать реакции между Ge и Mn во время осаждения. В экспериментах использовались образцы с 80Mn/20Ge, 60Mn/40Ge, 20Mn/80Ge атомным отношением и общей толщиной 300 нм. Исходные образцы в вакууме 10^{-6} Торр подвергались термическому отжигу в температурном интервале от 50 °С до 500 °С с шагом 50 °С и выдержкой при каждой температуре 30 минут. Намагниченность насыщения M_S измерялась на SQUID-магнетометре MPMS-XL фирмы Quantum Design в магнитном поле до 50 кЭ. Идентификация образующихся фаз была проведена на дифрактометре ДРОН-4-07 (CuK α -излучение). Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измерялись с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS (Germany) с использованием для возбуждения спектров излучения Mg K (1253.6 эВ) рентгеновской трубки. Относительные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам, записанным при энергии пропускания 20 эВ полусферического энергоанализатора PNOIBOS 150 MCD9 с использованием эмпирических коэффициентов чувствительности. Узкие сканы регистрировали при энергии пропускания анализатора 8 эВ. Спектры разлагали, используя гауссовско-лоренцевскую форму линий, после вычитания нелинейного фона по Ширли. Травление поверхности

ионами аргона выполняли с помощью сканирующей пушки PU-IQE 12/38 (SPECS) при ускоряющем напряжении 5 кВ и ионном токе 15 мкА, что соответствует скорости распыления поверхностного слоя порядка 1-1.5 нм/мин. Рентгенофлуоресцентный анализ был использован для определения толщин Ge и Mn слоев. Измерения электрического сопротивления проводили стандартным четырехконтактным методом. Все измерения проводились при комнатной температуре.

4.2. Фазовая последовательность в 20Mn/80Ge пленках. Структурные и магнитные свойства продуктов реакции

Исходные 20Mn/80Ge образцы с увеличением температуры отжига до 120 °C оставались немагнитными (рис. 25.). После отжига при 120 °C магнитные измерения показывали присутствие в образцах незначительной намагниченности, которая после отжига при 250 °C сильно возрастала. 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 инициирования $T_o^1 \sim 120$ °C. Уменьшение намагниченности при отжигах выше 300 °C и ее полное исчезновение выше 400 °C связаны с формированием неферромагнитной фазы, имеющей температуру инициирования $T_o^2 \sim 300$ °C. Эти результаты согласуются с рентгеновскими данными, показывающими последовательное формирование ферромагнитной Mn_5Ge_3 фазы и немагнитной $Mn_{11}Ge_8$ фазы при температурах $T_o^1 \sim 120$ °C и $T_o^2 \sim 300$ °C, соответственно. На рис. 25b приведена зависимость электрического сопротивления образцов от температуры отжига $R(T)$. С увеличением температуры сопротивление 20Mn/80Ge пленок незначительно увеличивается и начинает резко уменьшаться выше температуры 120 °C. Это указывает на то, что на Mn/Ge 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 $R(T)$ изменяется при 300 °C. Происходит значительный рост сопротивления. Это

связано с синтезом $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$. 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 $\sim 120^\circ\text{C}$ и $\sim 300^\circ\text{C}$, соответственно.

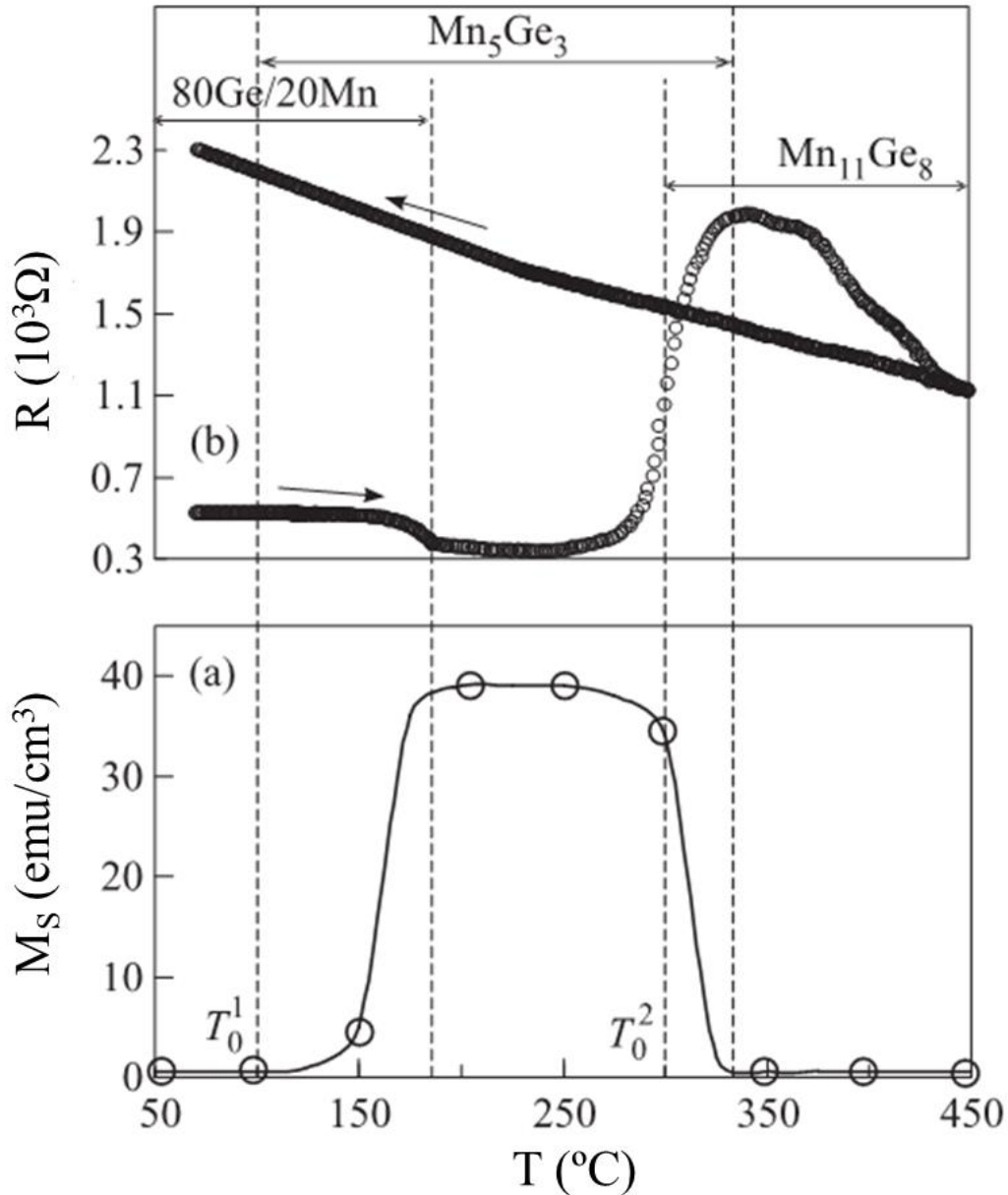


Рис. 25. Зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$ (a) и электрического сопротивления $R(T)$ (b) двухслойной 20Mn/80Ge пленочной системы от температуры отжига. Вертикальные штриховые линии отмечают начало и окончание синтеза Mn_5Ge_3 и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ фаз. Сверху указаны температурные границы существования 20Mn/80Ge пленочной системы, Mn_8Ge_3 и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ фаз.

Дифрактограммы исходных 20Mn/80Ge пленок (рис. 26а) содержали слабые отражения от α -Mn и Ge. После отжига при 150 °С отражения от Mn исчезали и появлялись рефлексы ферромагнитной Mn_5Ge_3 фазы (рис. 26б), которая становилась основной фазой после отжига при 250 °С. При увеличении температуры отжига выше 250 °С отражения от Mn_5Ge_3 фазы исчезали и возникали новые пики от $Mn_{11}Ge_8$, которые становились доминирующими после отжига при 400 °С (рис. 26с). Дополнительные слабые рефлексы, которые отнесены к GeO_2 , MnO и MnO_2 фазам, также присутствовали на дифракционных картинах после отжигов при 400 °С.

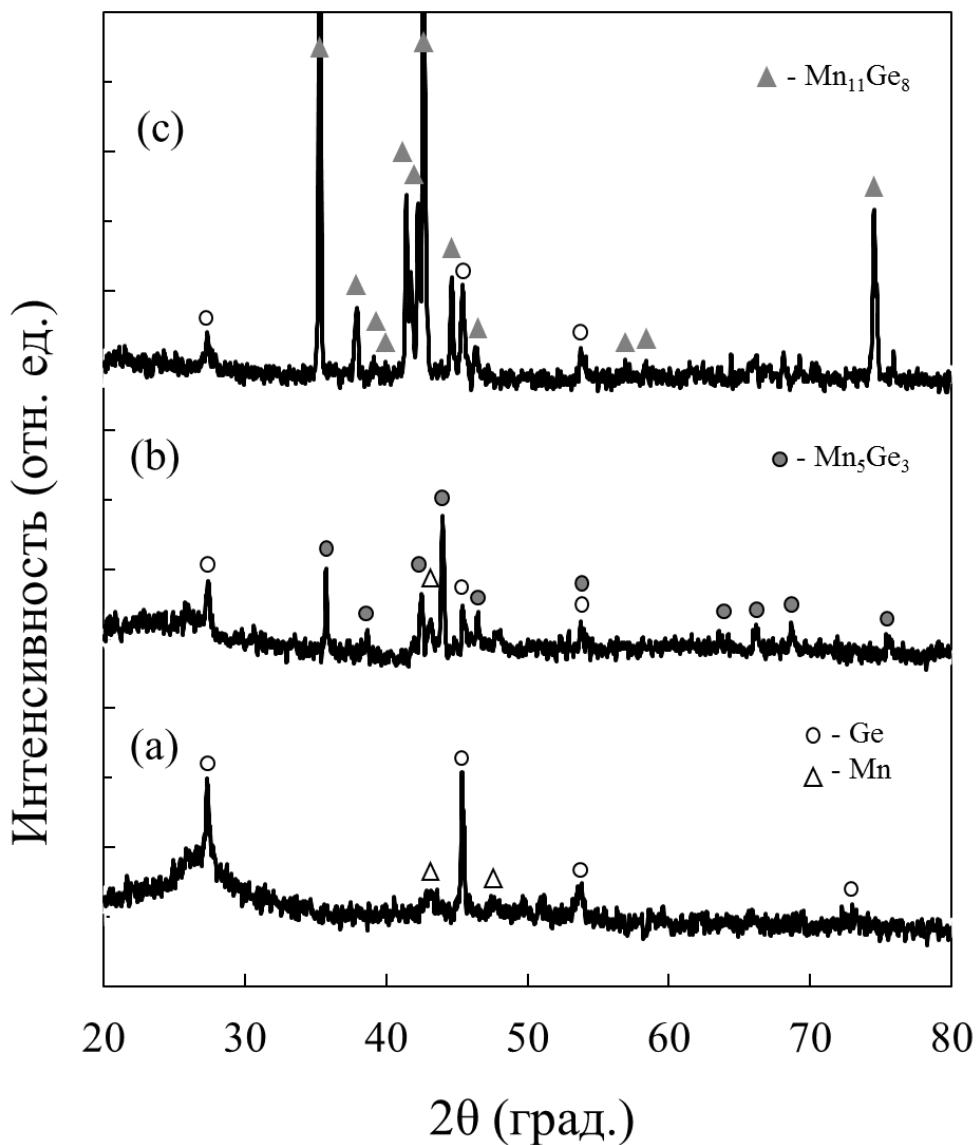


Рис. 26. Дифрактограммы 80Ge/20Mn пленочной системы: исходный образец (а) и образец после отжигов при 250 °С (б) и 400 °С (с)

Приведенные результаты демонстрируют формирование фазовой последовательности $20\text{Mn}/80\text{Ge}$ — Mn_5Ge_3 — $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ при нагреве до $450\text{ }^\circ\text{C}$ и существование двух критических температур: $T_o^1 \sim 120\text{ }^\circ\text{C}$, $T_o^2 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$.

Температурные зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$, представленные на рис. 27, полностью подтверждают последовательное формирование Mn_5Ge_3 и $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фаз в $80\text{Ge}/20\text{Mn}$ пленках после отжига при 250 и $400\text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. Форма зависимости $M_S(T)$ после отжига при $250\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 27а) показывает присутствие в образце только одной магнитной фазы с температурой Кюри $T_C \sim 300\text{ K}$, которой обладает Mn_5Ge_3 фаза [90, 91]. Отличительной особенностью $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фазы является присутствие ферромагнитного порядка в температурном диапазоне $150 - 275\text{ K}$ [92]. На рис. 27б приведена температурная зависимость намагниченности насыщения $M_S(T)$ после отжига при $450\text{ }^\circ\text{C}$. Ее ход характерен для $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ фазы как в массивных [92], так и в пленочных [93] образцах.

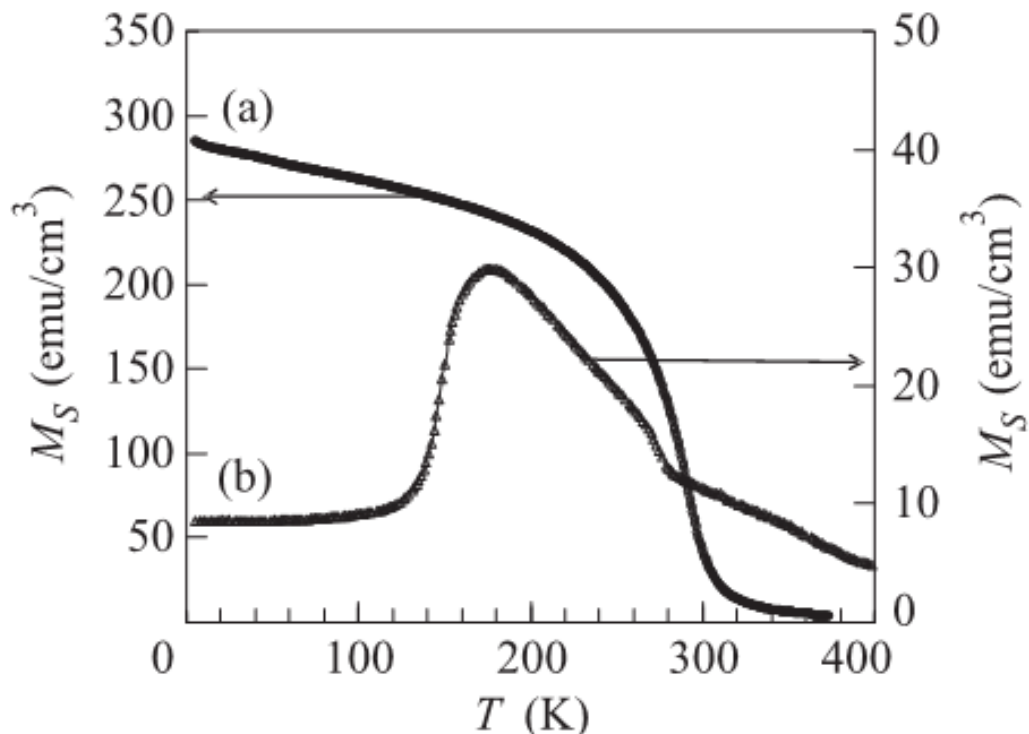


Рис. 27. Температурные зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$, измеренные в магнитном поле 5 кЭ для $80\text{Ge}/20\text{Mn}$ пленочной системы после отжигов при $250\text{ }^\circ\text{C}$ (а) и $400\text{ }^\circ\text{C}$ (б).

В работах [84, 94-96] было показано, что многие низкотемпературные реакции в двухслойных пленках стартуют при минимальной температуре T_k структурного твердофазного превращения в данной бинарной системе ($T_o=T_k$). В частности, равенство $T_o=T_k$ выполняется для эвтектических превращений [94], при фазовом переходе порядок/беспорядок [95], для мартенситных превращений [97] и для эвтектоидного распада [84]. На основании вышесказанного мы предполагаем существование двух низкотемпературных твердофазных превращений в богатой Ge области MnGe-системы. Первое превращение стартует при температуре ~ 120 °C. Оно связано с превращением в Mn_5Ge_3 фазе. Второе существует выше 300 °C и связано с превращением в $Mn_{11}Ge_8$ сплаве.

Известно, что с увеличением температуры отжига большинство разбавленных магнитных полупроводников подвержено спинодальному распаду, которым можно объяснить появление ферромагнитного порядка при комнатной температуре. Для MnGe системы после отжига выше 120 °C преципитаты Mn_5Ge_3 преобладают в $Mn_{1-x}Ge_x$ пленках с большим содержанием Ge ($x>0.95$) [90]. Исследования структурных и магнитных свойств $Mn_{1-x}Ge_x$ 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 [91]. Экспериментальное совпадение температур инициирования Mn_5Ge_3 фазы предполагает общие химические механизмы во время твердофазных реакций и фазового расслоения в GeMn пленках. Выше 120 °C сильные химические взаимодействия между Mn и Ge приводят к формированию первой Mn_5Ge_3 -фазы вне зависимости от того, находятся ли атомы Mn и Ge в твердом растворе или в двухслойных пленочных системах. Второе превращение, которое происходит выше температуры 300°C, связано с превращением в $Mn_{11}Ge_8$ сплаве. Литературный обзор показывает, что MnGe фаза в $Mn_{1-x}Ge_x$ образцах растет при более высокой температуре (>300 °C), чем Mn_5Ge_3 -фаза [98]. Близкие температуры инициирования $Mn_{11}Ge_8$ фазы в 20Mn/80Ge пленках и $Mn_{11}Ge_8$ твердых растворах предполагают общие химические

механизмы и сценарии ее формирования. Поскольку 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 $Mn_5Ge_3+Ge-Mn_{11}Ge_8$. В 20Mn/80Ge 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 кластерами Mn_5Ge_3 и атомами Ge, находящимися в твердом растворе. Это согласуется с исследованиями [99], 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 [97], Mn и Ga [100].

4.3. Выводы к главе IV

1. Синтезированы с использованием твердофазных реакций пленочные образцы MnGe состава 20 ат. % Mn на подложках кремниевого стекла.
2. Установлена фазовая последовательность:



3. Определены критические температуры, магнитные свойства обнаруженных фаз:

Фаза	T_o (°C)	T_m (°C)	T_C (K)	M_S (emu/cm ³)
Mn_5Ge_3	120	300	300	~40
$Mn_{11}Ge_8$	300	>450	<275	~0

где T_o - температура инициирования, T_C - температура Кюри, M_S - намагниченность насыщения, T_m - температура начала распада фазы/ максимум фазы.

4. Определена температура инициирования твердофазной реакции между слоями германия и марганца $T_o = 120$ °C.
5. Предварительно установлено образование первой фазы (Mn_5Ge_3).

Глава V. Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств в пленочных системах Mn/Ge атомного состава 40Mn/60Ge при вакуумном отжиге

5.1. Фазовые превращения в 60Mn/40Ge пленках. Влияние углерода и кислорода на магнитные свойства. Фаза Новотного

На рис. 28 приведена зависимость намагниченности 60Mn/40Ge пленок от температуры отжига. Исходные 60Mn/40Ge образцы с увеличением температуры отжига до 120 °С оставались немагнитными. После отжига при 120°С магнитные измерения показывали присутствие в образцах незначительной намагниченности, которая после отжига при 250 °С сильно возростала и оставалась постоянной до 400 °С. Появление намагниченности при 120 °С и ее сильный рост при 250 °С

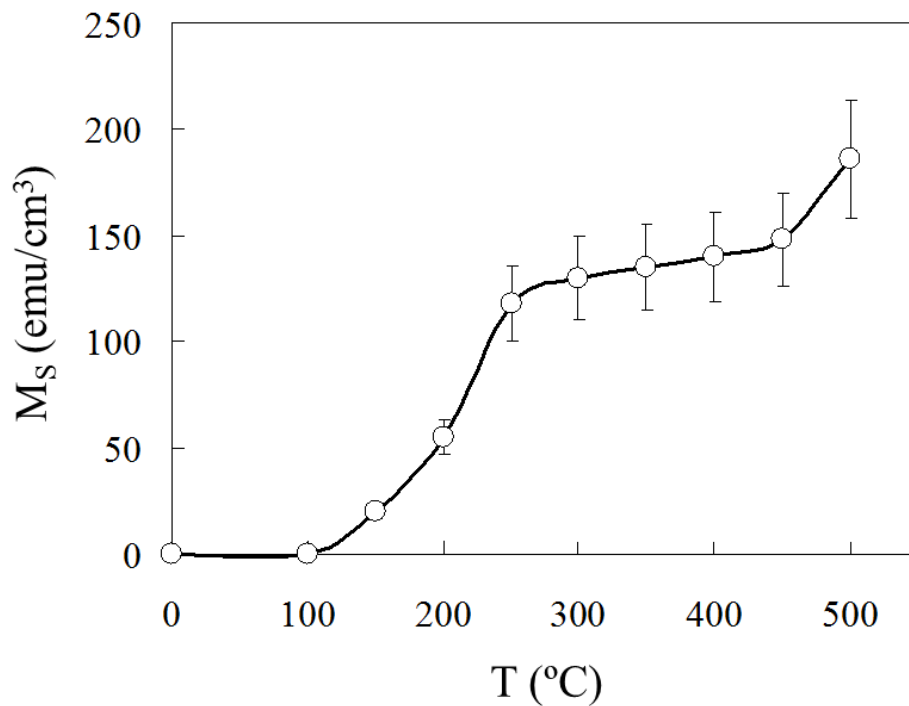


Рис. 28. Зависимости намагниченности насыщения M_S двухслойной 40Ge/60Mn пленочной системы от температуры отжига.

указывает на перемешивание Ge и Mn слоев и твердофазный синтез ферромагнитной фазы с температурой инициирования $T_o^1 \sim 120$ °С. Дальнейший отжиг выше 400 °С приводит к увеличению намагниченности, которая возрастала при 500 °С. Анализ зависимости намагниченности 60Mn/40Ge пленок от температуры отжига указывает на существование двух критических температур $T_o^1 \sim 120$ °С и $T_o^2 \sim 400$ °С, выше которых образуются две ферромагнитные фазы. Намагниченности этих фаз имели максимальное значение при температурах ~ 250 и 500 °С, соответственно (рис. 28).

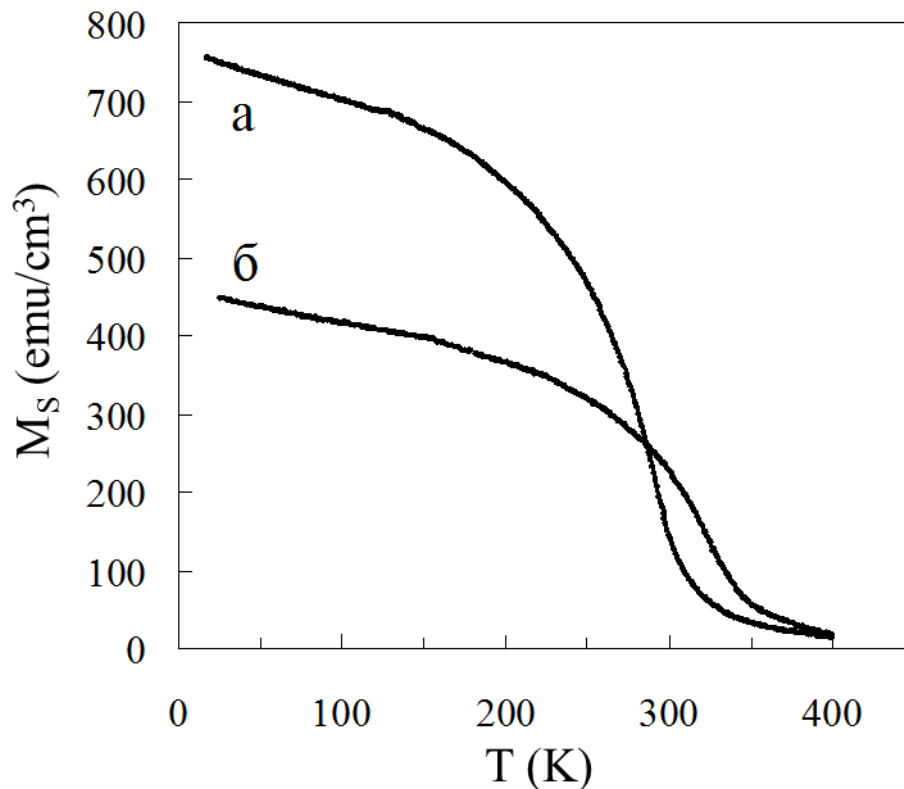


Рис. 29. Температурные зависимости намагниченности насыщения M_S , измеренные в магнитном поле 5 кЭ для 60Mn/40Ge пленочной системы: после отжигов при 250 °С (а) и 500 °С (б).

Температурные зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$ (рис.29) показывают, что первая фаза, формирующаяся при $T_o^1 \sim 120$ °С, имеет температуру Кюри $T^1_C \sim 300$ К (рис. 29а), которая является характерной для Mn_5Ge_3 фазы [101-

103]. Вторая фаза имеет температуру инициирования $T_o^2 \sim 400$ °С, температуру Кюри $T^2_C \sim 350$ К (рис. 29б) и намагниченность более чем в ~ 1.5 раза выше, чем намагниченность Mn_5Ge_3 фазы.

Дифрактограммы исходных 60Mn/40Ge пленок (рис. 30а) содержали слабые отражения от α -Mn и Ge. После отжига при 150 °С отражения от Mn исчезали, и появлялись рефлексы ферромагнитной Mn_5Ge_3 фазы, которая становилась основной фазой после отжига при 250 °С (рис. 30б). При увеличении температуры отжига от 250 °С до 500 °С отражения от Mn_5Ge_3 фазы не исчезали и новые фазы не образовывались (рис. 30в). Дополнительные слабые рефлексы, присутствующие на дифракционных картинах после отжигов выше 400 °С, могут быть отнесены к GeO_2 , MnO и MnO_2 фазам.

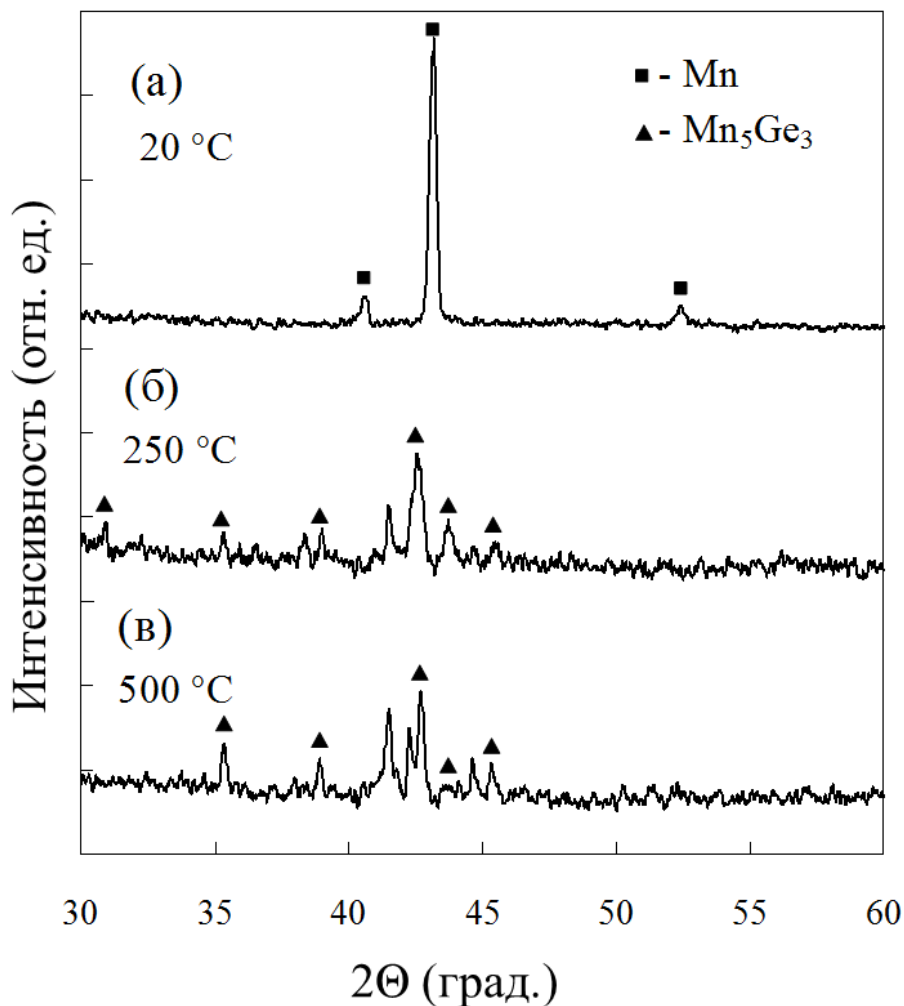


Рис. 30. Дифрактограммы 40Ge/60Mn пленочной системы: исходный образец (а), после отжигов при 250 °С (б) и 500 °С (в).

Поскольку вторая фаза с температурой инициирования $T_o^2 \sim 400$ °С имеет отражения от Mn_5Ge_3 фазы и завышенные значения намагниченности насыщения и температуры Кюри, то разумно предположить, что остаточные газы играют важную роль в увеличении намагниченности и температуры Кюри Mn_5Ge_3 пленок. Известно, что Mn_5Ge_3 относится к фазам Новотного [104], в которых примесные атомы, такие как С, N, О внедряются в междоузлия Mn_5Ge_3 без значительного изменения параметров решетки. Во многих работах увеличение намагниченности насыщения и температуры Кюри связывают с присутствием в соединении углерода. Так, при концентрации углерода $x \sim 0.6-0.7$ в $Mn_5Ge_3C_x$ пленках температура Кюри достигает значения $T_C \sim 360 - 450$ К [105-108]. Допирование примесями азота и кислорода аморфных $Ge_{1-x}Mn_x$ пленок также изменяет их магнитные и электрические свойства [106]. Большое увеличение намагниченности насыщения и появление петли гистерезиса наблюдается в $Ge_{1-x}Mn_x$ пленках после отжига на воздухе. Первопринципные расчеты показывают, что кислород оказывает сильное влияние на электронные и магнитные свойства Ge, допированного Mn. При низком содержании кислорода Mn в Ge матрице формирует стабильные Mn-О кластерные комплексы, которые сохраняют магнитный момент Mn и не влияют на его магнитные и электрические свойства [109]. Присутствие кислорода с образованием Mn-О структур объясняет экспериментально наблюдаемый ферромагнетизм в $Ge_{0.99}Mn_{0.01}$ нанопроволоках [110].

Состав поверхности пленок после отжига и распределение элементов по толщине пленки исследовались с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров. Результаты профильного анализа и спектры Mn 2p образца 60Mn/40Ge после отжигов при 250 °С и 500 °С представлены на рис. 31. Спектры исходного образца (на рисунке не показаны) характерны для германия с поверхностным слоем оксида и углеводородными загрязнениями. Отжиг при 250 °С приводит к появлению марганца, который на поверхности связан с кислородом. После удаления ионным травлением окисленного поверхностного слоя (порядка 20 нм) кислород и углерод практически отсутствуют.

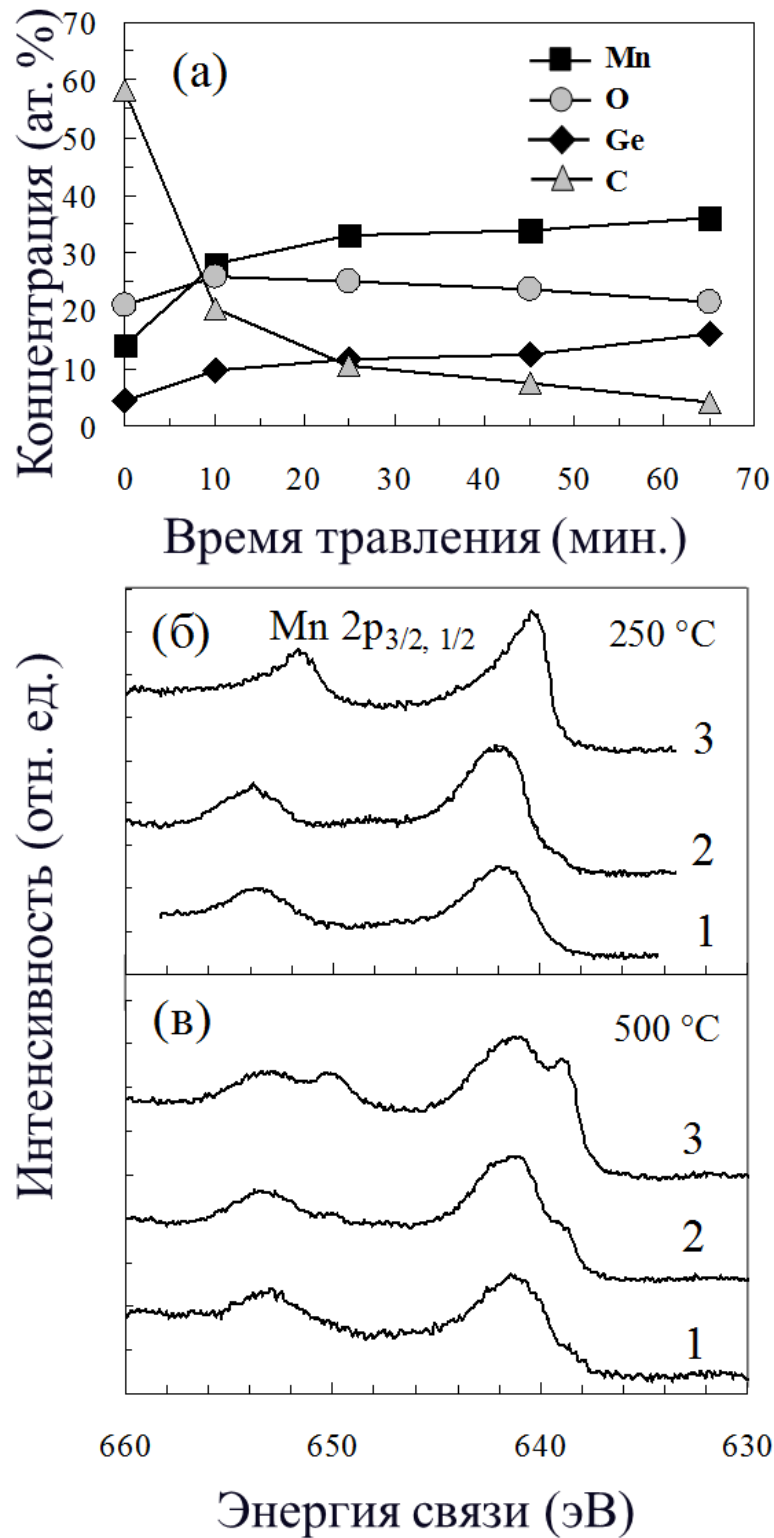


Рис. 31. Профили распределения элементов по глубине после отжига пленки 60Mn/40Ge при температуре 500 °C (а). Фотоэлектронные спектры Mn 2p после отжига при 250 °C (б): до (1), после Ar⁺ травления в течение 10 минут (2) и 46 минут (3), и после отжига при 500 °C (в): до (1), после Ar⁺ травления в течение 25 минут (2) и 65 минут (3).

После отжига при 500 °С кислород и углерод присутствуют в образцах даже после ионного травления на глубину более 50 нм. Спектр Mn 2p имеет сложную структуру, в которую дают вклад, как минимум, две химические формы. Компоненты с высокой энергией связи (выше 641 эВ) отвечают Mn, связанному с кислородом в оксиде, близком к MnO (рис. 31в) [110, 111].

Интенсивность компоненты с энергией связи Mn 2p_{3/2} в области 639 эВ, которая в основном связана с германидом марганца, увеличивалась в ходе ионного травления до 40 отн. % (рис. 31в). При увеличении длительности ионного травления отношение соответствующих линий Ge/Mn приближается к 0.6, что согласуется с образованием фазы Mn₅Ge₃. Высокие концентрации примесей С и О после отжига при 500 °С допускают их частичное внедрение в Mn₅Ge₃ решетку с формированием Mn₅Ge₃C_xO_y фазы Новотного, в которой происходит химическое связывание атомов углерода и кислорода с атомами Mn. Образующиеся связи Mn-О и Mn-С не изменяют структурный тип и параметры Mn₅Ge₃ решетки, а лишь увеличивают намагниченность насыщения и температуру Кюри.

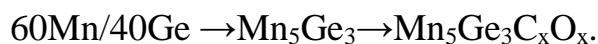
Все полученные результаты однозначно доказывают, что твердофазный синтез ферромагнитной Mn₅Ge₃ фазы в 60Mn/40Ge пленках стартует при температуре инициирования $T_o^I \sim 120$ °С. Ранее было показано, что первой фазой, формирующейся на Ge/Mn интерфейсе, является Mn₅Ge₃ фаза [112]. В поликристаллических 20Mn/80Ge нанопленках Mn₅Ge₃ фаза формируется при температуре $T_o \sim 120$ °С [113]. Эта температура в пределах экспериментальной точности совпадает с температурой спинодального распада в Ge_xMn_{1-x} разбавленных полупроводниках [90, 91, 114, 115]. Это предполагает общие химические механизмы при синтезе Mn₅Ge₃ фазы в Mn/Ge пленках и фазовом расслоении в Ge_xMn_{1-x} твердых растворах. Диффузия остается единственным объяснением атомного переноса в течение твердофазных реакций. Однако она не может объяснить атомный перенос реагирующих атомов через продукт реакции при низких температурах. Коэффициенты диффузии $D_{Ge \rightarrow Mn}$ атомов Ge в Mn и $D_{Mn \rightarrow Ge}$ Mn в Ge даже при высоких температурах неизвестны. Для большинства диффузионных пар первая фаза образуется при температурах 100 - 300 °С, при

которых диффузия крайне мала. Так, оценка коэффициента диффузии при комнатной температуре для системы Au/Cu дает величину $D_{\text{Au} \rightarrow \text{Cu}} \sim 10^{-36}$ см²/сек [116]. Взаимодействие Mn с Ge является типичной твердофазной реакцией, проходящей на толщину $d \sim 2 \cdot 10^{-5}$ см за время отжига $t = 1$ час. Используя формулу Эйнштейна, получим оценку коэффициента взаимной диффузии Mn с Ge $D_{\text{Mn} \leftrightarrow \text{Ge}} \sim d^2/t \sim 10^{-13}$ см²/сек. Крайне высокая оценка коэффициента диффузии $D_{\text{Mn} \leftrightarrow \text{Ge}}$ и пороговый характер реакции предполагают беспрецедентную точку зрения, в которой не диффузия, а химическое взаимодействие Ge с Mn, является движущей силой атомного переноса во время твердофазного синтеза Mn_5Ge_3 фазы. При повышении температуры отжига выше температуры инициирования $T_o \sim 120$ °C между атомами Ge и Mn возникает сильное химическое взаимодействие вне зависимости от того, находятся они в твердом $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ растворе или в Ge/Mn слоях. Под действием химических взаимодействий происходит разрыв старых химических связей, взаимная миграция атомов Ge и Mn друг к другу для формирования Mn_5Ge_3 фазы. Важно заметить, что при образовании Mn_5Ge_3 фазы во время спиnodального распада атомы мигрируют на расстояние нескольких нанометров, в то время как при твердофазном синтезе на толщину, сравнимую с Mn или Ge слоем, то есть более 200 нм.

На основании вышеизложенного можно предположить: чтобы избежать фазового расслоения, температура получения разбавленных $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x$ полупроводников не должна превышать $T_o \sim 120$ °C температуры инициирования Mn_5Ge_3 фазы.

5.2. Выводы к главе V

1. Синтезированы с использованием твердофазных реакций пленочные образцы MnGe состава 60 ат. % Mn на подложках кремниевого стекла.
2. Установлена фазовая последовательность:



3. Определены критические температуры, магнитные свойства обнаруженных фаз:

Фаза	T_o (°C)	T_m (°C)	T_C (K)	M_S (emu/cm ³)
Mn ₅ Ge ₃	120	400	300	~140
Mn ₅ Ge ₃ C _x O _x	400	>500	350	~200

где T_o - температура инициирования, T_C - температура Кюри, M_S - намагниченность насыщения, T_m - температура начала распада фазы/ максимум фазы.

4. Определена температура инициирования твердофазной реакции между слоями германия и марганца $T_o=120$ °C.
5. Подтверждено образование первой фазы (Mn₅Ge₃).
6. Установлено образование фазы Новотного Mn₅Ge₃C_xO_x при отжиге выше 400 °C.

Глава VI. Фазовые превращения, изменение структурных и магнитных свойств в пленочных системах Mn/Ge атомного состава 80Mn/20Ge при вакуумном отжиге

6.1. Особенности твердофазных реакций в 80Mn/20Ge пленках. Фазовая последовательность. Магнитные свойства фазы Новотного

Дифрактограммы исходных 80Mn/20Ge пленок содержали отражения от α -Mn (рис. 32a). Отсутствие отражений от Ge предполагает, что верхний слой Ge является мелкокристаллическим. После отжига при 150 °C отражения от Mn исчезали и появлялись рефлексы ферромагнитной Mn_5Ge_3 фазы, которая становилась основной фазой после отжига при 250 °C (рис. 32b). При увеличении температуры отжига выше 250 °C отражения от Mn_5Ge_3 фазы исчезали, и возникали новые пики, угловые позиции и интенсивности, которые сильно зависели от скорости нагрева, времени отжига и незначительных изменений состава. Большинство пиков соответствуют слабоферромагнитным κ - Mn_5Ge_2 [ICDD PDF35-1409] и ϵ - Mn_3Ge [ICDD PDF65-6715] фазам, которые становились доминирующими после отжига при 400 °C, и типичная картина показана на рисунке 32c. При температурах отжига выше 400 °C на некоторых дифрактограммах однозначно идентифицируются пики от ϵ_1 - Mn_3Ge [ICDD PDF65-6514] фазы, которая образуется в результате перехода $\epsilon \rightarrow \epsilon_1$ [117]. Неопознанные дифракционные пики могут принадлежать метастабильным Mn_xGe_{1-x} фазам с большим Mn содержанием или неустойчивым Mn_3Ge фазам [118, 119]. После отжига при 500 °C остаются пики от непрореагировавших κ - Mn_5Ge_2 , ϵ - Mn_3Ge и ϵ_1 - Mn_3Ge фаз, а также возникали слабые отражения от MnO и появлялись вновь пики Mn_5Ge_3 фазы. На некоторых образцах дифракционные картины содержали преимущественные отражения только от Mn_5Ge_3 фазы (рис. 32d).

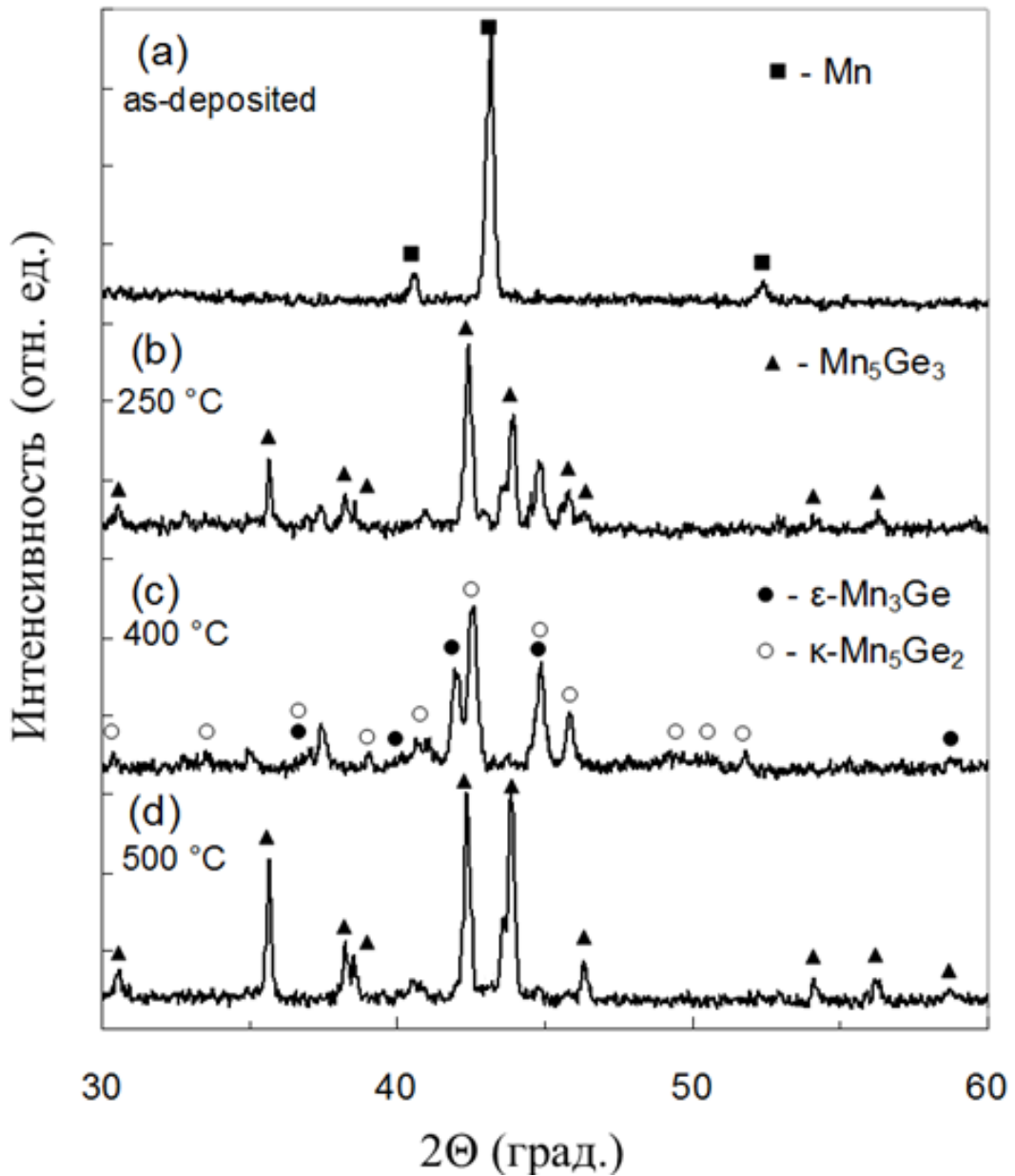


Рис. 32. Дифрактограммы 80Mn/20Ge пленочной системы: исходный образец (a), после отжига при 250 °C (b), 350 °C (c) и 500 °C (d).

На рис.33а приведена зависимость намагниченности в 80Mn/20Ge пленках от температуры отжига, указывающая на существование 250 °C, 350 °C, 500 °C температур, при которых намагниченность имеет экстремальные значения. Значения намагниченности имели большой экспериментальный разброс, который, вероятно, связан с формированием кроме стабильных фаз в Mn-богатых областях системы MnGe, метастабильных фаз Mn_xGe_{1-x} , их структурных модификаций и композиционных неоднородностей.

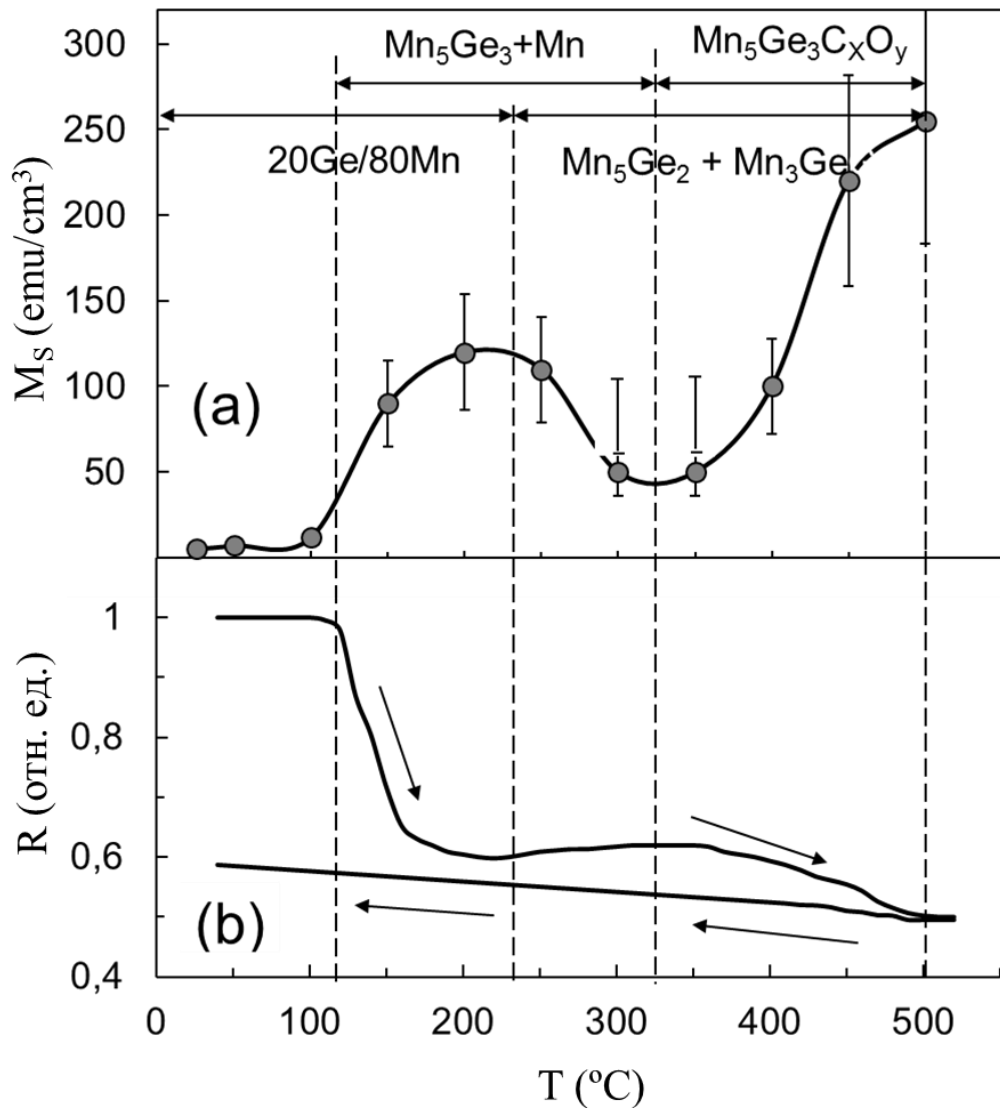


Рис.33 Зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$ (a) и электрического сопротивления $R(T)$ (b) двухслойной 80Mn/20Ge пленочной системы от температуры отжига. Вертикальные пунктирные линии показывают начало и окончание синтеза Mn_5Ge_3 и $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{O}_y$ фаз. Вверху приведены температурные границы существования 20Ge/80Mn пленочной системы, Mn_5Ge_3 и $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{O}_y$ фаз.

Исходные 80Mn/20Ge 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 возрастала. Появление намагниченности при 120 °C и ее сильный рост при 250 °C указывает на перемешивание Ge и Mn слоев и

твердофазный синтез ферромагнитной фазы с температурой инициирования $T_o^1 \sim 120$ °С. Уменьшение намагниченности при отжигах выше 300 °С и уменьшение намагниченности выше 400 °С связано с формированием слабомагнитных соединений, имеющих температуру инициирования $T_o^2 \sim 300$ °С. Неожиданно отжиг выше $T_o^3 \sim 400$ °С сильно увеличивает намагниченность насыщения M_S , которая при 500 °С принимала максимальное значение $M_S = 180 - 320$ emu/cm³ (рис.34с). Эволюция намагниченности насыщения от температуры отжига хорошо согласуется с формированием ферромагнитной Mn_5Ge_3 фазы с температурой инициирования $T_o^1 \sim 120$ °С и слабомагнитных κ - Mn_5Ge_2 , ϵ - Mn_3Ge выше температуры $T_o^2 \sim 300$ °С.

На рис.33b приведена зависимость электрического сопротивления образцов $R(T)$ от температуры отжига. С увеличением температуры сопротивление 20Ge/80Mn пленок незначительно увеличивалось и начинало резко уменьшаться при температуре выше ~ 120 °С. Это подтверждает, что на Ge/Mn интерфейсе нет изменений до ~ 120 °С. Начало сильного перемешивания слоев Ge и Mn и формирование Mn_5Ge_3 наблюдается выше 120 °С. С дальнейшим увеличением температуры сопротивление имеет минимум в районе 150 - 200 °С и слабо меняется в диапазоне 270 - 370 °С. Это связано с синтезом Mn_5Ge_2 и Mn_3Ge фаз, который заканчивается при 400 °С. Падение сопротивления выше 370 °С соответствует повторному формированию Mn_5Ge_3 фазы.

Температурные зависимости намагниченности насыщения $M_S(T)$ (рис. 34) полностью подтверждают последовательное формирование ферромагнитной Mn_5Ge_3 и слабомагнитных Mn_5Ge_2 и Mn_3Ge фаз в 20Ge/80Mn пленках после отжигов при 250 °С и 400 °С, соответственно. Форма зависимости $M_S(T)$ после отжига при 250 °С (рис. 34а) показывает присутствие в образце только одной магнитной фазы с температурой Кюри $T_C \sim 300$ К, которой обладает Mn_5Ge_3 фаза [120]. Незначительная намагниченность, присутствующая в образцах после 400 °С (рис. 34b), связана как с остатками Mn_5Ge_3 фазы, так и с низкими значениями намагниченностей ϵ - Mn_3Ge , ϵ_1 - Mn_3Ge [91, 121] и κ - Mn_5Ge_2 фаз.

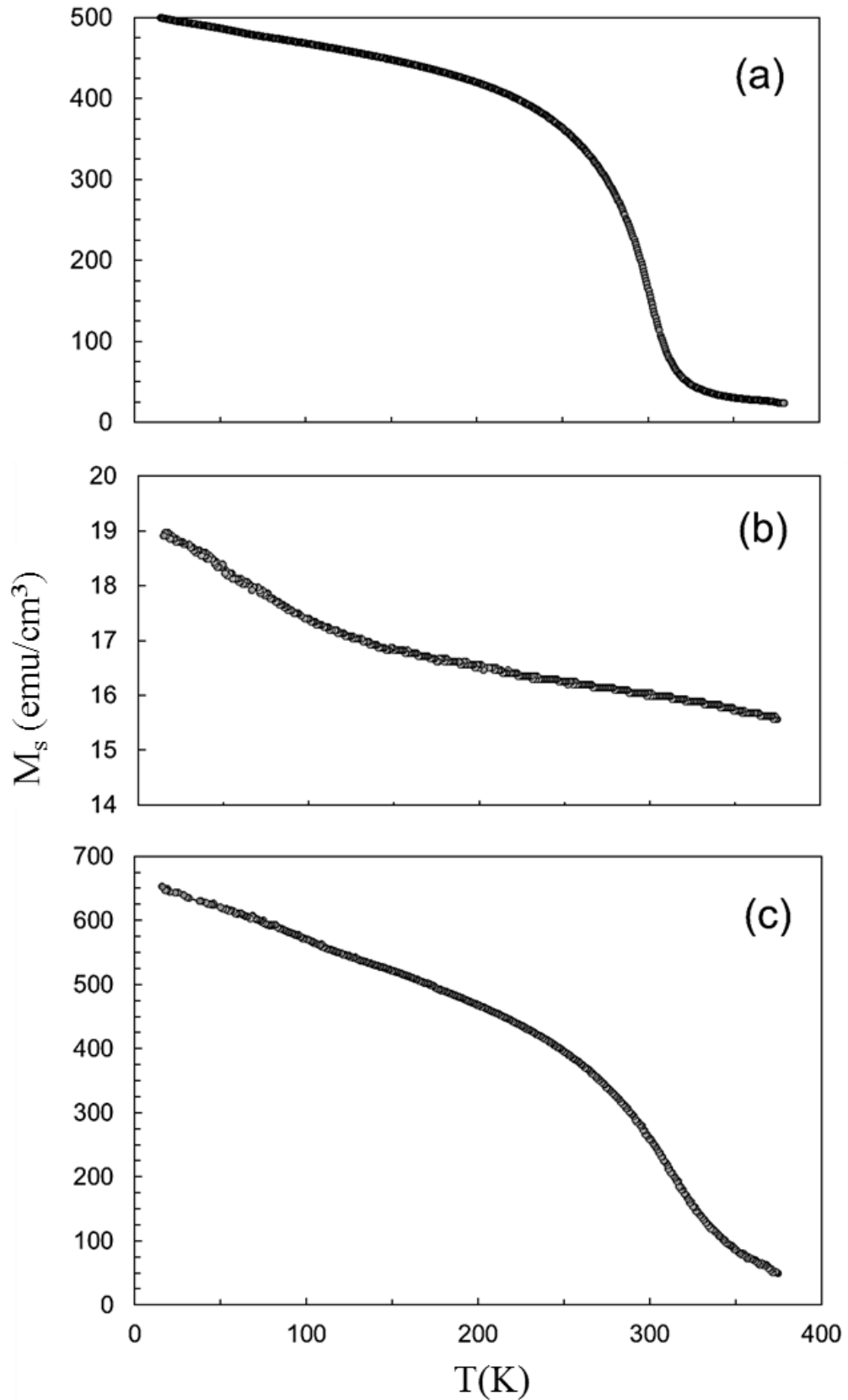


Рис.34 Температурные зависимости намагниченности насыщения M_s , измеренные в магнитном поле 5 кЭ для 80Mn/20Ge пленочной системы: после отжига при 250 °C (a), 350 °C (b) и 500 °C (c).

Образцы, обладающие большой намагниченностью после отжига при 500 °С, имели температуру Кюри $T_C \sim 350 - 370$ К (рис. 34с). Высокая T_C (рис. 34b) и дифракционные отражения, принадлежащие Mn_5Ge_3 фазе (рис. 32с), указывают на влияние остаточных газов на магнитные свойства 20Ge/80Mn образцов после отжига при 500 °С. Известно, что в допированном углеродом Mn_5Ge_3 соединениях намагниченность насыщения при комнатной температуре и температура Кюри увеличиваются с увеличением концентрации углерода. При концентрации углерода $x \sim 0.6 - 0.7$ в $Mn_5Ge_3C_x$ пленках температура Кюри достигает значения $T_C \sim 360 - 450$ К [105-108, 122, 123]. Допирование примесями азота и кислорода аморфных $Ge_{1-x}Mn_x$ пленок изменяет их магнитные и электрические свойства [106]. Неэмпирические вычисления предсказывают влияние кислородных атомов на электрические и магнитные свойства Mn, легированного Ge [109]. Гидрирование аморфных $Ge_{1-x}Mn_x$ пленок значительно увеличивает намагниченность насыщения и коэрцитивную силу [124].

Проводилось исследование состава и химического состояния Mn, Ge, O и C по глубине пленки применяя XPS в сочетании с Ar + распыления [125]. На рис.35 показаны относительные концентрации элементов от времени травления 20Ge/80Mn образцов после отжига при 500 °С. После удаления поверхностного окисленного и загрязненного слоя, наблюдается почти равномерное распределение Mn, Ge, O и C по толщине образца, по крайней мере на глубину 50-60 нм (рис. 35a). В то же время для образца, отожженного до 400 °С, O и C присутствуют только на поверхности (спектры не показаны). Мало изменяются по глубине и спектры элементов. Основной вклад в спектры Mn 2p вносит широкая полоса мультиплетной структуры, характерная для оксида MnO (рис. 35b) [110, 126, 127]. Это подтверждается атомным отношением Mn/O, близким к 1, и спектром кислорода с основной линией около 530.7 ± 0.1 эВ. Линия O 1s при 532 eV отвечает атомам, связанным с окисленными атомами Ge (рис. 35c) [61]. В спектре марганца имеется также компонента (или несколько компонент) с энергией связи в области 639-640 эВ с интенсивностью около 30% отн., которую можно отнести на счет

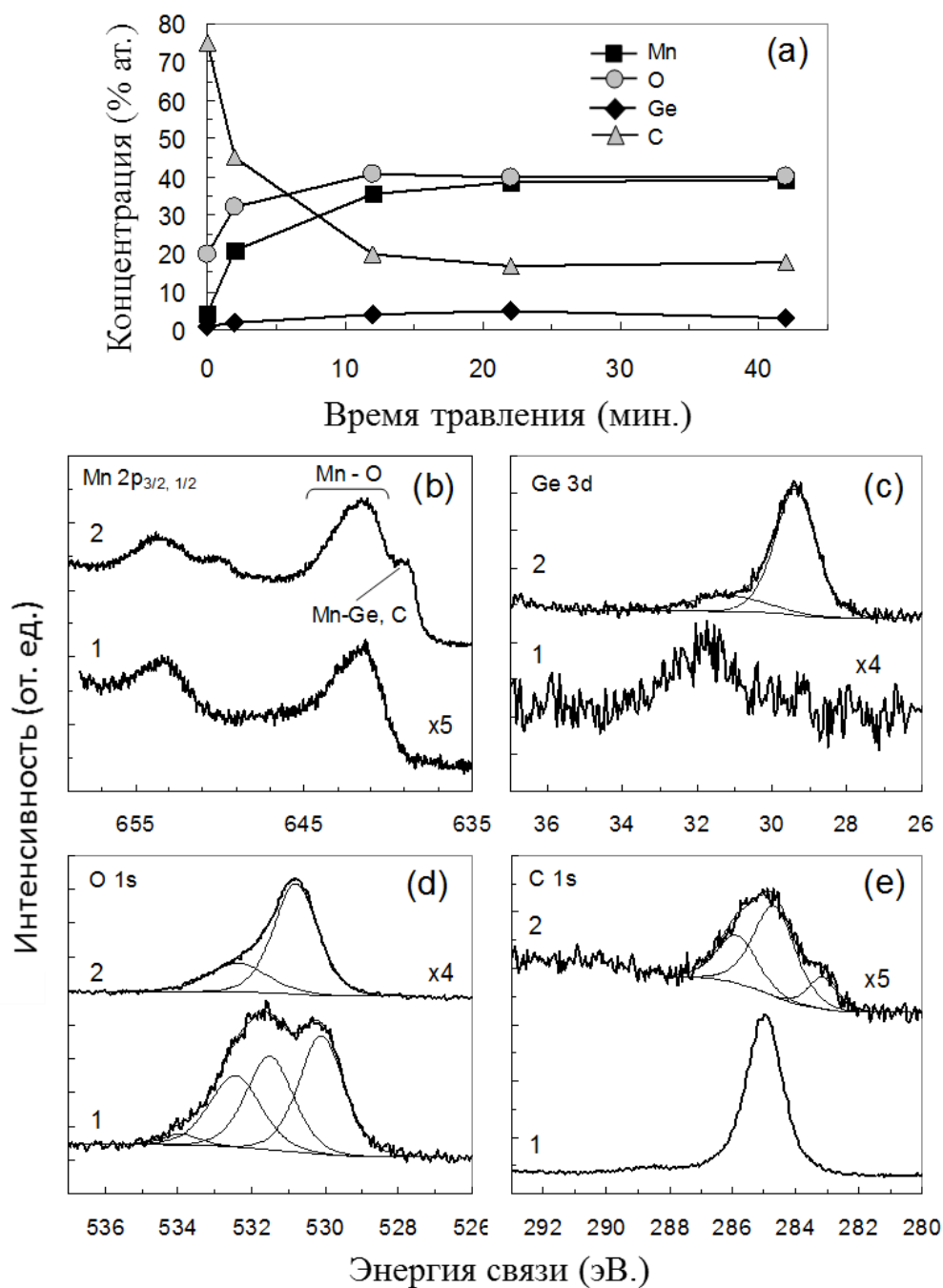


Рис. 35. XPS Mn 2p, Ge 3d, 1s O, C 1s спектры образца 20Ge/80Mn после отжига при 500 °C (1) до и после (2) после распыления Ar + в течение 12 мин.

германидов и/или карбида марганца (рис. 35b). В спектре Ge 3d германиду марганца отвечает линия с энергией связи 29.4 эВ, спектр также содержит вклад с энергией связи ~31.1 эВ, который можно отнести к углероду, рассеянному в Mn₅Ge₃, соединении (рис. 35d) [108]. Соотношение Mn/Ge соответствующих линий

(с энергиями связи 640 и 29 эВ) равно примерно 2.5, что несколько выше, чем в соединениях Mn_5Ge_3 (1.67). Видимо, это объясняется присутствием непрореагировавших фаз состава Mn_5Ge_2 и Mn_3Ge или/и карбида марганца. В спектре C 1s наблюдаются помимо линии углеводородных загрязнений (285,0 эВ) полоса графитизированного углерода (284,5 эВ) и линия с энергией связи 283,2 эВ, характерная для карбидов (рис. 35). Углерод присутствует в образцах даже после длительного ионного травления на глубину более ~50 нм, что указывает на сильную миграцию атомов O и C, и, вероятно, их включение в Mn_5Ge_3 решетку выше 500 °C. Полученные XPS и магнитные результаты подтверждают, что включения углерода и кислорода содержатся в 20Ge/80Mn образце после отжига при 500 °C и оказывают существенный эффект на магнитные свойства.

XPS данные согласуются с рентгеновскими и магнитными измерениями, показывающие формирование Mn_5Ge_3 и MnO после отжига при 500 °C. Известно, что Mn_5Ge_3 относится к фазам Новотного [104], в которых примесные атомы, такие как C, N, O внедряются в междоузлия Mn_5Ge_3 без значительного изменения параметра решетки. Косвенным подтверждением внедрения C атомов и формирования углеродолегированных пленок Mn_5Ge_3 является сжатие решетки по сравнению с Mn_5Ge_3 . Параметры решетки, определяемые из дифракционных линий, были $c = 5.013$ нм, $a = 7.164$ нм. Отношение $c/a = 0.700$ совпадает со значением, найденным для пленок $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.75}$ [108]. Хотя эффект C-допирования интенсивно исследуется, мало данных о влиянии кислородных примесей на магнитные свойства Mn_5Ge_3 пленок. Так, вычисления показывают, что с увеличением содержания кислорода магнитные свойства сильно уменьшаются или даже подавляются [109]. Экспериментальные исследования нанонитей $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$, содержащих структуры Mn-O, показывают температуру Кюри $T_C > 300$ К, которая выше, чем в Mn_5Ge_3 фазе. Однако, природа такого ферромагнитного поведения до конца непонята [128]. Приведенные аргументы наводят на мысль, что не только C атомы, но и примесь O, внедряясь в октаэдрические междоузлия Mn_5Ge_3 решетки с образованием $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x\text{O}_y$ фазы, могут существенно изменять температуру Кюри и намагниченность насыщения. Поэтому предполагается, что формирование

ферромагнитных $Mn_5Ge_3C_xO_y$ кластеров есть действительная природа наблюдаемого увеличения намагниченности и температуры Кюри в 20Ge/80Mn пленках после отжига при 500 °С. На основании полученных выше результатов, предполагается следующий сценарий (модель) образования фаз в 20Ge/80Mn образцах при отжиге до 500 °С. С увеличением температуры отжига выше ~120°С ферромагнитная Mn_5Ge_3 фаза, начинает формироваться первой на Ge/Mn интерфейсе, и ее доля продолжает увеличиваться до ~250 °С. При отжиге ~250 °С остаются в образце только Mn_5Ge_3 фаза и не прореагировавший слой Mn. Выше 250°С стартует твердофазная реакция между Mn_5Ge_3 и Mn, которая приводит к последовательному формированию слабомагнитных Mn_5Ge_2 (71.43% Mn) и Mn_3Ge (75 % Mn), следуя реакциям:



Это делает образец после отжига 350 °С слабомагнитным. При отжигах выше 400 °С газовые примеси (в основном С и О), которые были до этого химически неактивными, начинают взаимодействовать с Mn. Кислород, проникая в решетки Mn_5Ge_2 и Mn_3Ge фаз, частично окисляет Mn до MnO. Это вызывает протекание реакции в обратном порядке и вторичное формирование ферромагнитной Mn_5Ge_3 фазы. Так же как и при С-допировании Mn_5Ge_3 пленок образование $Mn_5Ge_3C_xO_y$ кластеров происходит за счет миграцией углерода и кислорода в Mn_5Ge_3 решетку, которые увеличивают намагниченность и температуру Кюри. Надо отметить, что отжиг пленок проводили в вакууме 10^{-6} Торр, при котором остаточные кислородные загрязнения могут при повышенных температурах активно участвовать в образовании окислов. Однако влияние кислородных загрязнений на синтез Mn_5Ge_3 фазы нельзя избежать и в ультравысоком вакууме [106, 129, 130].

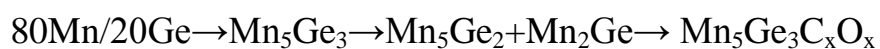
Предыдущей главе показано формирование 80Ge/20Mn \rightarrow (120 °С) $Mn_5Ge_3 \rightarrow$ (300 °С) $Mn_{11}Ge_8$ фазовой последовательности при нагреве до 400 °С. Из этого следует, что Mn_5Ge_3 фаза формируется первой на Ge/Mn интерфейсе независимо от толщин Ge и Mn пленок. Этот вывод согласуется с ранней работой [112]. Температура инициирования ~120 °С твердофазного синтеза Mn_5Ge_3 фазы близка к температуре спинодального распада $Mn_{1-x}Ge_x$ ($x > 0.95$) твердого раствора, в

результате которого формируются Mn_5Ge_3 преципитаты, вложенные в богатую Ge матрицу [59, 90-92, 115, 131]. Экспериментальное совпадение этих температур предполагает общие химические механизмы твердофазного синтеза Mn_5Ge_3 и фазового расслоения в $Mn_{1-x}Ge_x$ пленках. Выше 120 °C сильные химические взаимодействия между Mn и Ge приводят к формированию первой Mn_5Ge_3 фазы, в независимости от того находятся ли Mn и Ge атомы в твердом растворе или двухслойных пленочных системах. Важно подчеркнуть, что при образовании Mn_5Ge_3 фазы вовремя спинодального распада, атомы мигрируют на расстояние несколько нанометров, в то время как при твердофазном синтезе на толщину, сравнимую с Mn или Ge слоем, то есть более 200 нм. Настоящие результаты предполагают, что в основе твердофазной реакции между Mn и Ge лежит спинодальный распад $Mn_{1-x}Ge_x$ твердого раствора. На основании этого сделано предположение, что Mn_5Ge_3 фаза является термодинамически устойчивой при низких температурах. Выше 300 °C Mn_5Ge_3 фаза превращается в $Mn_{11}Ge_8$ при твердофазной реакции с Ge слоем [113] или в Mn_5Ge_2 и Mn_3Ge фазы при реакциях с Mn. Эти результаты противоречат работам [99, 102, 132, 133], в которых предполагается, что Mn_5Ge_3 фаза является неустойчивой и может быть застabilизирована при эпитаксиальном росте на Ge (111) подложках. Фаза Mn_5Ge_3 также образуется первой при последовательном осаждении Mn или Ge, соответственно, на Ge и Mn слои при температурах выше 120 °C. Кинетическая энергия атомов, оседающих на подложку, может превышать 10 эВ, которая значительно выше термальной энергии kT_o^l синтеза Mn_5Ge_3 фазы. Поэтому стоит ожидать формирование Mn_5Ge_3 , $Mn_{11}Ge_8$, Mn_5Ge_2 и Mn_3Ge нанокластеров в течение имплантации Mn и последующего отжига. Ян [134] показал, что Mn_5Ge_3 фаза сформировалась имплантированием Mn в Ge в виде квантовых точек и отжигом при 650 °C. Поликристаллическая фаза Mn_5Ge_2 была сформирована с помощью ионной имплантации Mn в подложку (001)Ge и с помощью дальнейшего импульсного лазерного отжига с длительностью импульса 300 нс [135].

6.2. Выводы к главе VI

1. Синтезированы с использованием твердофазных реакций пленочные образцы MnGe состава 80 ат.% Mn на подложках кремниевого стекла.

2. Установлена фазовая последовательность:



3. Определены критические температуры, магнитные свойства обнаруженных фаз:

Фаза	T_o (°C)	T_m (°C)	T_C (K)	M_S (emu/cm ³)
Mn ₅ Ge ₃	120	250	300	~150
Mn ₅ Ge ₂ +Mn ₂ Ge	250	300	<300	~10
Mn ₅ Ge ₃ C _x O _x	300	500	370	~300

где T_o - температура инициирования, T_C - температура Кюри, M_S - намагниченность насыщения, T_m - температура начала распада фазы/ максимум фазы.

4. Определена температура инициирования твердофазной реакции между слоями германия и марганца $T_o=120$ °C.

5. Установлено образование первой фазы Mn₅Ge₃.

6. Установлено образование фазы Новотного Mn₅Ge₃C_xO_x при отжиге образцов выше 400 °C.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Установлена последовательность фаз в тонкопленочной системе Fe(001)/Mn с 25 ат.% Mn, возникающая в результате твердофазного синтеза и последующего отжига при возрастающей температуре:

$$\text{Fe/Mn} \rightarrow (220 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ Fe}/\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (600 \text{ }^\circ\text{C}) \gamma\text{-FeMn}/\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (800 \text{ }^\circ\text{C}) \text{ Fe}/\varepsilon\text{-FeMn}.$$
2. Резистивным методом измерены температурные характеристики мартенситного перехода в стехиометрическом сплаве Fe₃Mn с температурами прямого (Ms) и обратного (As) перехода ~140 °C , ~220 °C соответственно.
3. Установлена последовательность фаз в тонкопленочной системе Mn/Ge трех разных составов, возникающая в результате твердофазного синтеза и последующего отжига при возрастающей температуре:
 - 20Mn/80Ge → **Mn₅Ge₃** (120 °C) → Mn₁₁Ge₈ (300 °C),
 - 60Mn/40Ge → **Mn₅Ge₃** (120 °C) → Mn₅Ge₃C_xO_y (450 °C),
 - 80Mn/20Ge → **Mn₅Ge₃** (120 °C) → k-Mn₅Ge₂+εMn₃Ge → Mn₅Ge₃C_xO_y (400 °C).
4. Структура и магнитные свойства пленок MnGe с атомарным соотношением 40Ge/60Mn и 20Ge/80Mn, полученных отжигом при 400 °C, указывает на формирование фазы Новотного Mn₅Ge₃C_xO_y.
5. Температура инициирования твердофазной реакции в двухслойной пленке Mn/Ge, вне зависимости от состава, в результате которой образуется фаза Mn₅Ge₃ равна T_o=120 °C. Эта температура близка к температуре T_s спинодального распада в твердом Mn_xGe_{1-x} растворе T_o=T_s=120 °C. Это предполагает общие химические механизмы возникновения фазы Mn₅Ge₃ при твердофазной реакции в двухслойной пленке Mn/Ge и при спинодальном распаде в твердом растворе Mn_xGe_{1-x}.

Литература

1. Bené, R. W. First nucleation rule for solid-state nucleation in metal-metal thin-film systems / R.W. Bené // Applied Physics Letters. – 1982. – Т. 41, № 6. – С. 529-531.
2. Мягков, В. Г., Быкова, Л. Е., Бондаренко, Г. Н. Твердофазный синтез и мартенситные превращения в тонких пленках / В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, Г. Н. Бондаренко // ДАН. – 2003. – Т. 388, № 1. – С. 46-50.
3. Myagkov, V. G. Solid-state synthesis in Ni/Fe/MgO(001) epitaxial thin films / V. G. Myagkov, O. A. Bayukov, L. E. Vykova et. al. // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2004. – Т. 80, № 7. – С. 487-490.
4. Седов, В. Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара / В. Л. Седов // Book Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара / Editor. – Москва: Наука, 1987. – С. 287.
5. Dietl, T. Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets / T. Dietl // Nat Mater. – 2003. – Т. 2, № 10. – С. 646-648.
6. Моргунов, Р. Б., Дмитриев, А. И. Наноструктуры ферромагнитных полупроводников- будущее спинтроники / Р. Б. Моргунов, А. И. Дмитриев // Рос.хим.ж. – 2009. – Т. LIII, № 2. – С. 36.
7. Wang, Y. Tadpole shaped Ge_{0.96}Mn_{0.04} magnetic semiconductors grown on Si / Y. Wang, F. Xiu, J. Zou, K. L. Wang, A. P. Jacob // Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 96, № 5. – С. 051905 - 051905-3.
8. Nowotny, H. In phase stability in metals and alloys / H. Nowotny – New York: McGraw-Hill, 1966. – С.319.
9. Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // Nat Mater. – 2010. – Т. 9, № 12. – С. 965-974.

10. Дмитриев, А. И. Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников / А. И. Дмитриев // Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников / Черноголовка, 2008. – С. 22.
11. Третьяков, Ю. Д. Твердофазные реакции / Ю. Д. Третьяков // Соровский образовательный журнал. – 1999. – Т. Химия, № 4. – С. 35-39.
12. Мягков, В. Г. Исследование особенностей твердофазных реакций в двухслойных Al/Ni, Al/Co, Al/Mn, Al/Fe₂O₃, Pt/Co, Dx/Co, Ni₃N/SiO тонких пленках, проходящих в режиме СВС / В. Г. Мягков // – Красноярск, 2004. – С. 101.
13. Мягков, В. Г. Ультрабыстрые твердофазные реакции и мартенситные превращения в тонких пленках / В. Г. Мягков // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 392, № 1. – С. 54-58.
14. Myagkov, V. G. Self-propagating high-temperature synthesis and solid-phase reactions in bilayer thin films / V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Vykova, V. K. Mal'tsev // Technical Physics. – 1998. – Т. 43, № 10. – С. 1189-1192.
15. Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции / Д. Поут, К. Ту, Д. Мейер – Москва: Мир, 1982. – 576 с.
16. Gösele, U., Tu, K. N. Growth kinetics of planar binary diffusion couples: "Thin-film case" versus "bulk cases" / U. Gösele, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 1982. – Т. 53, № 4. – С. 3252-3260.
17. Gösele, U., Tu, K. N. "Critical thickness" of amorphous phase formation in binary diffusion couples / U. Gösele, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 1989. – Т. 66, № 6. – С. 2619-2626.
18. Hoyt, J. J., Brush, L. N. On the nucleation of an intermediate phase at an interface in the presence of a concentration gradient / J. J. Hoyt, L. N. Brush // Journal of Applied Physics. – 1995. – Т. 78, № 3. – С. 1589-1594.

19. Быкова, Л. Е. Твердофазный синтез в двухслойных тонких металлических пленках, вызванный мартенситными превращениями в продуктах реакции / Л. Е. Быкова // Красноярск, 2004. – С. 23.
20. Dietl, T., Haury, A., Merle d'Aubigné, Y. Free carrier-induced ferromagnetism in structures of diluted magnetic semiconductors / T. Dietl, A. Haury, Y. Merle d'Aubigné // *Physical Review B*. – 1997. – Т. 55, № 6. – С. R3347-R3350.
21. Zener, C. Interaction Between the d Shells in the Transition Metals / C. Zener // *Physical Review*. – 1951. – Т. 81, № 3. – С. 440-444.
22. Jungwirth, T. Interlayer coupling in ferromagnetic semiconductor superlattices / T. Jungwirth, W. A. Atkinson, B. H. Lee, A. H. MacDonald // *Physical Review B*. – 1999. – Т. 59, № 15. – С. 9818-9821.
23. Fukuma, Y. Carrier-induced ferromagnetism in Ge_{0.92}Mn_{0.08}Te epilayers with a Curie temperature up to 190 K / Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, et al. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 93, № 25. – С. 252502 - 252502-3.
24. Olejník, K. Enhanced annealing, high Curie temperature, and low-voltage gating in (Ga, Mn)As: A surface oxide control study / K. Olejník, M. H. S. Owen, V. Novák, J. Mašek et al. // *Physical Review B*. – 2008. – Т. 78, № 5. – С. 054403- 054403-13.
25. Wang, M. Achieving high Curie temperature in (Ga,Mn)As / M. Wang, R. P. Campion, A. W. Rushforth, K. Edmonds / *Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 93, № 13. – С. 132103 – 132103-3.
26. Chen, L. Low-temperature magnetotransport behaviors of heavily Mn-doped (Ga,Mn)As films with high ferromagnetic transition temperature / L. Chen, S. Yan, P. F. Xu, J. Lu et al. // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Т. 95, № 18. – С. 182505 – 182505-3.
27. Akai, H. Ferromagnetism and Its Stability in the Diluted Magnetic Semiconductor (In, Mn) As / H. Akai // *Physical Review Letters*. – 1998. – Т. 81, № 14. – С. 3002-3005.

28. Sato, K. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors / K. Sato, L. Bergqvist, J. Kudrnovský, P. H. Dederichs et al. // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – T. 82, № 2. – C. 1633-1690.
29. Mahadevan, P., Zunger, A. Trends in ferromagnetism, hole localization, and acceptor level depth for Mn substitution in GaN, GaP, GaAs, and GaSb / P. Mahadevan, A. Zunger // *Applied Physics Letters*. – 2004. – T. 85, № 14. – C. 2860-2862.
30. Burch, K. S., Awschalom, D. D., Basov, D. N. Optical properties of III-Mn-V ferromagnetic semiconductors / K. S. Burch, D. D. Awschalom, D. N. Basov // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – T. 320, № 23. – C. 3207-3228.
31. Alberi, K. Formation of Mn-derived impurity band in III-Mn-V alloys by valence band anticrossing / K. Alberi, K. M. Yu, P. R. Stone, O. D. Dubon et al. // *Physical Review B*. – 2008. – T. 78, № 7. – C. 075201-075201-4
32. Liu, C., Yun, F., Morkoç, H. Ferromagnetism of ZnO and GaN: A Review / C. Liu, F. Yun, H. Morkoç // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2005. – T. 16, № 9. – C. 555-597.
33. Bonanni, A. Ferromagnetic nitride-based semiconductors doped with transition metals and rare earths / A. Bonanni // *Semiconductor Science and Technology*. – 2007. – T. 22, № 9. – C. R41-R56.
34. Ohno, H. Magnetotransport properties of p-type (In, Mn) As diluted magnetic III-V semiconductors / H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár // *Physical Review Letters*. – 1992. – T. 68, № 17. – C. 2664-2667.
35. Ohno, H. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs / H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa et al. // *Applied Physics Letters*. – 1996. – T. 69, № 3. – C. 363-365.
36. Van Esch, A. Interplay between the magnetic and transport properties in the III-V diluted magnetic semiconductor $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / A. Van Esch, L. Van Bockstal, J. De Boeck, G. Verbanck et al. // *Physical Review B*. – 1997. – T. 56, № 20. – C. 13103-13112.

37. Haury, A. Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells / A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert et al. // *Physical Review Letters*. – 1997. – T. 79, № 3. – C. 511-514.
38. Ferrand, D. Carrier-induced ferromagnetic interactions in p-doped $Zn_{1-x}Mn_xTe$ epilayers / D. Ferrand, J. Cibert, C. Bourgoignon, S. Tatarenko et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2000. – T. 87, № 9. – C. 6451-6453.
39. Awschalom, D. D., Flatte, M. E. Challenges for semiconductor spintronics / D. D. Awschalom, M. E. Flatte // *Nat Phys*. – 2007. – T. 3, № 3. – C. 153-159.
40. Dietl, T. Spintronics / T. Dietl, D. D. Awschalom, M. Kaminska, H. Ohno: Elsevier Science, 2009. – C. 522.
41. Ohno, Y. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure / Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura et al. // *Nature*. – 1999. – T. 402, № 6763. – C. 790-792.
42. Ohno, H. Electric-field control of ferromagnetism / H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya et al. // *Nature*. – 2000. – T. 408, № 6815. – C. 944-946.
43. Chiba, D. Magnetization vector manipulation by electric fields / D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani et al. // *Nature*. – 2008. – T. 455, № 7212. – C. 515-518.
44. Chernyshov, A. Evidence for reversible control of magnetization in a ferromagnetic material by means of spin-orbit magnetic field / A. Chernyshov, M. Overby, X. Liu, J. K. Furdyna et al. // *Nat Phys*. – 2009. – T. 5, № 9. – C. 656-659.
45. Gould, C. Tunneling Anisotropic Magnetoresistance: A Spin-Valve-Like Tunnel Magnetoresistance Using a Single Magnetic Layer / C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, E. Girgis et al. // *Physical Review Letters*. – 2004. – T. 93, № 11. – C. 117203 – 117203-4.
46. Wunderlich, J. Coulomb Blockade Anisotropic Magnetoresistance Effect in a (Ga,Mn)As Single-Electron Transistor / J. Wunderlich, T. Jungwirth, B. Kaestner, A. C. Irvine et al. // *Physical Review Letters*. – 2006. – T. 97, № 7. – C. 077201 – 077201-5.

47. Yamanouchi, M. Current-induced domain-wall switching in a ferromagnetic semiconductor structure / M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno // *Nature*. – 2004. – T. 428, № 6982. – C. 539-542.
48. Matsumoto, Y. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide / Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa et al. // *Science*. – 2001. – T. 291, № 5505. – C. 854-856.
49. Bonanni, A., Dietl, T. A story of high-temperature ferromagnetism in semiconductors / A. Bonanni, T. Dietl // *Chemical Society Reviews*. – 2010. – T. 39, № 2. – C. 528 - 539.
50. Sheu, B. L. Onset of Ferromagnetism in Low-Doped $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / B. L. Sheu, R. C. Myers, J. M. Tang, N. Samarth et al. // *Physical Review Letters*. – 2007. – T. 99, № 22. – C. 227205 – 227205-3.
51. Sawicki, M. Experimental probing of the interplay between ferromagnetism and localization in $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ / M. Sawicki, D. Chiba, A. Korbecka, Y. Nishitani et al. // *Nat Phys*. – 2010. – T. 6, № 1. – C. 22-25.
52. Richardella, A. Visualizing Critical Correlations Near the Metal-Insulator Transition in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / A. Richardella, P. Roushan, S. Mack, B. Zhou et al. // *Science*. – 2010. – T. 327, № 5966. – C. 665-669.
53. Matsukura, F., Ohno, H., Shen, A., Sugawara, Y. Transport properties and origin of ferromagnetism in $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ / F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, Y. Sugawara // *Physical Review B*. – 1998. – T. 57, № 4. – C. R2037-R2040.
54. Okabayashi, J. Core-level photoemission study of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ / J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa et al. // *Physical Review B*. – 1998. – T. 58, № 8. – C. R4211-R4214.
55. Linnarsson, M. Electronic structure of the $\text{GaAs}:\text{MnGa}$ scenter / M. Linnarsson, E. Janzén, B. Monemar, M. Kleverman et al. // *Physical Review B*. – 1997. – T. 55, № 11. – C. 6938-6944.

56. Василевская, Т. Н., Антропова, Т. Б. Изучение структуры стеклообразных нанопористых матриц методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Т. Б. Антропова // ФТТ. – 2009. – Т. 51, № 12. – С. 2386 - 2393.
57. Скриптов, В. П., Скриптов, А. В. Спинодальный распад (Фазовый переход с участием неустойчивых состояний) / В. П. Скриптов, А. В. Скриптов // Успехи физических наук. – 1979. – Т. 128, № 6. – С. 193-231.
58. Василевская, Т. Н., Андреев, Н. С. Экспериментальное исследование начальных стадий спинодального распада в модельных натриево-силикатных стеклах методом рентгеновского малоуглового рассеяния / Т. Н. Василевская, Н. С. Андреев // ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 11. – С. 2138 - 2148.
59. Xiu, F. MnGe magnetic nanocolumns and nanowells / F. Xiu, Y. Wang, K. Wong, Y. Zhou et al. // Nanotechnology. – 2010. – Т. 21, № 25. – С. 255602 – 255602-5.
60. Kazunori, S., Hiroshi, K.-Y., Peter, H. D. High Curie Temperature and Nano-Scale Spinodal Decomposition Phase in Dilute Magnetic Semiconductors / S. Kazunori, K.-Y. Hiroshi, H. D. Peter // Japanese Journal of Applied Physics. – 2005. – Т. 44, № 7L. – С. L948 – L953.
61. De Padova, P. Mn_{0.06}Ge_{0.94} diluted magnetic semiconductor epitaxially grown on Ge (001): Influence of Mn₅Ge₃ nanoscopic clusters on the electronic and magnetic properties / P. De Padova, J. P. Ayoub, I. Berbezier, P. Perfetti et al. // Physical Review B. – 2008. – Т. 77, № 4. – С. 045203 – 045203-3.
62. Jamet, M. High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized Ge_{1-x}Mn_x nanocolumns / M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot et al. // Nature materials. – 2006. – Т. 5, № 8. – С. 653-659.
63. Wu, J., Leinenweber, K., Spence, J. C. H., O'Keeffe, M. Ab initio phasing of X-ray powder diffraction patterns by charge flipping / J. Wu, K. Leinenweber, J. C. H. Spence, M. O'Keeffe // Nat Mater. – 2006. – Т. 5, № 8. – С. 647-652.

64. Jamet, M. High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized Ge_{1-x}Mn_x nanocolumns / M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot et al. // *Nat Mater.* – 2006. – T. 5, № 8. – С. 653-659.
65. Nishio, Y. Formation of Cr-rich Nano-clusters and Columns in (Zn,Cr)Te Grown by MBE / Y. Nishio, K. Ishikawa, S. Kuroda, M. Mitome et al. // *MRS Online Proceedings Library.* – 2009. – T. 1183. – С. 156 - 162.
66. Straumal, B. B. Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam / B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova, A. A. Myatiev et al. // *Physical Review B.* – 2009. – T. 79, № 20. – С. 205206 – 205206-4.
67. Schachner, H., Cerwenka, E., Nowotny, H. Neue Silizide vom M₅Si₃-Typ mit D 88-Struktur / H. Schachner, E. Cerwenka, H. Nowotny // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.* – 1954. – T. 85, № 1. – С. 245-254.
68. Nowotny H., Lux B., Kudielka H. Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff // *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften.* – 1956. – T. 87, № 3. – С. 447-470.
69. Schubert, K. Einige Strukturdaten metallischer Phasen / K. Schubert, H. G. Meissner, M. Pötzschke, W. Rossteutscher et al. // *Naturwissenschaften.* – 1962. – T. 49, № 3. – С. 57-57.
70. Aronsson, B. A note on the compositions and crystal structures of Mn₂, Mn₃Si, Mn₅Si₃ and FeSi₂ / B. Aronsson // *Acta chemical scandinavica.* – 1960. – T. 14, – С. 1414 – 1418.
71. Parthe, E., Rieger, W. Nowotny Phases and Apatites: A Comparative Study / E. Parthe, W. Rieger // *Journal of Dental Research.* – 1968. – T. 47, № 5. – С. 829-835.
72. Villars, P. P., Calvert, L. D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases / P. P. Villars, L. D. Calvert. – 2-е изд.: ASM International, 1991. – С. 322.

73. Жигалов, В. С., Кононов, В. П., Фролов, Г. И., Яковчук, В. Ю. Вакуумная технология получения тонких магнитных пленок / В. С. Жигалов, В. П. Кононов, Г. И. Фролов, В. Ю. Яковчук. – Красноярск: Препринт, 1987. – С. 102.
74. Ковалева, Л. К., Василенко, Н. В. Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники / Л. К. Ковалева, Н. В. Василенко. – Красноярск: САА, 1995. – С. 172.
75. Ковалева, Л. К., Василенко, Н. В. Вакуумное оборудование тонкопленочной технологии производства изделий электронной техники / Л. К. Ковалева, Н. В. Василенко. – Красноярск: САА, 1996. – С. 183.
76. Жигалов, В. С., Варнаков, С. Н., Полякова, К. П. Методы получения магнитных слоев и исследование их физических свойств / В. С. Жигалов, С. Н. Варнаков С. Н., Полякова К. П. – Красноярск: СибГАУ, 2008. – С.78.
77. Современная физика: Учебное пособие. / В. К. Воронов, А. В. Подоплелов – Москва: КомКнига, 2005. – С. 136.
78. Мастеров, В. Ф. Мессбауэровская Спектроскопия / В. Ф. Мастеров // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – Т. 8. – С. 82-87.
79. Гольцман, Г. Н. Эффекты Джозефсона в сверхпроводниках / Г. Н. Гольцман // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 4. – С. 96 – 102.
80. Корнев, В. К. Эффект Джозефсона и его применение в сверхпроводниковой электронике / В. К. Корнев // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 8. – С. 83 - 90.
81. Myagkov, V. G. Structural and magnetic features of the solid-state synthesis and martensitic transformations in Ni/Fe(001)/MgO(001) thin films / V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Bykova, G. V. Bondarenko et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – Т. 310, № 1. – С. 126-130.
82. Suto, H. Growth process and surface structure of MnSi on Si (111) / H. Suto, K. Imai, S. Fujii, S.-i. Honda et al. // Surface Science. – 2009. – Т. 603, № 1. – С. 226-231.

83. Laurila, T., Molarius, J. Reactive Phase Formation in Thin Film Metal/Metal and Metal/Silicon Diffusion Couples / T. Laurila, J. Molarius // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2003. – Т. 28, № 3. – С. 185-230.
84. Myagkov, V. G., Bykova, L. E., Bondarenko, G. N., Zhigalov, V. S. Solid-phase synthesis of solid solutions in Cu/Ni(001) epitaxial nanofilms / V. G. Myagkov, L. E. Bykova, G. N. Bondarenko, V. S. Zhigalov // *JETP Letters*. – 2008. – Т. 88, № 8. – С. 515-519.
85. Быкова, Л. Е., Мягков, В. Г., Бондаренко, Г. Н. Твёрдофазный синтез и мартенситные превращения в тонких плёнках / Л. Е. Быкова, В. Г. Мягков, Г. Н. Бондаренко // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – Т. 13, № 2. – С. 137 – 148.
86. Мягков, В. Г. Твердофазные реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и мартенситные превращения в тонких пленках / В. Г. Мягков, Л. А. Ли, Л. Е. Быкова, И. А. Турпанов et al. // *ДАН*. – 2002. – Т. 382, № 4. – С. 463 – 467.
87. Myagkov, V. G., Bykova, L. E., Zharkov, S. M., Bondarenko, G. N. Formation of NiAl Shape Memory Alloy Thin Films by a Solid-State Reaction / V. G. Myagkov, L. E. Bykova, S. M. Zharkov, G. N. Bondarenko // *Solid State Phenomena*. – 2008. – Т. 138. – С. 377 – 384.
88. Мягков, В. Г. Твёрдофазные реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и мартенситный переход в монокристаллических тонких пленках / В. Г. Мягков // *ДАН*. – 2003. – Т. 388, № 1. – С. 844-850.
89. Witusiewicz, V. T., Sommer, F., Mittemeijer, E. J. Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram / V. T. Witusiewicz, F. Sommer, E. J. Mittemeijer // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – Т. 25, № 4. – С. 346-354.
90. Lechner, R. T. Self-assembled Mn₅Ge₃ nanomagnets close to the surface and deep inside a Ge_{1-x}Mn_x epilayer / R. T. Lechner, V. Holý, S. Ahlers, D. Bougeard et al. // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Т. 95, № 2. – С. 023102 – 023102-4.

91. Yada, S., Nam Hai, P., Sugahara, S., Tanaka, M. Structural and magnetic properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films grown on Ge (001) substrates / S. Yada, P. Nam Hai, S. Sugahara, M. Tanaka // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – Т. 110, № 7. – С. 073903 – 073903-5.
92. Biegger, E. Intrinsic ferromagnetism versus phase segregation in Mn-doped Ge / E. Biegger, L. Stäheli, M. Fonin, U. Rüdiger et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Т. 101, № 10. – С. 103912 - 103912-5.
93. Li, H. Magnetic and electrical transport properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ thin films / H. Li, Y. Wu, Z. Guo, P. Luo et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2006. – Т. 100, № 10. – С. 103908 - 103908-4.
94. Myagkov, V. G., Bykova, L. E., Bondarenko, G. N. Multiple self-propagating high-temperature synthesis and solid-phase reactions in thin films / V. G. Myagkov, L. E. Bykova, G. N. Bondarenko // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. – 1999. – Т. 88, № 5. – С. 963-967.
95. Мягков, В. Г., Быкова, Л. Е., Жигалов, В. С. Твердофазные реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и фазовый переход порядок-беспорядок в тонких пленках / В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов // *Письма в ЖЭТФ*. – 2000. – Т. 71. – С. 268-271.
96. Myagkov, V. G. Long-range chemical interaction in solid-state synthesis: The formation of a CuAu alloy in $\text{Au}/\beta\text{-Co}(001)/\text{Cu}(001)$ epitaxial film structures / V. G. Myagkov, Y. N. Mikhlin, L. E. Bykova, V. K. Mal'tsev et al. // *JETP Letters*. – 2009. – Т. 90, № 2. – С. 111-115.
97. Zhigalov, V. S. Phase transformations in Mn/Fe(001) films: Structural and magnetic investigations / V. S. Zhigalov, V. G. Myagkov, O. A. Bayukov, L. E. Bykova, G. N. Bondarenko, A. A. Matsynin // *JETP Letters*. – 2009. – Т. 89, № 12. – С. 621-625.
98. Wang, Y. Direct structural evidences of $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ and Mn_5Ge_2 clusters in $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$ thin films / Y. Wang, J. Zou, Z. Zhao, X. Han et al. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Т. 92, № 10. – С. 101913 – 101913-6.

99. Spiesser, A., Le Thanh, V., Bertaina, S., Michez, L. A. Thermal stability of epitaxial Mn_5Ge_3 and carbon-doped Mn_5Ge_3 films / A. Spiesser, V. Le Thanh, S. Bertaina, L. A. Michez // *Applied Physics Letters*. – 2011. – T. 99, № 12. – C. 121904 - 121904-3.
100. Myagkov, V. G. Solid-state reactions in Ga/Mn thin films: Formation and magnetic properties of the $\phi\text{-Ga}_{7.7}\text{Mn}_{2.3}$ phase / V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, L. E. Bykova, L. A. Solov'ev et al. // *JETP Letters*. – 2010. – T. 92, № 10. – C. 687-691.
101. Dau, M.-T. Mn segregation in Ge/ Mn_5Ge_3 heterostructures: The role of surface carbon adsorption / M.-T. Dau, V. L. Thanh, T.-G. Le, A. Spiesser et al. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – T. 99, № 15. – C. 151908 – 151908-4.
102. Spiesser, A. Control of magnetic properties of epitaxial MnGeC films induced by carbon doping / A. Spiesser, I. Slipukhina, M. T. Dau, E. Arras et al. // *Physical Review B*. – 2011. – T. 84, № 16. – C. 165203 – 165203-5.
103. De Padova, P. Mn_5Ge_3 films grown on Ge(111)-c(2×8) / P. De Padova, J. M. Mariot, L. Favre, I. Berbezier et al. // *Surface Science*. – 2011. – T. 605, № 5–6. – C. 638-643.
104. Corbett, J. D. Widespread Interstitial Chemistry of Mn_5Si_3 -Type and Related Phases. Hidden Impurities and Opportunities / J. D. Corbett, E. Garcia, A. M. Guloy, W.-M. Hurng et al. // *Chemistry of Materials*. – 1998. – T. 10, № 10. – C. 2824-2836.
105. Slipukhina, I., Arras, E., Mavropoulos, P., Pochet, P. Simulation of the enhanced Curie temperature in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ compounds / I. Slipukhina, E. Arras, P. Mavropoulos, P. Pochet // *Applied Physics Letters*. – 2009. – T. 94, № 19. – C. 192505 – 192505-6.
106. Yin, W. Enhanced magnetic and electrical properties in amorphous Ge:Mn thin films by non-magnetic codoping / W. Yin, C. D. Kell, L. He, M. C. Dolph et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – T. 111, № 3. – C. 033916 – 033916-4.
107. Petit, M. Carbon diffusion and reactivity in Mn_5Ge_3 thin films / M. Petit, M. T. Dau, G. Monier, L. Michez et al. // *physica status solidi (c)*. – 2012. – T. 9, № 6. – C. 1374-1377.

108. Gajdzik, M., Sürgers, C., Kelemen, M. T., Löhneysen, H. v. Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped Mn_5Ge_3 films / M. Gajdzik, C. Sürgers, M. T. Kelemen, H. v. Löhneysen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – T. 221, № 3. – C. 248-253.
109. Continenza, A., Profeta, G. Role of oxygen defects in diluted Mn:Ge / A. Continenza, G. Profeta // *Physical Review B*. – 2008. – T. 78, № 8. – C. 085215 – 085215-6.
110. Biesinger, M. C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni / M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau et al. // *Applied Surface Science*. – 2011. – T. 257, № 7. – C. 2717-2730.
111. Nesbitt, H. W., Banerjee, D. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of n oxyhydroxides and constraints on the mechanism of MnO_2 precipitation / H. W. Nesbitt, D. Banerjee // *American Mineralogist*. – 1998. – T. 83. – C. 305-315.
112. Wittmer, M., Nicolet, M. A., Mayer, J. W. The first phase to nucleate in planar transition metal-germanium interfaces / M. Wittmer, M. A. Nicolet, J. W. Mayer // *Thin Solid Films*. – 1977. – T. 42, № 1. – C. 51-59.
113. Myagkov, V. G. Phase transformations in the Mn-Ge system and in $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$ diluted semiconductors / V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, A. A. Matsynin, L. E. Bykova et al. // *JETP Letters*. – 2012. – T. 96, № 1. – C. 40-43.
114. Xiu, F. Magnetic Mn-Doped Ge Nanostructures / F. Xiu // *ISRN Condensed Matter Physics*. – 2012. – T. 2012. – C. 25 - 30.
115. Jain, A. Structure and magnetism of Ge_3Mn_5 clusters / A. Jain, M. Jamet, A. Barski, T. Devillers et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – T. 109, № 1. – C. 013911 - 013911-4.
116. Nicolet, M. A. Diffusion barriers in thin films / M. A. Nicolet // *Thin Solid Films*. – 1978. – T. 52, № 3. – C. 415-443.

117. Yamada, N., Sakai, H., Mori, H., Ohoyama, T. Magnetic properties of ϵ - Mn_3Ge / N. Yamada, H. Sakai, H. Mori, T. Ohoyama // *Physica B+C*. – 1988. – T. 149, № 1–3. – C. 311-315.
118. Kurt, H. Magnetic and electronic properties of D_{022} - Mn_3Ge (001) films / H. Kurt, N. Baadji, K. Rode, M. Venkatesan et al. // *Applied Physics Letters*. – 2012. – T. 101, № 13. – C. 132410 – 132410-5.
119. Dung, D. D., Feng, W., Shin, Y., Cho, S. Magnetism and transport properties of α -Mn structure Mn_3Ge thin film / D. D. Dung, W. Feng, Y. Shin, S. Cho // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – T. 109, № 7. – C. 07C310 - 07C310-3.
120. Olive-Mendez, S. Epitaxial growth of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ heterostructures for spin injection / S. Olive-Mendez, A. Spiesser, L. A. Michez, V. Le Thanh et al. // *Thin Solid Films*. – 2008. – T. 517, № 1. – C. 191-196.
121. Ohoyama, T. X-ray and Magnetic Studies of the Manganese-Germanium System / T. Ohoyama // *Journal of the Physical Society of Japan* – T. 16, № 10. – C. 1995 - 1999.
122. Sürgers, C. Magnetic order by C-ion implantation into Mn_5Si_3 and Mn_5Ge_3 and its lateral modification / C. Sürgers, K. Potzger, T. Strache, W. Möller et al. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – T. 93, № 6. – C. 062503 – 062503-4.
123. Sürgers, C., Potzger, K., Fischer, G. Magnetism of carbon doped Mn_5Si_3 and Mn_5Ge_3 films / C. Sürgers, K. Potzger, G. Fischer // *Journal of Chemical Sciences*. – 2009. – T. 121, № 2. – C. 173-176.
124. Qin, Y.-F. Effect of hydrogenation on transport and magnetic properties in homogeneous amorphous $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$: H films / Y.-F. Qin, S.-S. Yan, S.-Q. Xiao, Q. Li et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2011. – T. 109. – C. 083906 – 083906-5.
125. Myagkov, V. G. Formation of ferromagnetic germanides by solid-state reactions in 20Ge/80Mn films / V. G. Myagkov, V. S. Zhigalov, A. A. Matsynin, L. E. Bykova et al. // *Thin Solid Films*. – 2014. – T. 552. – C. 86-91.

126. Jeng, S.-P., Lad, R. J., Henrich, V. E. Satellite structure in the photoemission spectra of MnO (100) / S.-P. Jeng, R. J. Lad, V. E. Henrich // *Physical Review B*. – 1991. – T. 43, № 14. – C. 11971-11977.
127. Schmid, B. Surface segregation of interstitial manganese in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ studied by hard x-ray photoemission spectroscopy / B. Schmid, A. Müller, M. Sing, R. Claessen et al. // *Physical Review B*. – 2008. – T. 78, № 7. – C. 075319.
128. Kulkarni, J. S. Structural and Magnetic Characterization of $\text{Ge}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}$ Nanowire Arrays / J. S. Kulkarni, O. Kazakova, D. Ertz, M. A. Morris et al. // *Chemistry of Materials*. – 2005. – T. 17, № 14. – C. 3615-3619.
129. De Padova, P. $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$ thin layers studied by TEM, X-ray absorption spectroscopy and SQUID magnetometry / P. De Padova, J. P. Ayoub, I. Berbezier, J. M. Mariot et al. // *Surface Science*. – 2007. – T. 601, № 13. – C. 2628-2631.
130. Gambardella, P. Surface characterization of $\text{Mn}_{x-1}\text{Ge}_x$ and $\text{Cr}_y\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x-y}$ dilute magnetic semiconductors / P. Gambardella, L. Claude, S. Rusponi, K. J. Franke et al. // *Physical Review B*. – 2007. – T. 75, № 12. – C. 125211 – 125211-5.
131. Ayoub, J.-P. Morphological and structural evolutions of diluted $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ epitaxial films / J.-P. Ayoub, L. Favre, I. Berbezier, A. Ronda A. et al. // *Applied Physics Letters*. – 2007. – T. 91, № 14. – C. 141920 – 141920-6.
132. Spiesser, A. Effect of thickness on structural and magnetic properties of Mn_5Ge_3 films grown on Ge(111) by solid phase epitaxy / A. Spiesser, S. F. Olive-Mendez, M. T. Dau, L. A. Michez et al. // *Thin Solid Films*. – 2010. – T. 518, № 6, Supplement 1. – C. S113-S117.
133. Dau, M. T. An unusual phenomenon of surface reaction observed during Ge overgrowth on $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ heterostructures / M. T. Dau, V. L. Thanh, L. A. Michez, M. Petit, T. G. Le, O. Abbes, A. Spiesser, A. Ranguis // *New Journal of Physics*. – 2012. – T. 14, № 10. – C. 103020 – 103020-6.

134. Yoon, I. T. Ferromagnetism of Mn_5Ge_3 Precipitates in Mn-implanted Self-organized Ge/Si Quantum Dots / I. T. Yoon // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2010. – T. 23, № 3. – C. 319-323.

135. Bürger, D. Hysteretic anomalous Hall effect in a ferromagnetic, Mn-rich Ge:Mn nanonet / D. Bürger, S. Zhou, M. Höwler, X. Ou et al. // Applied Physics Letters. – 2012. – T. 100, № 1. – C. 012406 – 012406-3.