

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Красноярск 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт физики им. Л. В. Киренского» Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН)

Научный руководитель: Мягков Виктор Григорьевич, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Логинов Юрий Юрьевич, доктор физико-математических наук, профессор, Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева, проректор по научной и инновационной деятельности

Жижаяев Анатолий Михайлович, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лаборатории «Рентгеновских и спектральных методов анализа»

Ведущая организация: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) по адресу: 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок 50, строение 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2015г.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета Д 003.055.02,  
доктор физико-математических наук, профессор  
Втюрин Александр Николаевич



## Общая характеристика работы

**Актуальность.** В современной электронике многослойные тонкопленочные элементы стали основой микро- и нанoeлектроники. Однако механизмы атомного переноса и твердофазных реакций, возникающих на интерфейсе слоев остаются до сих пор недостаточно изученными. В тоже 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).

Экспериментальные и теоретические исследования показывают, что пленки, полученные из сплавов на основе Mn обладают необычными структурными и магнитными свойствами. Так сплавы Fe/Mn с высоким содержанием железа обладают уникальными свойствами [1], включающими низкотемпературные мартенситные превращения ( $\sim 200$  °C), инварный эффект, а также используются как антиферромагнитные слои в пленочных структурах с обменным взаимодействием.

В последнее время возник интерес к исследованию магнитных разбавленных полупроводников [2, 3] как классу веществ, обладающих одновременно полупроводниковыми и магнитными свойствами. Основным недостатком для практического использования этих веществ является низкая температура Кюри ( $T_C$ ) (ниже комнатной). В этом плане одними из наиболее перспективных материалов являются сплавы  $Mn_xGe_{1-x}$ , ферромагнитные фазы которых имеют температуру Кюри выше комнатной, к тому же, обладающие уникальными свойствами: спинодальным распадом, ферромагнитной фазой с высокой намагниченностью -  $Mn_5Ge_3$ , самоорганизующимися морфологическими преципитатами (нанокolonны, нанопроволоки, квантовые точки и т.д [4]) и образованием фаз Новотного [5].

Теорию ферромагнетизма в таких магнитных полупроводниках создал Томаш Дитл на основе модели Зинера [6]. 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 [6, 7].

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

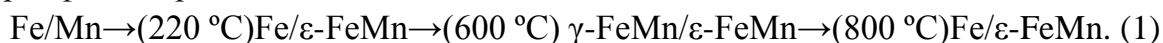
**Целью настоящей работы** является экспериментальное исследование фазовых превращений, структурных и магнитных характеристик синтезированных фаз в двухслойных структурах Fe/Mn и Mn/Ge при межслойных твердофазных реакциях в результате термической обработки.

## 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:



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:

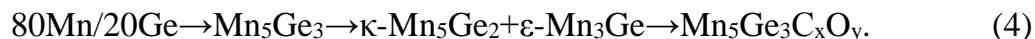
-Фазовая последовательность:



-Температуры Кюри и намагниченности насыщения для образцов с фазой  $Mn_5Ge_3$ :  $T_C= 300$  К,  $M_S= 140$  emu/cm<sup>3</sup> и для фазы  $Mn_5Ge_3O_xC_y$  (фаза Новотного):  $T_C= 350$  К,  $M_S= 170$  emu/cm<sup>3</sup>.

- 80Mn/20Ge:

-Фазовая последовательность:



-Магнитные свойства для образцов с фазой  $Mn_5Ge_3$ :  $T_C= 300$  К,  $M_S= 140$  emu/cm<sup>3</sup>, с фазой  $\kappa-Mn_5Ge_2 + \varepsilon-Mn_3Ge$ :  $T_C= 200$  К,  $M_S \approx 0$  emu/cm<sup>3</sup> и для образца с фазой  $Mn_5Ge_3O_xC_y$  (фаза Новотного):  $T_C= 350$  К,  $M_S= 170$  emu/cm<sup>3</sup>.

4. Определено влияние на магнитные свойства внедрения атомов углерода и кислорода в кристаллическую решетку  $Mn_5Ge_3$  с образованием фазы Новотного  $Mn_5Ge_3C_xO_y$  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  $Mn_xGe_{1-x}$ , которая из литературных данных равна также 120 °С. Из этих данных известно, что твердые растворы  $Mn_xGe_{1-x}$  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  $Mn_xGe_{1-x}$  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 °С), 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 °С, которую надо учитывать при изготовлении тонкопленочных сред, в состав которых входит Mn и Ge.
4. Установленные фазовые последовательности в тонких пленках  $\text{Ge}_x\text{Mn}_{1-x}$  позволяют 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  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}$  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/Ge при термической вакуумной обработке. Обоснование предположения о том, что мартенситные превращения в данной системе стимулируют процесс твердофазного синтеза в Mn/Ge пленках.
2. Фазовые превращения и магнитные характеристики синтезированных фаз при термической вакуумной обработке тонкопленочных структур следующих атомных составов 20Mn/80Ge, 60Mn/40Ge и 80Mn/20Ge.
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 40Mn/60Ge и 80Mn/20Ge 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  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  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, 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). Russia, Ekaterinburg, 2010г. (6) Int. Conf. “Functional Materials” (ICFM-2011). Crimea, Partenit, Simferopol, Ukraine, 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.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 110 печатных страницах, содержит 35 рисунков, 4 таблиц, Библиография включает 135 наименований. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, и списка литературы

**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 Fe/Mn 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) 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 процессов твердофазного синтеза в Fe/Mn тонких пленках состава ~25 ат. % Mn и измерения физических свойств в синтезированных фазах.

**В разделе 3.1.** описана технология изготовления двухслойных образцов Fe/Mn.

**Раздел 3.2.** посвящен исследованию магнитных и структурных изменений в ходе твердофазных реакций при последовательном вакуумном отжиге пленочной системы Mn/Fe(001)/MgO(001) с эпитаксиальным слоем железа. Установлена температурная зависимость намагниченности насыщения ( $M_s$ ) и константы магнитокристаллографической анизотропии ( $K_1$ ) для пленочной системы Mn/Fe(001)/MgO(001) (рис. 1.).

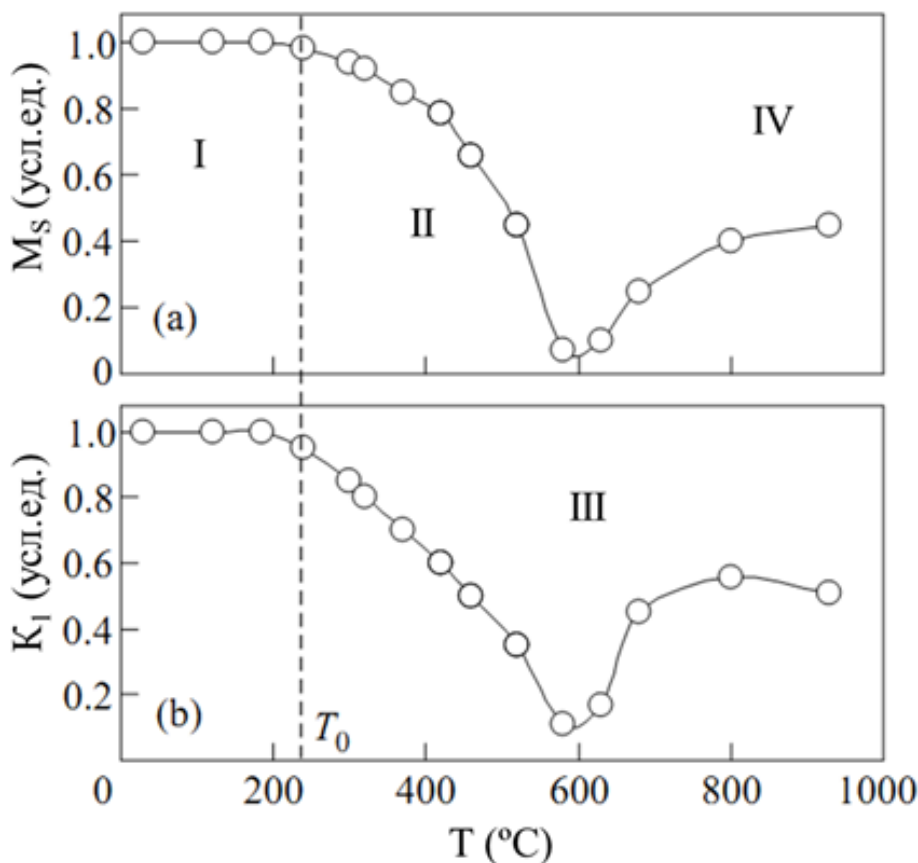


Рис. 1. Зависимости нормализованной намагниченности насыщения  $M_S$  (a) и нормализованной величины константы магнитокристаллографической анизотропии железа  $K_1$  (b) Fe(001)/Mn пленочных образцов от температуры отжига.

Исходные Mn/Fe(001) образцы имели двухосную анизотропию с константой, равной первой константе магнитокристаллографической анизотропии  $K_1$  массивного железа. В ходе реакции значения  $M_S$  и  $K_1$  изменяются синхронно, что свидетельствует о твердофазной реакции между Fe и Mn. Можно выделить четыре характерные области (рис. 1. I-IV). До температуры 220 °C (участок I) образец не изменялся и представлял собой двухслойную структуру Mn/Fe(001)/MgO(001). Изменение параметров  $M_S$  и  $K_1$  свидетельствует о начале твердофазного синтеза и определяет температуру инициирования твердофазного синтеза в 220 °C (рис. 1. участок II).

Появление парамагнитной фракции мартенситной  $\epsilon$ -фазы с ГПУ-решеткой является причиной первоначального уменьшения  $M_S$  примерно на 20–25 %. Отжиг при  $T=600$  °C ведет к формированию парамагнитной аустенитной  $\gamma$ -FeMn фазы с ГЦК-решеткой. Надо отметить, что как раз при этой температуре образец становится фактически гомогенным (состоит из парамагнитной фазы), что служит причиной почти полного исчезновения  $M_S$  на участке III. Далее, при  $T=800$  °C (рис. 1. участок IV) парамагнитная аустенитная  $\gamma$ -фаза претерпевает распад с появлением ферромагнитной фазы  $\alpha$ -Fe(001) и парамагнитной мартенситной  $\epsilon$ -фазы, т.е. система практически возвращается в состояние II, при этом имеет место обратный переход  $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ . Наличие достаточно большой фракции ферромагнитного  $\alpha$ -Fe сопровождается появлением ферромагнитного состояния в исследуемых пленках (рис. 1 участок IV).



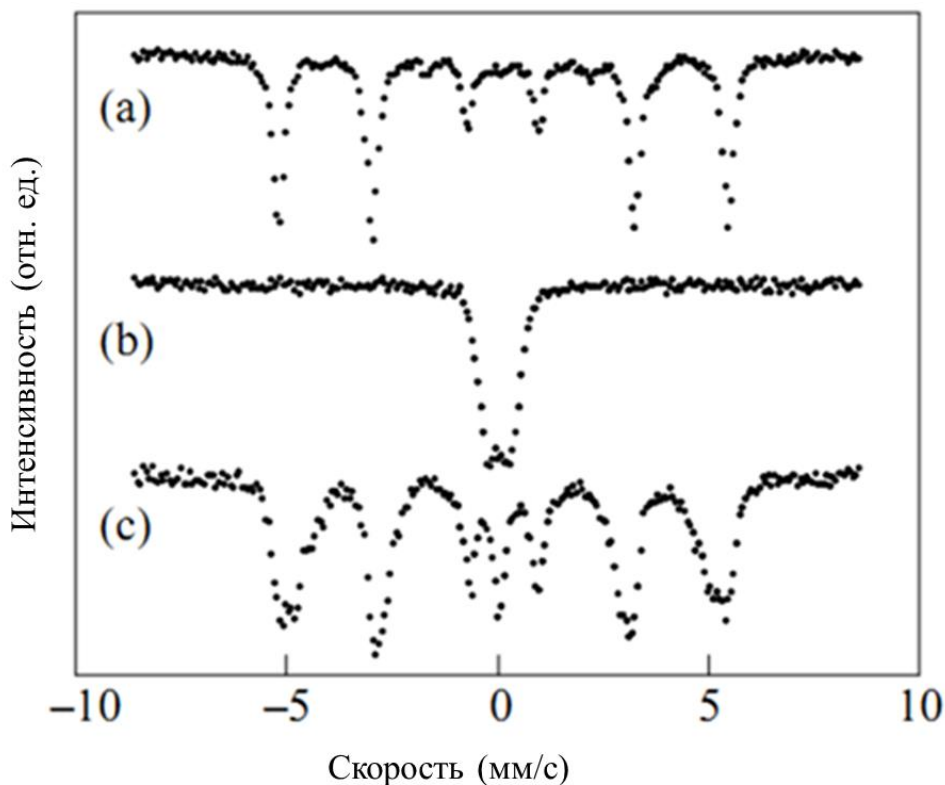


Рис.2.  $^{57}\text{Fe}$  мессбауэровские спектры эпитаксиальной Fe(001)/Mn пленочной системы после различных температур отжига: (a) - 20 °C; (b) - 600 °C; (c) - 800 °C.

Мессбауэровский спектр исходного образца Fe(001)/Mn (рис. 2а.) имеет отношение площадей линий секстета 3:4:1 и параметры сверхтонкой структуры, характерные для слоя  $\alpha$ -Fe с намагниченностью, лежащей в плоскости пленки. При 600 °C возникает классический парамагнитный дуплет, и при нагреве до 800 °C (рис. 2с.) - секстет и дуплет, что свидетельствует о наличии как магнитной, так и парамагнитной фазы. Расширение ферромагнитного секстета (рис.2с.) свидетельствует о различном окружении чистого железа в кристаллической решетке.

Дифрактограммы не изменялись до температуры 200 °C (рис. 3.), что подтверждает отсутствие формирования новых соединений в исходных Fe/Mn образцах. Резкое уменьшение пика Fe при температурах отжига выше 200 °C и образование нового рефлекса с параметром 0.222 нм подтверждает начало твердофазной реакции между слоями Fe и Mn. Данный пик соответствует рефлексу  $\epsilon$ -мартенсита, который растет с ростом температуры отжига. Мессбауэровский спектр согласуется с формированием парамагнитной  $\epsilon$ -FeMn фазы (рис. 2b.), которая составляет основную часть (77 %) материала. Часть сплава (23%) состоит из  $\gamma$ -фазы. Увеличение температуры отжига до 600 °C приводит к полному исчезновению Fe(002) рефлекса. Эти данные полностью согласуются с магнитными измерениями и показывают, что при 600 °C слой Fe полностью прореагировал с пленкой Mn (рис. 1). Увеличение значений  $M_S$  и  $K_I$  для пленок, отожженных в интервале от 600 до 800 °C (рис. 1), связано с повторным образованием эпитаксиального слоя Fe(001) (рис. 3.), что подтверждается появлением на дифрактограммах сильного рефлекса Fe(002) железа, а в мессбауэровском спектре вновь появляется секстет (рис.2 с.). Небольшая часть сплава (8

%) остается в мартенситной  $\epsilon$ -фазе. Магнитные измерения (рис. 2.) и мессбауэровские данные показывают, что восстанавливается  $\sim 40\%$  первоначального объема железа.

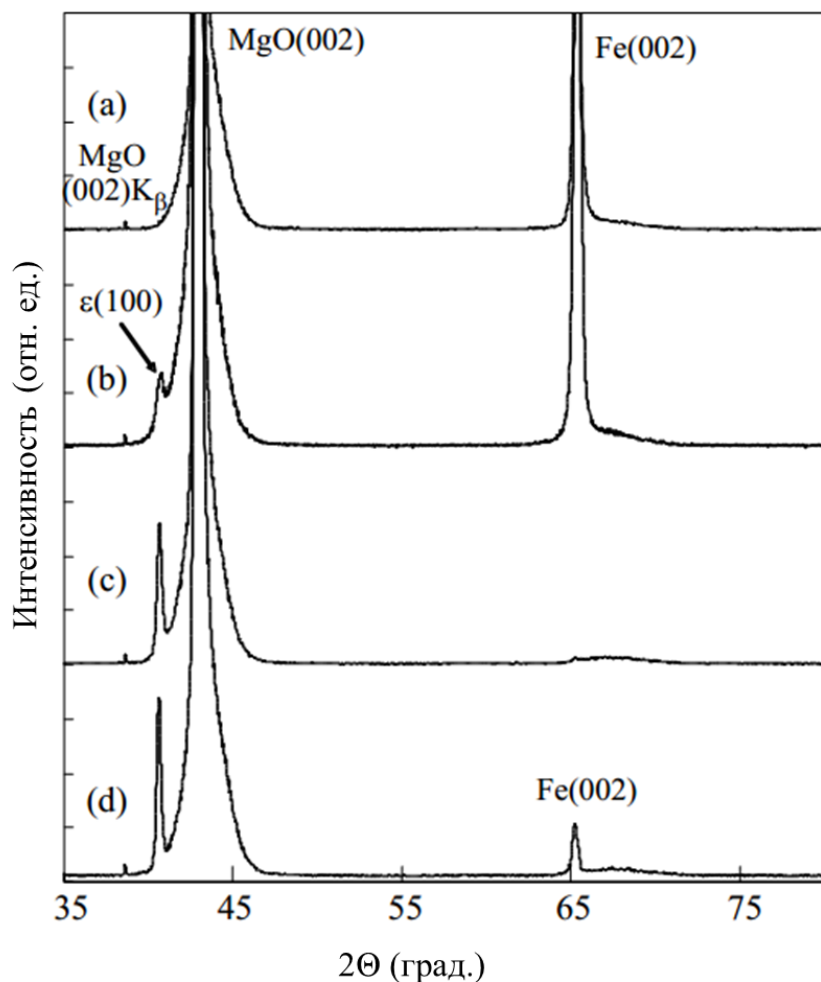
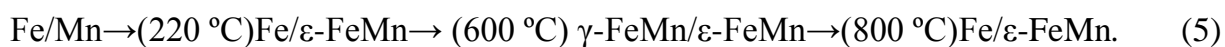


Рис. 3. Дифрактограммы эпитаксиальной пленочной системы Fe(001)/Mn от температуры отжига: (a) – 20 °C, (b) – 250 °C, (c) – 600 °C, (d) – 800 °C.

В результате рентгеноструктурных и мессбауэровских измерений установлена фазовая последовательность:



Результаты измерений температурных зависимостей  $M_S(T)$  и  $K_I(T)$  пленочной Fe(001)/Mn структуры согласуются с эволюцией рентгеновских спектров этих образцов и полученной фазовой последовательность от температуры отжига (5).

**Раздел 3.3.** Для наблюдения прямого и обратного мартенситного перехода  $\epsilon \leftrightarrow \gamma$  было измерено электрическое сопротивление образца в зависимости от температуры (вакуумный отжиг) четырехзондовым методом. Измерения были проведены в два цикла (рис.4.).

В первом цикле (рис.4а.) в исходном состоянии образец представлял двухслойную пленку Fe/Mn, при увеличении температуры, наблюдался металлический ход

сопротивления, выше 220 °С происходит изменение сопротивления, что подтверждает температуру инициирования  $T_o = 220$  °С и образование  $\gamma$ -аустенита.

Во втором цикле образец (рис. 4b.) тот же, что и в первом цикле, но уже в виде сплава FeMn. При нагреве до 220 °С наблюдается металлический ход сопротивления, свыше 220 °С происходит резкое увеличение сопротивления образца, т.е. имеет место обратное мартенситное превращение  $\varepsilon \rightarrow \gamma$   $A_s = 220$  °С. При остывании образца с 600 °С после 120 °С наблюдается прямое мартенситное превращение  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ .

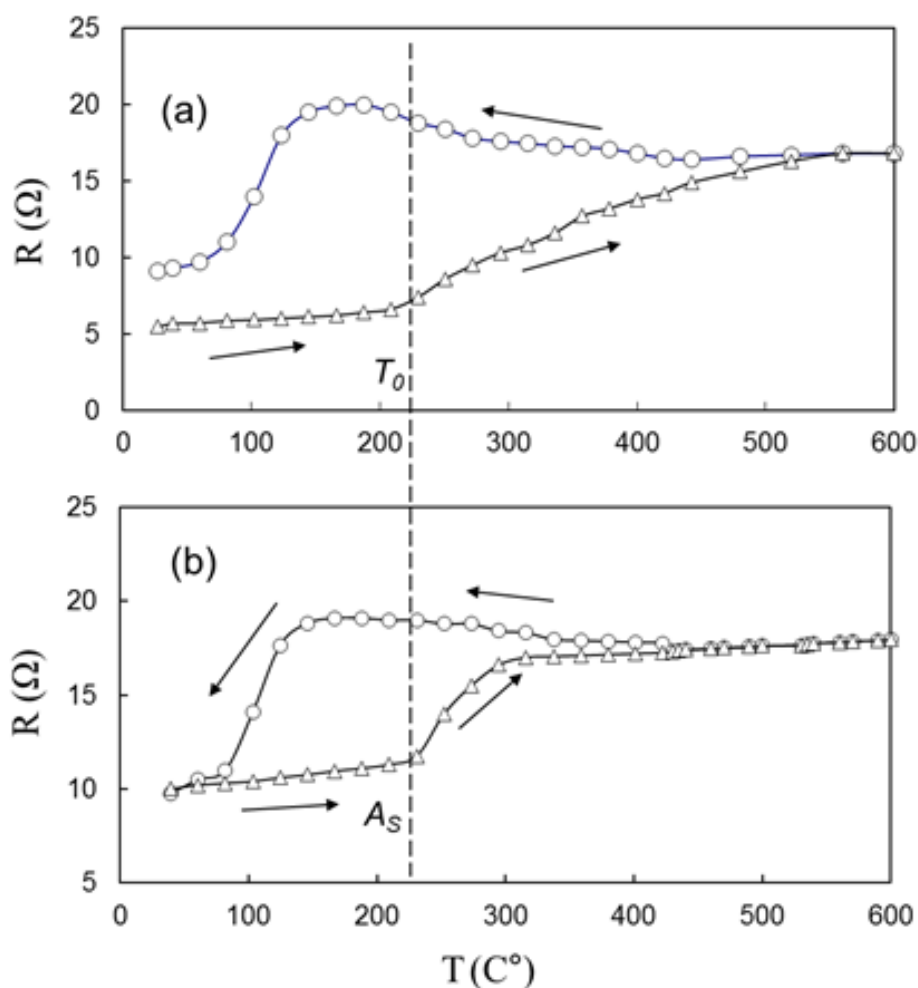


Рис. 4. Зависимость  $R(T)$  электрического сопротивления Mn/Fe(001) пленочного образца от температуры отжига  $T$ :  
 а) первый цикл,  $T_o \sim 220$  °С;  
 б) второй цикл,  $A_s \sim 220$  °С.

Совпадение температур инициирования твердофазной реакции ( $T_o = 220$  °С) и обратного мартенситного превращения ( $A_s = 220$  °С), а также схожий вид кривых  $R(T)$  (рис. 4.) говорит об общих химических механизмах протекания обоих процессов.

**В четвертой главе в разделе 4.1.** описаны технологии получения и методы исследования тонкопленочных образцов Mn/Ge.

**В разделе 4.2.** описаны результаты исследования твердофазной реакции пленочной системы 20Mn/80Ge атомного состава.

На рис.5а представлена зависимость намагниченности насыщения  $M_S$  от температуры.

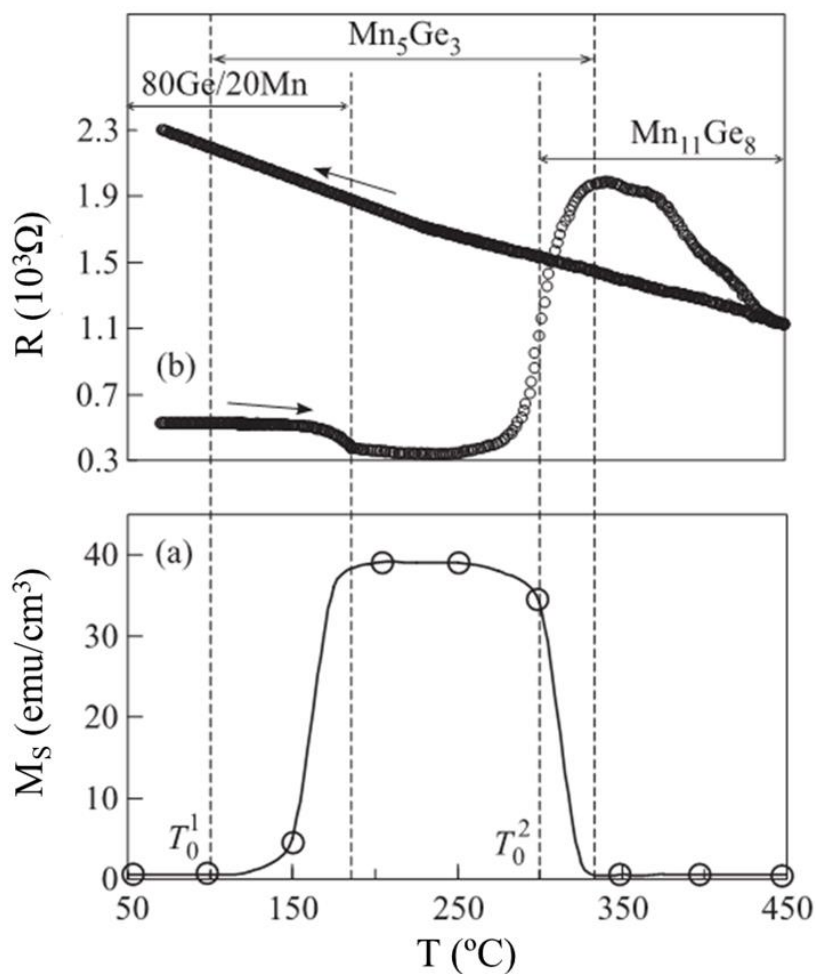


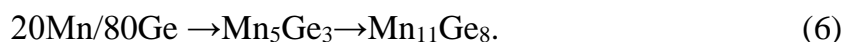
Рис. 5. Зависимости намагниченности насыщения  $M_S(T)$  (a) и электрического сопротивления  $R(T)$  (b) двухслойной 20Mn/80Ge пленочной системы от температуры отжига.

Появление намагниченности при 120 °С и ее сильный рост при 250 °С указывает на перемешивание Mn и Ge слоев и твердофазный синтез ферромагнитной фазы с температурой инициирования  $T_0 \sim 120$  °С. Уменьшение намагниченности при отжигах выше 300 °С и ее полное исчезновение выше 400 °С связаны с формированием неферромагнитной фазы, имеющей температуру инициирования  $T_0 \sim 300$  °С. Эти результаты согласуются с рентгеновскими данными, показывающими последовательное формирование ферромагнитной  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  фазы и немагнитной при комнатной температуре  $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$ -фазы при температурах  $T_0 \sim 120$  °С и  $T_0 \sim 300$  °С, соответственно.

На рис. 5b приведена зависимость  $R(T)$  электрического сопротивления образцов 20Mn/80Ge от температуры отжига, которая подтверждает критические температуры, полученные из зависимости  $M_S(T)$ .

Из этой зависимости следует, что температуры инициирования  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  и  $\text{Mn}_{11}\text{Ge}_8$  фаз равны  $\sim 120$  °С и  $\sim 300$  °С, соответственно, что полностью согласуется с магнитными измерениями.

Дифрактограммы пленок 20Mn/80Ge (приведены в диссертации) демонстрируют формирование фазовой последовательности при нагреве до 450 °С:



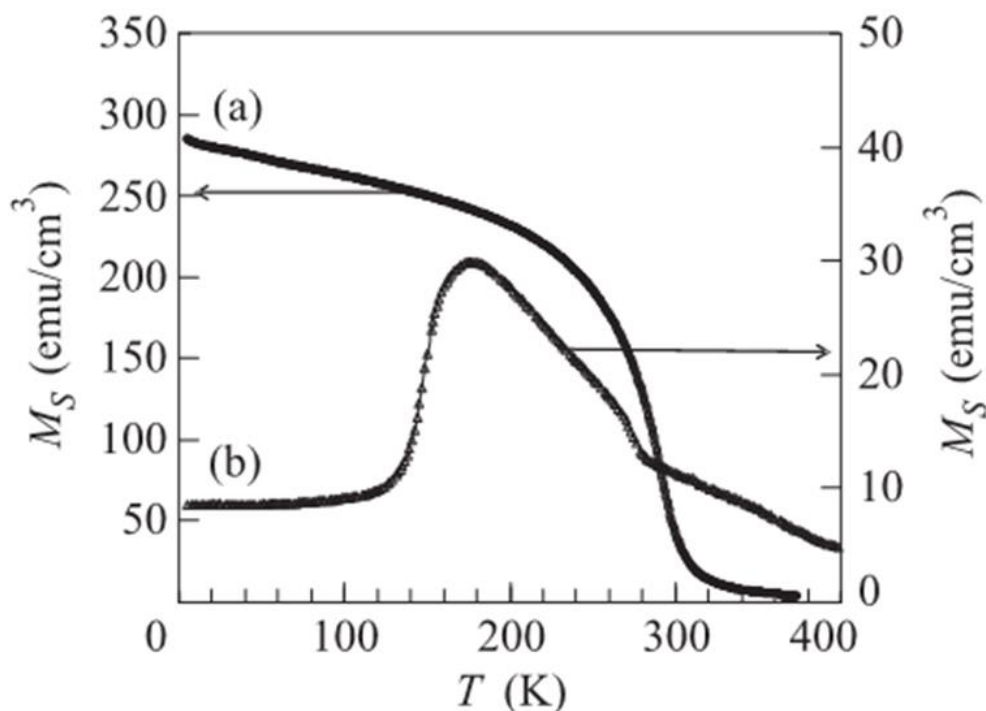


Рис.6.  
Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S(T)$ , измеренные в магнитном поле 5кЭ для 20Mn/80Ge пленочной системы после отжига при: 250 °C (a) и 400 °C (b).

Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S(T)$  (рис. 6.) полностью подтверждают последовательное формирование  $Mn_5Ge_3$  и  $Mn_{11}Ge_8$  фаз в пленках 20Mn/80Ge после отжигов при 250 и 400 °C, соответственно. Форма зависимости  $M_S(T)$  после отжига при 250 °C (рис. 6a.) показывает присутствие в образце только одной магнитной фазы с температурой Кюри  $T_C \sim 300$  К, которой обладает только  $Mn_5Ge_3$  фаза. Отличительной особенностью  $Mn_{11}Ge_8$ -фазы является присутствие ферромагнитного порядка в температурном диапазоне 150-275 К [8]. На рис. 6b приведена температурная зависимость намагниченности насыщения  $M_S(T)$  после отжига при 450 °C. Ее ход характерен для  $Mn_{11}Ge_8$  фазы как в массивных [8], так и в пленочных образцах.

**Пятая глава** посвящена анализу исследований твердофазных реакций в Mn/Ge пленках атомного состава 60Mn/40Ge.

В **разделе 5.1.** приведены результаты исследования структурных и магнитных изменений в при вакуумном отжиге пленок атомного состава 60Mn/40Ge.

На рис. 7 приведена зависимость намагниченности пленок от температуры отжига. Появление намагниченности при 120 °C и ее сильный рост при 250 °C указывает на перемешивание Mn и Ge слоев и начале твердофазного синтеза ферромагнитной фазы. Дальнейший отжиг выше 400 °C приводит к увеличению намагниченности, которая возрастает при 500 °C. Анализ зависимости намагниченности 60Mn/40Ge пленок от температуры отжига указывает на существование двух критических температур  $T_o \sim 120$  °C и  $T_o \sim 400$  °C, выше которых образуются две ферромагнитные фазы (рис. 7.).

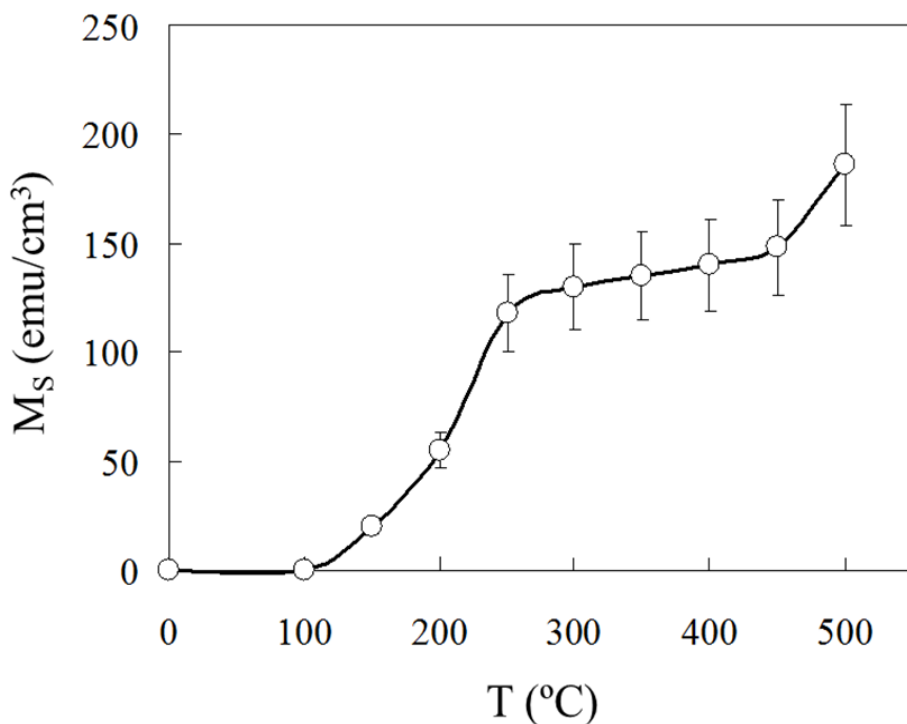


Рис. 7. Зависимость намагниченности насыщения  $M_S$  от температуры вакуумного отжига двухслойной 60Mn/40Ge пленки.

Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S(T)$  (рис.8.) показывают, что первая фаза, формирующаяся при  $T_o \sim 120$  °С, имеет температуру Кюри  $T_C \sim 300$  К (рис. 8а.), которая является характеристикой  $Mn_5Ge_3$  фазы. Вторая фаза имеет температуру инициирования  $T_o \sim 400$  °С, температуру Кюри  $T_C \sim 350$  К (рис.8б.) и намагниченность при комнатной температуре более чем в  $\sim 1.5$  раза выше, чем намагниченность  $Mn_5Ge_3$  фазы.

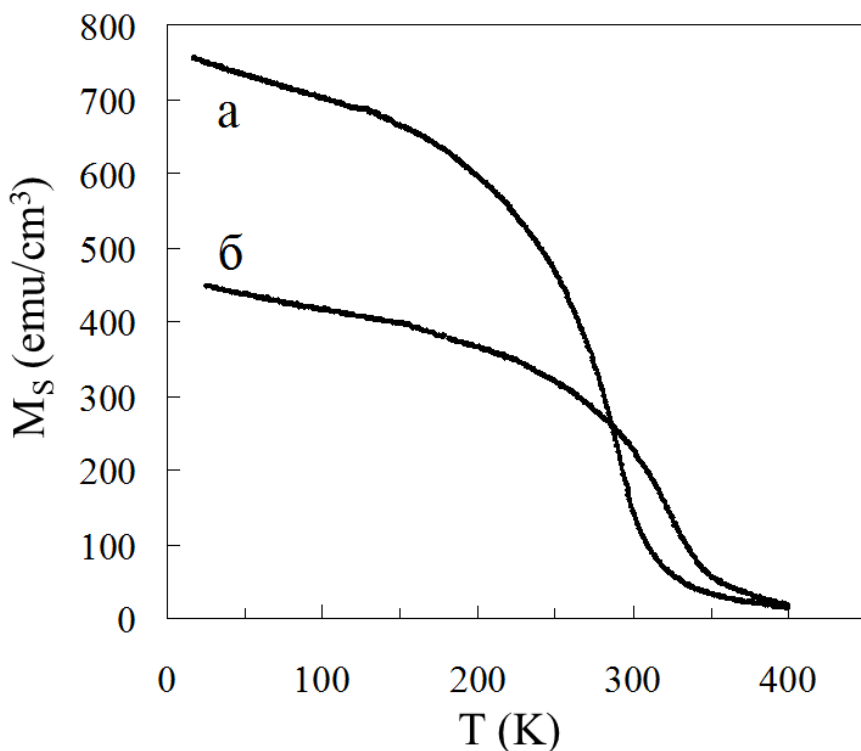


Рис. 8. Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_S$ , для 60Mn/40Ge пленочной системы, отожженной при: 250 °С (а) и 500 °С (б).

Дифрактограммы исходных 60Mn/40Ge пленок содержали слабые отражения от  $\alpha$ -Mn и Ge (рис.9.). При увеличении температуры отжига от 250 до 500 °C отражения от  $Mn_5Ge_3$  фазы не исчезали и новые фазы не образовывались. В связи с тем, что фаза с температурой инициирования  $T_o \sim 400$  °C имеет отражения от  $Mn_5Ge_3$  фазы и более высокие значения намагниченности насыщения и температуры Кюри, то следует 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  $Mn_5Ge_3C_xO_y$  [9], в которых примесные атомы, такие как C, N, O, внедряются в междоузлия  $Mn_5Ge_3$  без значительного изменения параметров решетки.

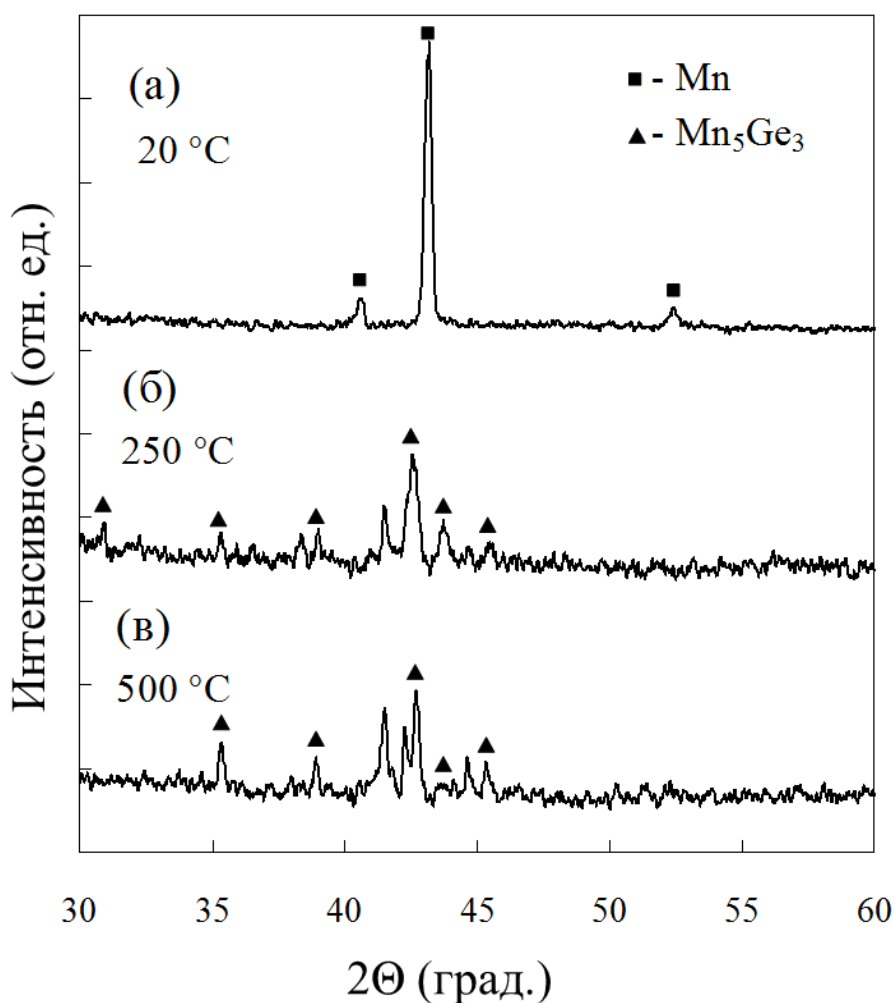


Рис. 9.  
Дифрактограммы пленочной системы 40Ge/60Mn: исходный образец (а), после отжигов при: 250 °C (б) и 500 °C (в).

Состав поверхности пленок после отжига и распределение элементов по толщине пленки исследовались с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС). Результаты профильного анализа 60Mn/40Ge образца после отжигов при 500 °C представлены на рис. 10.

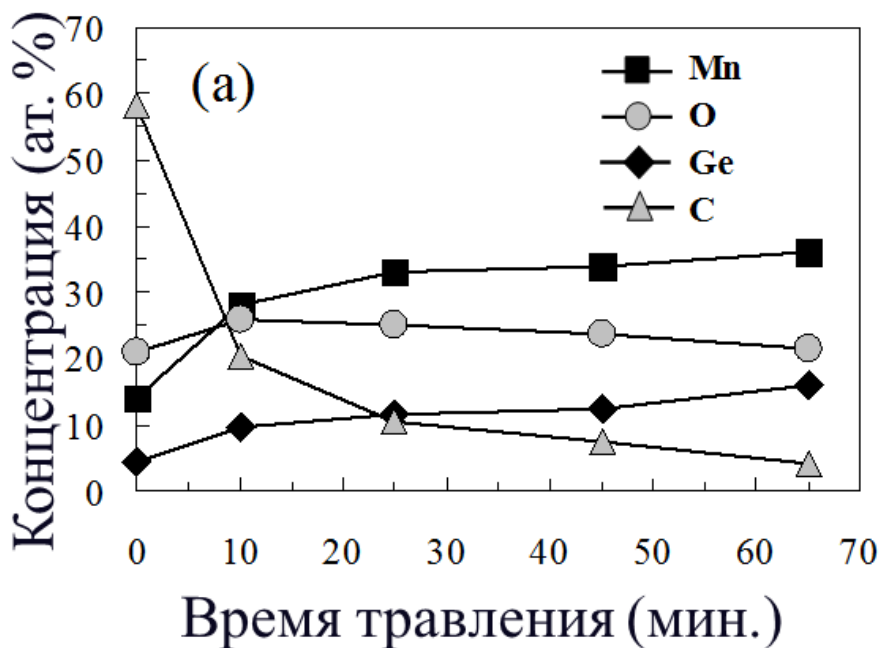


Рис. 10. Профили распределения элементов по глубине после отжига пленки 60Mn/40Ge при температуре 500 °C.

После удаления ионным травлением окисленного поверхностного слоя (порядка 20нм) кислород и углерод практически отсутствуют на исходных образцах. Высокие концентрации примесей С и О после отжига при 500 °C допускают их частичное внедрение в  $Mn_5Ge_3$  решетку с формированием фазы Новотного  $Mn_5Ge_3C_xO_y$ , в которой происходит химическое связывание атомов углерода и кислорода с атомами Mn. Образующиеся связи Mn-O и Mn-C не изменяют структурный тип и параметры  $Mn_5Ge_3$  решетки, а лишь увеличивают намагниченность насыщения и температуру Кюри.

Эти результаты позволяют записать фазовую последовательность в пленочной системе Mn/Ge атомного состава 60Mn/40Ge:



**В шестой главе** приведен анализ твердофазного синтеза в Mn/Ge двухслойной пленке атомного состава 80Mn/20Ge.

**Раздел 6.1.** содержит магнитные и структурные исследования в ходе вакуумного отжига.

На рис. 11а приведена эволюция намагниченности при росте температуры, указывающая на существование трех температур: 250 °C, 350 °C, 500 °C, при которых намагниченность имеет характерные изменения значения.



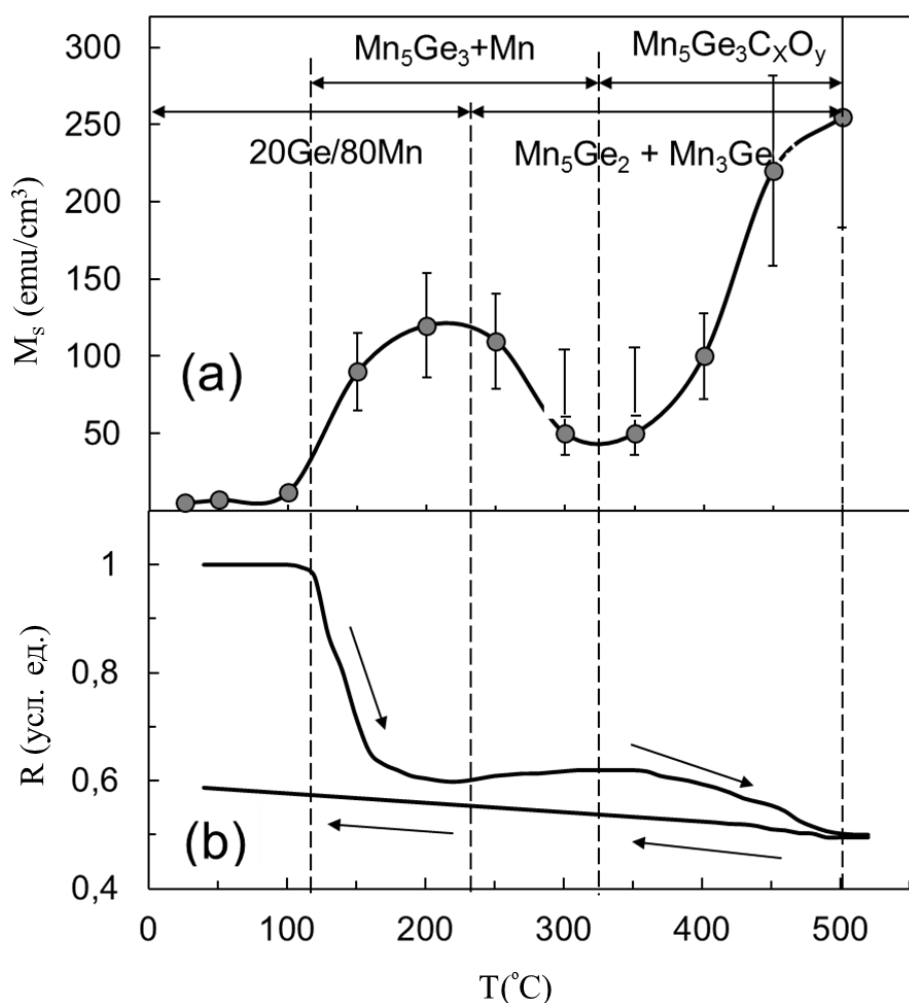
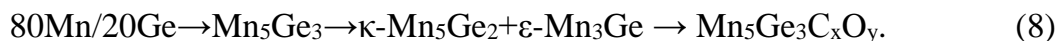


Рис.11 Зависимости намагниченности насыщения  $M_s$  (a) и электрического сопротивления  $R$  (b) двухслойной 80Mn/20Ge пленочной системы от температуры отжига.

На рис.11b приведена зависимость  $R(T)$  электрического сопротивления образцов от температуры отжига. Начало сильного перемешивания слоев Mn и Ge и формирование  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  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  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2$  и  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  фаз, который заканчивается при 400 °С. Падение сопротивления выше 370 °С соответствует повторному формированию  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  фазы.

Дифрактограммы пленочной системы Mn/Ge (рис.12) показали образование фазовой последовательности:



Изменение намагниченности насыщения от температуры отжига хорошо согласуется с образующей фазовой последовательностью (8): образование ферромагнитной  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  фазы с температурой инициирования  $T_o \sim 120$  °С и слабомагнитных  $\kappa\text{-Mn}_5\text{Ge}_2$ ,  $\varepsilon\text{-Mn}_3\text{Ge}$  фаз выше температуры  $T_o \sim 300$  °С. Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_s(T)$  полностью подтверждают последовательное формирование ферромагнитной  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  и слабомагнитных  $\text{Mn}_5\text{Ge}_2$  и  $\text{Mn}_3\text{Ge}$  фаз в 80Mn/20Ge пленках после отжигов при 250 °С и 400 °С, соответственно.

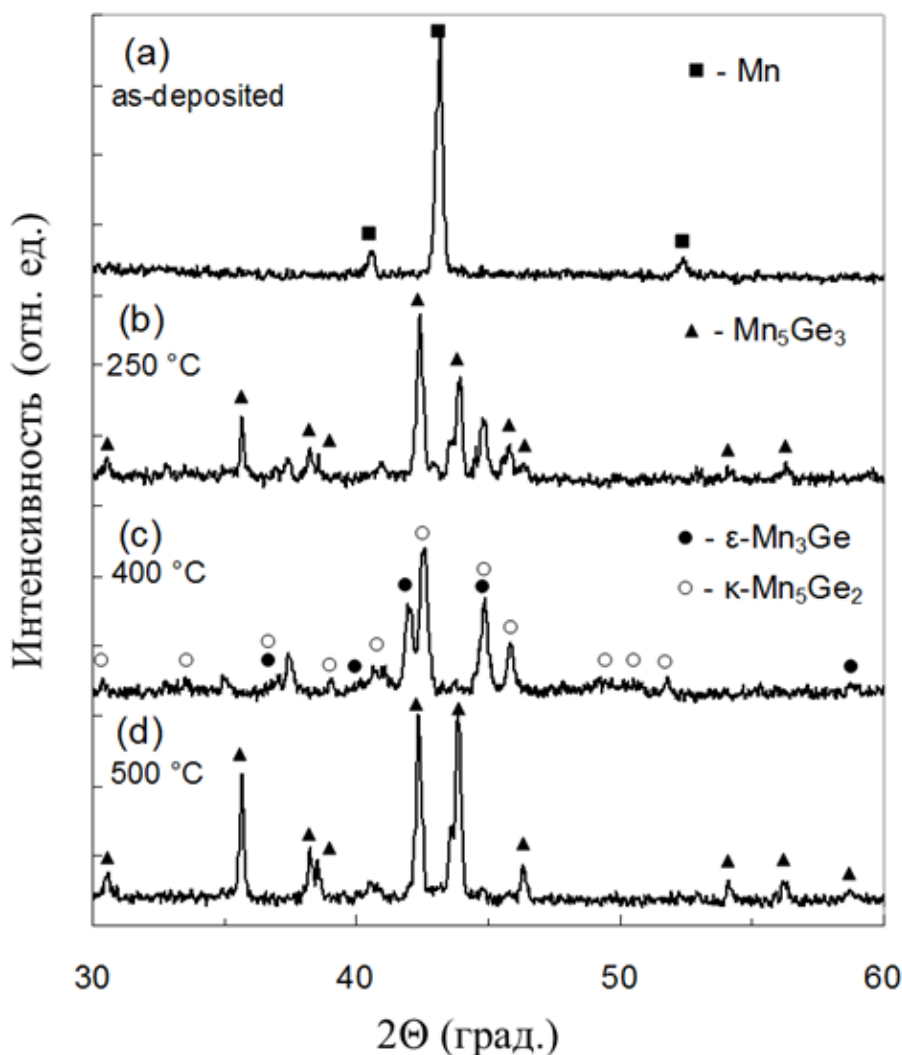


Рис.12 Дифрактограммы 20Ge/80Mn пленочной системы: исходный образец (a), после отжига при: 250 °C (b), 350 °C (c) и 500 °C (d).

После отжига при 250 °C  $M_S(T)$  (рис. 13a.) показывает фазу с температурой Кюри  $T_C \sim 300$  К, которой обладает  $Mn_5Ge_3$  фаза. Незначительная намагниченность, присутствующая в образцах после 400 °C, связана как с остатками  $Mn_5Ge_3$  фазы, так и с низкими значениями намагниченностей  $\epsilon$ - $Mn_3Ge$  и  $\kappa$ - $Mn_5Ge_2$  фаз (рис. 13b.). Образцы, обладающие большой намагниченностью после отжига при 500 °C, имели температуру Кюри  $T_C \sim 350$ -370 К (рис. 13c.).

Высокая температура Кюри и дифракционные отражения, принадлежащие  $Mn_5Ge_3$  фазе, указывают на влияние остаточных газов на магнитные свойства образцов после отжига при 500 °C. Известно, что в допированном углеродом  $Mn_5Ge_3$  намагниченность насыщения при комнатной температуре и  $T_C$  увеличиваются с увеличением концентрации углерода [10]. Гидрирование аморфных  $Ge_{1-x}Mn_x$  пленок значительно увеличивает намагниченность насыщения и коэрцитивную силу [11].

На рис.14 показаны относительные концентрации элементов от времени травления 20Ge/80Mn образцов после отжига при 500 °C. 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. 14.). В то же время,

для образца, отожженного до 400 °С, О и С присутствуют только на поверхности (спектры не показаны). Мало изменяются по глубине и спектры элементов.

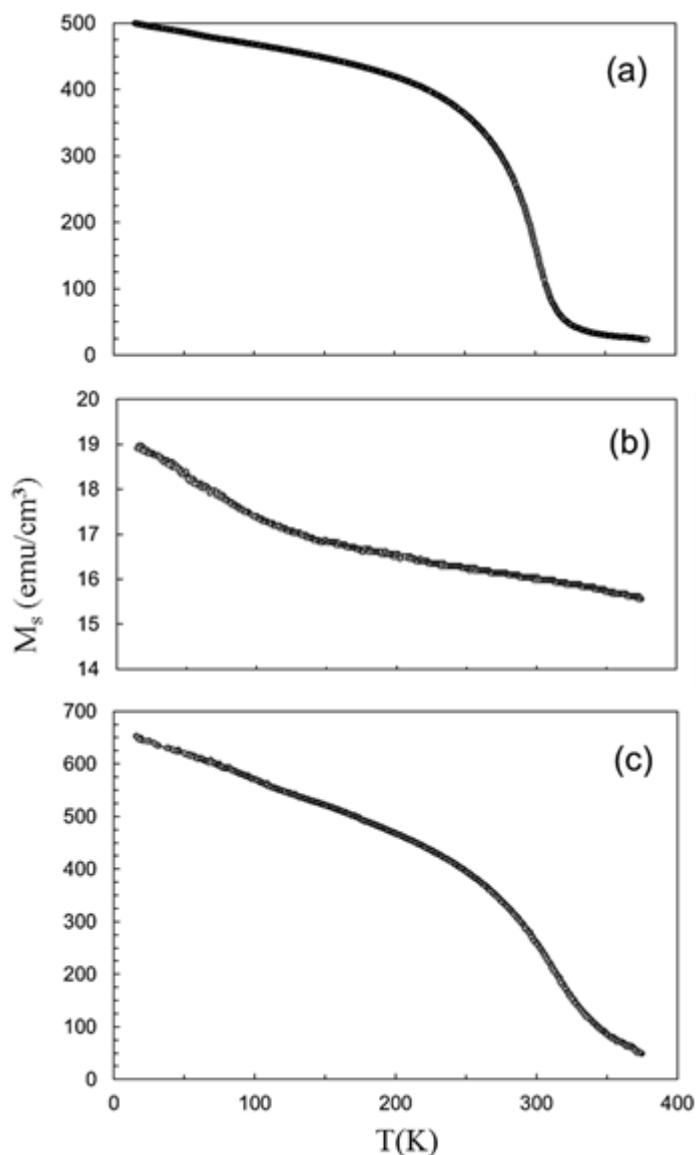


Рис.13 Температурные зависимости намагниченности насыщения  $M_s$ , измеренные в магнитном поле 5000 Oe для 20Ge/80Mn плёночной системы: после отжига при: 250 °С (a), 350 °С (b) и 500 °С (c)

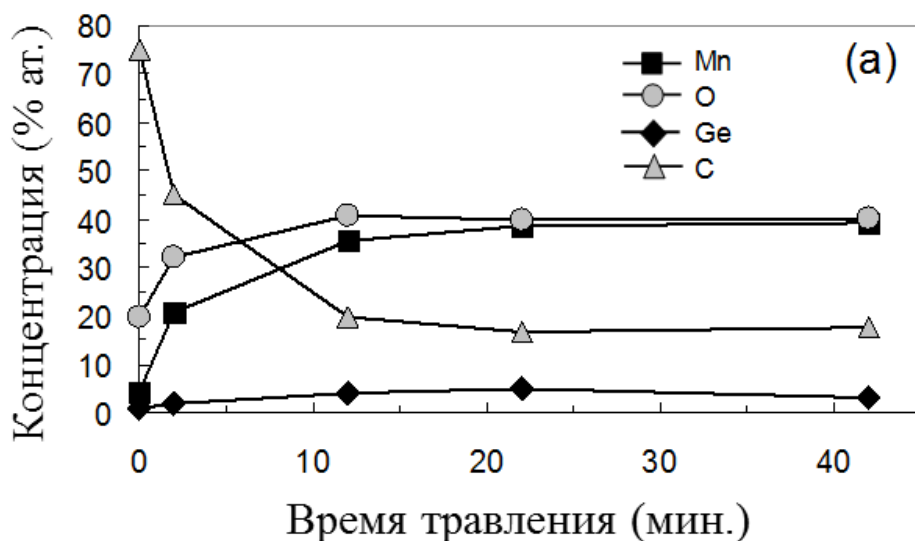


Рис.14 Профили распределения элементов по глубине после отжига пленки 80Mn/20Ge при температуре 500 °С.

Профили распределения элементов согласуются с рентгеновскими и магнитными измерениями, которые показывают формирование  $Mn_5Ge_3$  и Mn-O после отжига при 500 °С. Косвенным подтверждением внедрения С атомов и формирования углеродо-легированных 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  $Mn_5Ge_3C_{0.75}$  [12].

## 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:  
 $Fe/Mn \rightarrow (220\text{ °C}) Fe/\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (600\text{ °C}) \gamma\text{-FeMn}/\varepsilon\text{-FeMn} \rightarrow (800\text{ °C}) Fe/\varepsilon\text{-FeMn}$ .
2. Резистивным методом измерены температурные характеристики мартенситного перехода в стехиометрическом сплаве  $Fe_3Mn$  с температурами прямого (Ms) и обратного (As) перехода  $\sim 140\text{ °C}$ ,  $\sim 220\text{ °C}$  соответственно.
3. Установлена последовательность фаз в тонкопленочной системе Mn/Ge трех разных составов, возникающая в результате твердофазного синтеза и последующего отжига при возрастающей температуре:
  - $20Mn/80Ge \rightarrow Mn_5Ge_3(120\text{ °C}) \rightarrow Mn_{11}Ge_8(300\text{ °C})$ ,
  - $60Mn/40Ge \rightarrow Mn_5Ge_3(120\text{ °C}) \rightarrow Mn_5Ge_3C_xO_y(450\text{ °C})$ ,
  - $80Mn/20Ge \rightarrow Mn_5Ge_3(120\text{ °C}) \rightarrow k\text{-}Mn_5Ge_2 + \varepsilon Mn_3Ge \rightarrow Mn_5Ge_3C_xO_y(400\text{ °C})$ .
4. Структура и магнитные свойства пленок MnGe с атомарным соотношением 40Ge/60Mn и 20Ge/80Mn, полученных отжигом при 400 °С, указывает на формирование фазы Новотного  $Mn_5Ge_3C_xO_y$ .
5. Температура инициирования твердофазной реакции в двухслойной пленке Mn/Ge, вне зависимости от состава, в результате которой образуется фаза  $Mn_5Ge_3$  равна  $T_o = 120\text{ °C}$ . Эта температура близка к температуре  $T_s$  спиноподального распада в твердом  $Mn_xGe_{1-x}$  растворе  $T_o = T_s = 120\text{ °C}$ . Это предполагает общие химические механизмы возникновения фазы  $Mn_5Ge_3$  при твердофазной реакции в двухслойной пленке Mn/Ge и при спиноподальном распаде в твердом растворе  $Mn_xGe_{1-x}$ .

## Публикации по теме диссертации

Публикации в 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. Баюков, 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, Bondarenko G.N., Patrin G.S., Yurkin G.Yu. // 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.

### Другие публикации

1. Жигалов, В.С., Мацынин, А.А. Магнитные и фазовые превращения в пленках системы Fe-Mn. // «Акт. проблемы авиации и космонавтики», Научно-практическая конференция. студентов и молодых ученых / Красноярск, СибГАУ, 2008. - С. 125
2. Жигалов, В.С., Мацынин, А.А. Рентгеноструктурные исследования процессов твердофазного синтеза в пленках системы Fe-Mn» // Межвуз. рег. научная конф. студентов, аспирантов и молодых ученых-физиков НКСФ-XXXVII / Красноярск, СФУ. 2008. - С. 203.
3. Жигалов, В.С., Мацынин, А.А. Твердофазный синтез магнитных пленок // Труды XII международной научно-практической конференции «Решетневские чтения» / Красноярск, 2008. - С. 204.
4. Жигалов, В.С., Мацынин, А.А. Мартенситные фазовые превращения в FeMn пленках / // «Акт. проблемы авиации и космонавтики», Научно-практическая конференция. студентов и молодых ученых/ Красноярск, СибГАУ, 2009. – С. 374
5. Zhigalov, V.S. Solid-phase synthesis of epitaxial Mn/Fe nanofilms: structural and magnetic investigations / V.S. Zhigalov, V. G. Myagkov, O.A. Bayukov, L. E. Bykova, G.N. Bondarenko, A.A. Matsynin.// Program and abstract. IV Euro-Asian Symposium «Trends in magnetism»: Nanospintronics (EASTMAG-2010) / Ekaterinburg 2010. - P. 202.
6. Zhigalov, V.S Synthesis of Ferromagnetic  $Mn_xGe_{1-x}$  Phases by Interlayer Solid-State Reactions / V.S. Zhigalov, A.A. Matsynin, V.G Myagkov, L.E. Bykova G.N. Bondarenko. // Book of Abstracts Int. Conf. “Functional Materials” ICFM-2011 /Ukraine, Crimea, Partenit, 2011. - P. 151.
7. Zhigalov, V.S. Synthesis of ferromagnetic MnGe phases by interlayer solid-state reactions /V.S. Zhigalov, V.G., Myagkov, L.E. Bykova, A.A. Matsynin // Book of Abstracts. Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2011) / Moscow 2011. - P. 721.
8. Жигалов, В.С. Твердофазный синтез ферромагнитных  $Mn_xGe_{1-x}$  фаз в Mn/Ge двухслойных нанопленках / В.С Жигалов, В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, А.А. Мацынин, Г.Н. Бондаренко. // Тезисы докладов XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии/ Волгоград, 2011, Т.2, - С. 286.
9. Мацынин, А.А. Магнитные свойства пленок MnGe разного состава, полученных твердофазным синтезом / А.А. Мацынин, В.С. Жигалов, В.Г. Мягков. / Восемнадцатая

Всерос. науч. конф. студентов-физиков и молодых ученых: материалы конф.(ВНКСФ-18) / Красноярск, 2012. - С. 621.

10. Myagkov, V.G. Solid-state formation of ferromagnetic germanides in 40Ge/60Mn magnetism, giant magnetostriction and magnetocaloric / V.G. Myagkov, A.A. Matsynin, V.S. Zhigalov. // V Euro-Asian simposium "Trend in MAGnetism": Nanomagnetism /Vladivostok 2013. - С. 211.

### **Цитируемая литература:**

1. Седов, В. Л. Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара / В.Л. Седов // Антиферромагнетизм гамма-железа. Проблема инвара / . – Москва: Наука, 1987. – С. 287.
2. Dietl, T. Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets / T. Dietl // Nat Mater. – 2003. – Т. 2, № 10. – С. 646-648.
3. Моргунов, Р. Б. Наноструктуры ферромагнитных полупроводников- будущее спинтроники / Р.Б. Моргунов, А.И. Дмитриев // Рос.хим.ж. – 2009. – Т. LIII, № 2. – С. 36.
4. Dietl, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides / T. Dietl // Nat Mater. – 2010. – Т. 9, № 12. – С. 965-974.
5. Дмитриев, А. И. Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников /А.И. Дмитриев / Book Спиновая динамика в наноструктурах магнитных полупроводников / Editor. – Черноголовка, 2008. – С. 22.
6. Wang, Y. Tadpole shaped  $\text{Ge}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}$  magnetic semiconductors grown on Si / Y.Wang, F. Xiu, J. Zou., K. L. Wang., A.P. Jacob // Applied Physics Letters. – 2010. – Т. 96, № 5. – P. 051905.
7. Nowotny, H. In phase stability in metals and alloys. / H. Nowotny – New York: McGraw-Hill, 1966. – P. 594.
8. Biegger, E. Intrinsic ferromagnetism versus phase segregation in Mn-doped Ge / E. Biegger, L. Stäheli, M. Fonin, U. Rüdiger, Y. S. Dedkov // Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 101, № 10. – P. 103912.
9. Corbett, J. D. Widespread Interstitial Chemistry of  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ -Type and Related Phases. Hidden Impurities and Opportunities / J. D. Corbett, E. Garcia, A.M. Guloy, W.-M. Hurng, Y.-U. Kwon, E.A. Leon-Escamilla // Chemistry of Materials. – 1998. – Т. 10, № 10. – P. 2824-2836.
10. 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, C. Duska, J. Lu, R. Hull, J.A. Floro, S.A. Wolf // Journal of Applied Physics. – 2012. – Т. 111, № 3. – P. 033916.
11. Qin, Y.-F. Effect of hydrogenation on transport and magnetic properties in homogeneous amorphous  $\text{Mn}_x\text{Ge}_{1-x}:\text{H}$  films / Y.-F. Qin, S.-S. Yan, S.-Q. Xiao, Q. Li, Z.-K. Dai, T.-T. Shen, S.-S. Kang, Y.-Y. Dai, G.-L. Liu, Y.-X. Chen, L.-M. Mei // Journal of Applied Physics. – 2011. – Т. 109. – P. 083906.
12. Gajdzik, M. Strongly enhanced Curie temperature in carbon-doped  $\text{Mn}_5\text{Ge}_3$  films / M. Gajdzik, C. Sürgers, M.T. Kelemen, H.V. Löhneysen // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2000. – Т. 221, № 3. – P. 248.