

# ОСОБЕННОСТИ МИКРОСТРУКТУРЫ И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ГЕТЕРОСИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ Si/GeMn, ПО ДАННЫМ XAFS-СПЕКТРОСКОПИИ

*С. Б. Эренбург*<sup>a,b\*</sup>, *С. В. Трубина*<sup>a</sup>, *В. А. Зверева*<sup>a</sup>, *В. А. Зиновьев*<sup>c</sup>,  
*А. В. Кацюба*<sup>c</sup>, *А. В. Двуреченский*<sup>c</sup>, *К. Квашнина*<sup>d,e</sup>, *М. Воелсков*<sup>f\*\*</sup>

<sup>a</sup> *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>b</sup> *Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>c</sup> *Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>d</sup> *Rossendorf Beamline at European Synchrotron Radiation Energy (ESRF)  
38043, Grenoble, France*

<sup>e</sup> *Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Institute of Resource Ecology  
01328, Dresden, Germany*

<sup>f</sup> *Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR), Institute of Ion Beam Physics and Materials Research  
01328, Dresden, Germany*

Поступила в редакцию 31 июля 2018 г.,  
после переработки 2 сентября 2018 г.  
Принята к публикации 4 сентября 2018 г.

В рамках использовавшихся методов (спектроскопии ближней и протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения, атомно-силовой микроскопии, резерфордского обратного рассеяния) проведено исследование особенностей микроструктуры и элементного состава магнитных систем Si/GeMn, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии и содержащих квантовые точки. Во всех образцах обнаружено интенсивное перемешивание атомов Ge и Si. Степень перемешивания (диффузии) коррелирует с условиями синтеза образцов. Для подобных систем охарактеризованы непосредственные контакты атомов германия с атомами марганца, обнаружено присутствие марганца с тетраэдрической координацией в междоузлиях, а также замещение марганцем германия и кремния в узлах решетки. Присутствие стехиометрических фаз Ge<sub>8</sub>Mn<sub>11</sub>, Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> не обнаружено. Установлены корреляции величин координационных чисел Ge, Si и Mn в сфере окружения Ge как с величиной потока Mn (температурой испарителя), так и с температурой, при которой были выращены квантовые точки, а также с другими условиями синтеза, определена концентрация марганца в образцах.

DOI: 10.1134/S0044451019020159

## 1. ВВЕДЕНИЕ

### 1.1. Ферромагнитные полупроводники

Открытие ферромагнитных (ФМ) полупроводников и исследование их физических свойств уже давно привлекают особое внимание исследователей

в связи с их уникальными магнитными и оптическими свойствами и широким спектром возможных применений [1–3]. В последнее время появились исследования новых ФМ-полупроводников, которые могут позволить использовать потенциальные преимущества новых функциональных элементов из материалов, рассеивающих малую мощность. Такая возможность может быть реализована в подобных системах благодаря уникальной способности контролировать ферромагнетизм электрическим полем

\* E-mail: simon@niic.nsc.ru

\*\* M. Voelskow

[4]. В этом направлении уже приложены огромные усилия для создания и исследования такого рода новых материалов. Легированные марганцем гетероструктуры Ge/Si привлекли особое внимание из-за их совместимости с современной технологией кремниевой микроэлектроники и возможности иметь более высокую температуру Кюри  $T_C$ , чем температуры, характерные для материалов группы  $A^{III}B^V$  [4].

В последнее время был достигнут огромный прогресс в решении фундаментальных проблем в росте высококачественных пленок Ge, легированных марганцем. Новые легированные марганцем германиевые структуры с контролируемым ферромагнетизмом при комнатной температуре весьма перспективны для создания таких функциональных элементов, как магниторезистивная память, датчики поля, спиновые транзисторы, реконфигурируемые логики и элементы для квантовой обработки информации. При этом есть и проблемы: экспериментальные результаты показывают, что Mn плохо растворяется в Ge и предпочитает агломерировать с образованием интерметаллических соединений, имеющих довольно низкие температуры ФМ-перехода [4]. Для решения этих проблем весьма перспективны системы Si/GeMn, содержащие слои квантовых точек [4, 5]. Для таких структур установлено ФМ-поведение при достаточно высоких температурах (выше 400 K) и отсутствие стехиометрических фаз  $Ge_3Mn_5$  и  $Ge_8Mn_{11}$ , образующихся при синтезе однородных пленок и имеющих существенно более низкие температуры ФМ-перехода [4]. Методом масс-спектрометрии вторичных ионов (secondary ion mass spectrometry, SIMS) показано, что в системах Si/GeMn, содержащих квантовые точки с 2-процентным содержанием марганца, образуется сплав GeMn, но уже в 10-процентном образце существенная часть Mn смешивается с Si с образованием силицидов [5]. Подобные образцы Si/GeMn, различающиеся топологией, содержанием магнитной примеси и условиями приготовления, были синтезированы для наших исследований методом молекулярной эпитаксии.

Перспективной целью исследований является определение оптимального состава системы Si/GeMn, обеспечивающего наиболее ярко выраженные магнитные свойства.

### 1.2. Метод EXAFS-спектроскопии для расчета подобных структур

При расчете энергетического спектра наносистем и интерпретации экспериментальных резуль-

татов, связанных с его особенностями, а также при конструировании элементов с заданными электронными свойствами необходимо учитывать особенности их локальной структуры. Известно, что локальные искажения структуры в тонких слоях и нанокластерах не могут быть достоверно определены традиционными методами рентгеноструктурного анализа или электронно-дифракционными методами из-за отсутствия дальнего порядка упорядочения в подобных системах. Методы спектроскопии EXAFS (extended X-ray absorption fine structure) и XANES (X-ray absorption near edge structure) с использованием мощных источников синхротронного излучения предоставляют уникальную возможность для решения подобных задач [6, 7]. Эти методы, основные при выполнении данной работы, дают возможность определить параметры локального окружения атомов: межатомные расстояния, координационные числа, симметрию окружения и типы атомов окружения, факторы Дебая – Валлера, определить сдвиги электронных уровней, а также оценить зарядовые состояния атомов.

Следует отметить, что в последнее время появился ряд работ, в которых методы EXAFS и XANES успешно применены для исследования полупроводниковых гетеросистем, содержащих полупроводниковые нанокластеры Ge (квантовые точки) в Si [8–15] (в том числе наши работы [14, 15]), для которых достоверно установлено существование дискретного энергетического спектра носителей заряда, локализованных в данных системах.

Нам не известны работы с использованием методов EXAFS и XANES, в которых были бы исследованы подобные системы, содержащие квантовые точки с магнитными примесями, поскольку в таком случае приходится исследовать тонкий (1–5 нм) поверхностный слой, с небольшим (несколько процентов) содержанием магнитной примеси.

В нескольких работах [4, 5, 16–18] при исследовании структур, полученных при аналогичных условиях роста (квантовые точки германия с примесью марганца, полученные в едином процессе эпитаксии), фактически не было охарактеризовано непосредственное взаимодействие атомов Ge и Mn и не были определены параметры микроструктуры (межатомные расстояния и координационные числа для Ge–Mn). В подобных образцах количество атомов марганца, находящихся в непосредственном контакте с атомами германия, весьма мало, и этого, по-видимому, оказалось недостаточно для достоверного получения подобной информации. Только в работе [19], в которой синтез многослойных образцов

GeMn толщиной 40 нм был проведен двумя методами (с последовательным и одновременным эпитаксиальным нанесением слоев Ge и Mn, но в отсутствие слоев кремния и без квантовых точек), с использованием анализа MnK-спектров EXAFS было обнаружено непосредственное взаимодействие атомов Ge и Mn и были определены расстояния Ge–Mn. По данным этой работы наиболее вероятно, что атомы марганца при его небольших концентрациях (около 10 %) расположены в узлах кристаллической решетки Ge, а также в междоузлиях кубической решетки Ge с координатами (1/4; 1/4; 3/4) с тетраэдрическим окружением. При этом положение атомов Mn в междоузлиях решетки Ge с координатами (3/8; 5/8; 3/8) с гексагональным окружением по данным работы [19] маловероятно. В этой работе по результатам модельных расчетов экспериментальных MnK-спектров EXAFS для кластеров MnGe определены межатомные расстояния в ближайших сферах окружения Mn. Две наиболее вероятные позиции атомов Mn: 1) замещение атома Ge — ближайшее расстояние Mn<sub>1</sub>–Ge = 2.44 Å; 2) положение в междоузлиях с тетраэдрическим окружением — расстояния Mn<sub>2</sub>–Ge = 2.44 Å и Mn<sub>2</sub>–Ge = 2.82 Å.

При более высоких концентрациях марганец может образовать заметное количество структурных фаз с германием (Ge<sub>3</sub>Mn<sub>5</sub> ( $T_C \approx 296$  K), Ge<sub>8</sub>Mn<sub>11</sub> ( $T_C \approx 270$  K) [16,19]) или агломерировать в металлические кластеры [16] в виде нанопроволок или нитей [5]. Но при этом следует отметить, что по данным работы [5] в квантовых точках германия при концентрации марганца до 10 % находится до 75 % атомов Mn, а при концентрациях свыше 10 % происходит диффузия атомов марганца в напряженный выпележащий закрывающий слой кремния и в напряженный (растянутый в плоскости роста) слой кремния под квантовыми точками германия.

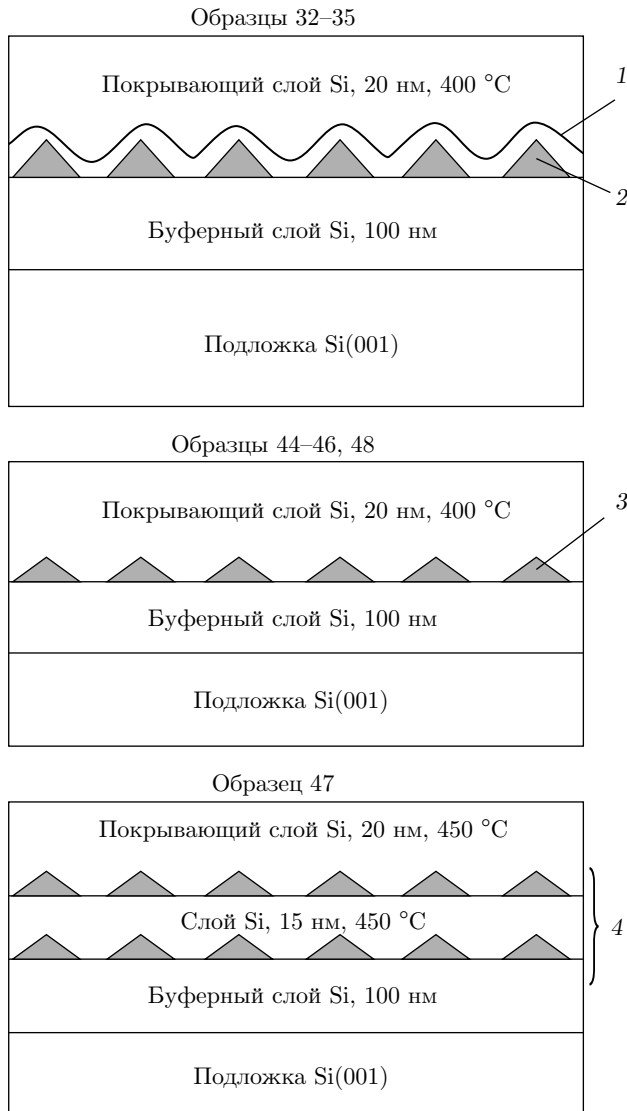
## 2. СИНТЕЗ СТРУКТУР

Структуры с квантовыми точками SiGe с различным содержанием Mn выращивались в установке молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ), оснащенной электронно-лучевым испарителем для Si и тиглями для Mn и Ge. После стандартной процедуры химической очистки подложки Si(100) загружались в камеру установки МЛЭ. Далее очистка поверхности загруженных образцов состояла из удаления защитного слоя SiO<sub>2</sub> при температуре 750 °C в слабом потоке Si. Чтобы избежать нежелательного влияния возможного остаточного загрязнения по-

верхности на формирование структур, для всех образцов на чистую поверхность подложки осаждали буферный слой кремния толщиной 100 нм при температуре 500 °C. На подложки с выращенным буферным слоем Si при одновременном потоке Ge и Mn осаждались слои Ge:Mn при различных температурах подложки в диапазоне от 400 до 550 °C. Скорость осаждения Ge была около 0.1 Å/с. Количество осажденного Ge составляло 7.5 монослоев (МС) в серии образцов 32–35 и 8 МС в серии 44–48, а количество марганца менялось от образца к образцу путем изменения скорости осаждения Mn.

На рис. 1 приведены схемы синтезированных структур. Температуры синтеза и скорости осаждения Mn в процессе синтеза, от которых зависит концентрация Mn в образцах, представлены в таблице (см. ниже). Величины процентного содержания Mn, полученные из экспериментов по обратному резерфордскому рассеянию, для образцов 32, 33, 34 и 35 составляют соответственно около 22, 8, 4 и 11 %. В указанных условиях синтеза совместное осаждение Ge и Mn на поверхность кремния приводило к формированию трехмерных наностроек GeMn (квантовых точек). Согласно данным, полученным методом атомно-силовой микроскопии (atomic-force microscope, AFM), увеличение содержания Mn в исследуемых структурах приводит к увеличению размеров квантовых точек и уменьшению их плотности (рис. 2а). Из полученных AFM-данных следует, что марганец играет роль сурфактанта, присутствие которого на поверхности растущей пленки приводит к увеличению коэффициента поверхностной диффузии и, соответственно, к укрупнению островков и уменьшению их плотности. Эффект аналогичен повышению температуры роста. При высоких концентрациях марганца (более 20 %) проявляется каталитический эффект: марганец скапливается на одной из сторон островка и стимулирует рост в этом направлении, приводя к формированию нанопроволок на поверхности структур (рис. 2б).

Во всех образцах слой квантовых точек GeMn был закрыт слоем Si толщиной около 20 нм. Поскольку при заращивании квантовых точек кремнием может происходить размытие границы раздела Ge/Si, в образцах первой серии (32–35) квантовые точки были закрыты тонким (толщиной 2 нм) защитным слоем Si при температуре 200 °C, после нанесения которого осаждался высокотемпературный (400 °C) слой Si толщиной 20 нм. В образцах второй серии 44–48 низкотемпературный слой отсутствовал.



**Рис. 1.** Схемы образцов Si/GeMn, полученных методом МЛЭ при различных условиях синтеза и с различным содержанием примеси марганца: 1 — низкотемпературный (200 °C) слой Si, 2 нм; 2 — квантовые точки MnGe, 7.5 МС Ge; 3 — квантовые точки MnGe, 8 МС Ge; 4 — пять двойных слоев квантовых точек MnGe, разделенных слоем Si; 8 МС Ge;  $T$  [°C] — температура синтеза; эффективные толщины квантовых точек приведены в монослоях

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

#### 3.1. Методика измерений XAFS-спектров

Спектры XANES и EXAFS измерены на станции BM20 (Rossendorf Beamline, ESRF, Гренобль, Франция) во флуоресцентном режиме при комнатной температуре. В качестве входного кристалла-монохроматора использовался Si(111), для фокусировки пучка в горизонтальной и вертикальной

плоскостях использовались два зеркала с Rh-покрытием. Флуоресцентное излучение от образцов регистрировалось 12-элементным Ge-детектором. Поток квантов при съемке спектров германия составлял примерно  $3 \cdot 10^{11}$  фотон/с в пучке размером 200 мкм  $\times$  5 мм. Пластины с полупроводниковыми структурами приклеивались на столик и помещались под пучок монохроматического синхротронного излучения под углом около 1°. Спектры EXAFS измерялись в области GeK-края поглощения в диапазоне энергий 10858–12082 эВ, что соответствует интервалу по волновому числу  $k$  до  $14 \text{ \AA}^{-1}$  (энергия GeK-края поглощения 11103 эВ). Для некоторых образцов с высоким содержанием марганца удалось получить XANES-спектры в области K-края поглощения марганца. Осциллирующие части спектров поглощения  $\chi(k)$  в интервале  $\Delta k = 3\text{--}13 \text{ \AA}^{-1}$ , а также модули фурье-преобразования (радиальные структурные функции без учета фазового сдвига) экспериментальных GeK-спектров EXAFS образцов 32–35 (рис. 3) с защитным низкотемпературным Si-покрытием и образцов 44–48 без такого покрытия (рис. 4) получены с использованием программы VIPER [20]. Моделирование EXAFS-спектров проводилось с использованием программного пакета EXCURVE 98 [21].

#### 3.2. Обработка и моделирование EXAFS-спектров

Параметры микроструктуры квантовых точек GeMn/Si определены из анализа экспериментальных GeK (а не MnK, как в работе [19]) EXAFS-спектров, поскольку в исследуемых образцах содержится очень малое количество атомов Mn (несколько атомных процентов от нескольких нанесенных моноатомных слоев GeMn/Si), а атомов Ge существенно больше, и спектры германия существенно более интенсивны, чем спектры марганца.

Предложены простые схемы EXAFS-моделирования, включающие только близлежащие к поглощающему атому атомы окружения ( $\Delta R = 1.0\text{--}2.8 \text{ \AA}$ ) и небольшое количество определяемых структурных параметров, которые могут позволить установить и количественно охарактеризовать присутствие Mn в непосредственной близости от атомов Ge. В рамках таких схем были «профильтрованы» по  $R$  исходные спектры и выделен вклад только от рассеяния на ближайшей сфере окружения относительно атомов германия.

Анализ литературных данных [19] позволяет предположить, что атомы Mn находятся в несколь-

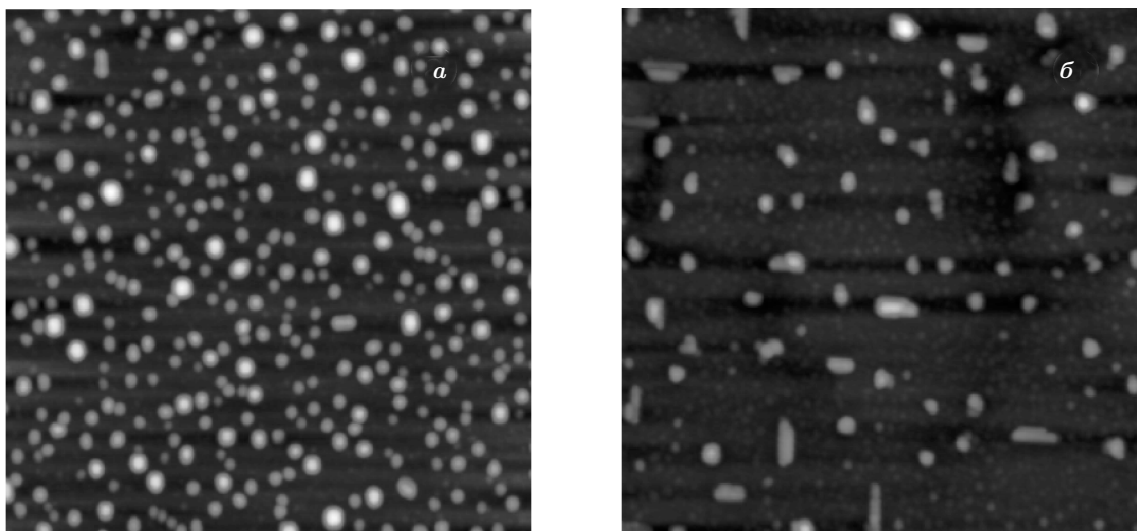


Рис. 2. AFM-изображения участков ( $1.5 \times 1.5 \text{ мкм}^2$ ) поверхности структур  $\text{Mn}_{1-x}\text{Ge}_x/\text{Si}(100)$ , полученных при осаждении Ge (7.5 МС) с разным процентным отношением Mn/Ge: а — 4%; б — 21%. Температура осаждения Ge и Mn —  $450^\circ\text{C}$ . Скорость осаждения Ge —  $0.1 \text{ \AA}/\text{с}$

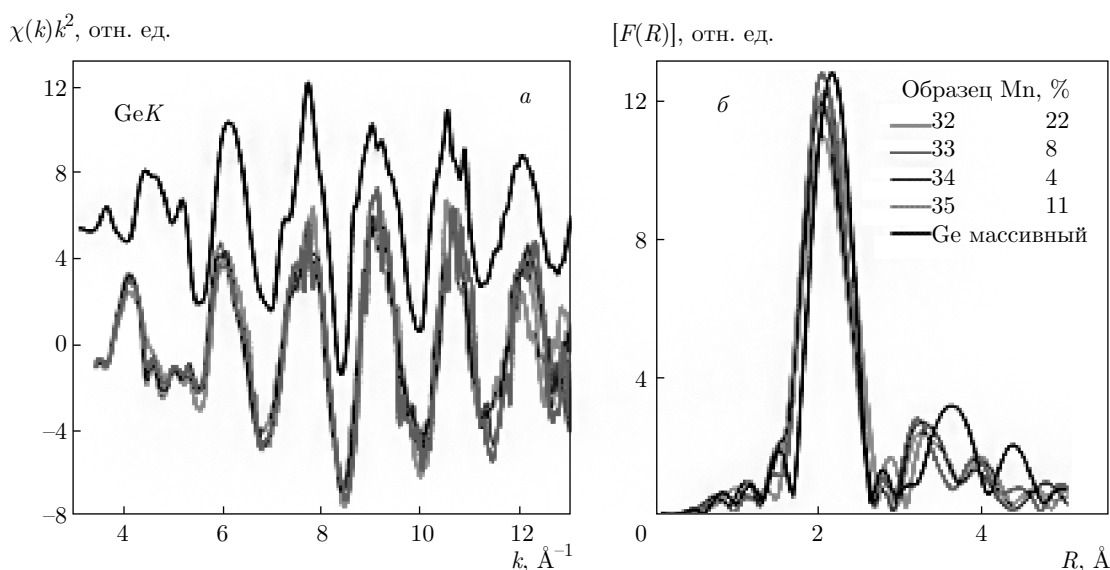
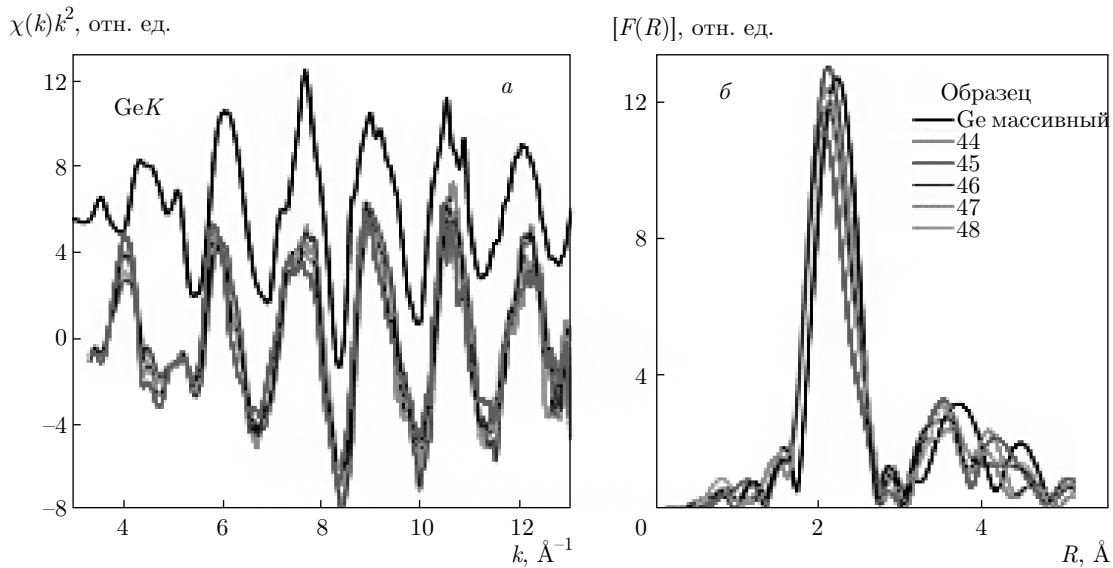


Рис. 3. (В цвете онлайн) а) Экспериментальные GeK-спектры EXAFS образцов 32–35 с различным содержанием Mn, определенным методом резерфордовского обратного рассеяния, и с низкотемпературным ( $200^\circ\text{C}$ ) защитным слоем Si толщиной 2 нм. б) Модули фурье-преобразования (радиальные структурные функции без учета фазового сдвига) экспериментальных GeK-спектров EXAFS образцов 32–35

ких возможных структурных состояниях в исследуемой системе: 1) в узлах; 2) в междоузлиях германиевой матрицы, разбавленной кремнием; 3) в стехиометрических фазах с германием; 4) в металлических кластерах. На предварительном этапе расчета варьировались («отпускались») координационные числа Ge–Ge, Ge–Si, Ge–Mn и в результате было

установлено, что их сумма весьма близка к четырем.

В первом приближении (для расчета межатомных расстояний Ge–Ge и Ge–Si) спектры были промоделированы без учета атомов марганца. Результаты моделирования дают расстояния Ge–Ge =  $2.44 \text{ \AA}$  и Ge–Si =  $2.39 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с нашими данными, полученными ранее при анализе структур



**Рис. 4.** (В цвете онлайн) *а*) Экспериментальные GeK-спектры EXAFS образцов 44–48 без низкотемпературного защитного покрытия кремнием и с различной температурой роста квантовых точек. *б*) Модули фурье-преобразования (радиальные структурные функции без учета фазового сдвига) экспериментальных GeK-спектров EXAFS образцов 44–48

с квантовыми точками Ge [14, 15]. Эти расстояния затем были фиксированы и при расчете структур с учетом атомов марганца.

В соответствии с работой [19], было предположено, что при совместной эпитаксии германия с марганцем атомы Mn с большой вероятностью могут замещать атомы Ge (а в случае квантовых точек и атомы Si) или занимать положения с координатами  $(1/4; 1/4; 3/4)$  в междоузлиях кубической решетки Ge.

### 3.3. Два варианта структурной модели

При моделировании спектров наших образцов Si/GeMn с квантовыми точками мы включали в рассмотрение 1) только одно стартовое расстояние Ge–Mn = 2.44  $\text{\AA}$  для первой модели с замещением атомами Mn атомов Ge или Si; 2) замещение (стартовое расстояние Ge–Mn = 2.44  $\text{\AA}$ ) и внедрение в междоузлия (стартовые расстояния Ge–Mn = 2.44  $\text{\AA}$ , 2.82  $\text{\AA}$ ) в соответствии с работой [19] для второй модели, включающей оба варианта положения атомов Mn в решетке. Все приведенные расстояния соответствуют первому максимуму рассеяния (см. рис. 3б и 4б), который мы рассматривали при моделировании после «фильтрации» в  $R$ -пространстве экспериментальных спектров.

Чтобы исключить возможные ошибки при «подгонке» большого числа параметров, был рассчи-

тан реперный спектр пленки чистого Ge (толщиной 50  $\text{\AA}$ ) и для него получены следующие параметры:  $S_0^2 = 0.89$  — фактор амплитудного подавления вследствие многоэлектронных процессов,  $E_F = -13.1$  эВ — «энергия уровня Ферми». Эти параметры были затем фиксированы при расчетах остальных спектров.

### 3.4. Первый вариант модели

Атомы Mn замещают атомы Ge в кубической решетке; суммарное координационное число относительно атомов Ge: Ge + Si + Mn = 4; стартовое расстояние Ge–Mn при моделировании такое же, как и расстояние Ge–Ge = 2.44  $\text{\AA}$ . Первый вариант модели можно применять в случае, когда атомы марганца замещают атомы Ge (или Si) в узлах решетки или находятся на близких расстояниях от атомов Ge. В результате обработки и выбора наиболее соответствующей экспериментальным данным модели обнаружено, что полученные значения координационных чисел и расстояний плохо соответствуют данным, полученным другими методами, а их изменения не соответствуют изменениям условий синтеза. Следовательно, вариант строения системы, при котором происходит только замещение в решетке атомов германия и кремния атомами марганца и отсутствуют атомы марганца в междоузлиях, по видимому, не соответствует реальности. Поскольку

в нашем случае это не единственный предполагаемый вариант расположения атомов марганца, предлагается второй вариант модели — положение марганца как в узлах, так и в междоузлиях в соответствии с работой [19].

### 3.5. Второй вариант модели

С учетом того, что большая часть атомов германия находится внутри тетраэдров из атомов Ge и Si, а меньшая — внутри тетраэдров, включающих еще и атом марганца, атомное окружение Ge во всех случаях задается суммой  $Ge + Si = 4$ , а атомы Mn учитываются в двух положениях дополнительно к четырем атомам  $Ge + Si$ . Исходно атомы марганца были помещены на расстояния  $2.44 \text{ \AA}$  (в узлах решетки) и  $2.44 \text{ \AA}$ ,  $2.82 \text{ \AA}$  (в междоузлиях), в соответствии с нашими предположениями, основанными на результатах работы [19], а затем они уточнялись (их «отпускали») в процессе моделирования.

Данные, полученные для второй модели, представлены в таблице.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам, полученным во втором варианте структурной модели, для координационных чисел атомов Mn относительно атомов Ge обнаружено неплохое соответствие технологическим условиям синтеза, т. е. наблюдается, например, корреляция количества марганца в образцах со скоростью его испарения (см. таблицу).

Как видно из таблицы, нам не удалось получить для второй модели полные наборы микроструктурных данных, относящихся к атомам марганца для части образцов с малой его концентрацией. Точность нашего эксперимента не позволила получить в такой модели для этих образцов достоверные микроструктурные данные. Это, по-видимому, связано с тем, что в образцах 44–48 без защитного низкотемпературного слоя кремния поверх квантовых точек германия концентрация марганца несколько меньше, поскольку в процессе синтеза в них произошла диффузия марганца не только в напряженный менее плотный слой кремния под квантовыми точками, но и в закрывающий слой кремния. Можно отметить, что для образца 46, полученного при самой низкой температуре ( $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ), координационное число для марганца все-таки было определено, но его значение ( $0.1 \pm 0.1$ ) находится на грани возможностей метода и соответствует концентрации марганца около 2%. Образцы 45 и 35 получены при самой

высокой температуре ( $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и очень существенном диффузионном перемешивании (координационные числа  $N(\text{Ge-Ge}) = 1.1$ ,  $N(\text{Ge-Si}) = 2.9$  для образца 45 без защитного слоя и  $N(\text{Ge-Ge}) = 1.7$ ,  $N(\text{Ge-Si}) = 2.3$  для образца 35 с защитным низкотемпературным слоем кремния). Поэтому для этих образцов оказалась невозможной полная структурная характеристика атомов марганца.

Для второй модели атомное процентное отношение Mn/Ge было оценено с учетом атомов марганца, которые находятся в первой сфере окружения атомов германия и замещают в структуре атомы Ge ( $R(\text{Ge-Mn}) \approx 2.44 \text{ \AA}$ ) или находятся в междоузлиях решетки с тетраэдрической координацией ( $R_1(\text{Ge-Mn}) \approx 2.44 \text{ \AA}$ ,  $R_2(\text{Ge-Mn}) \approx 2.82 \text{ \AA}$ ) [19]. Процентное отношение

$$\text{Mn/Ge} = ([N(\text{Mn}_1) + N(\text{Mn}_2)] / [4(\text{атома окружения}) + 1(\text{погл. атом})]) \cdot 100 \%$$

составляет 18% для образца 32, 16% для образца 33, 4% для образца 34 и 8% для образца 35. Таким образом, определенные из наших данных процентные отношения Mn/Ge для исследованных образцов не очень существенно отличаются от данных, полученных из обратного резерфордского рассеяния (22% для образца 32, 8% для образца 33, 4% для образца 34 и 11% для образца 35), и соответствуют изменениям условий синтеза (см. таблицу). Что касается образцов 44–48, для них атомное процентное отношение для Mn/Ge можно оценить как 2–6% или меньше (учитывая точность наших измерений и моделирования).

Оба варианта модели являются приближенными, но дают очень близкие значения для координационных чисел относительно германия для Ge и Si и для всех межатомных расстояний. Следует подчеркнуть, что в обеих моделях для всех образцов обнаружено интенсивное перемешивание атомов Ge/Si (сравнимое содержание Ge и Si в квантовых точках). При этом степень диффузии коррелирует с температурой роста квантовых точек и со скоростью испарения (концентрацией) марганца. Таким образом, хорошее соответствие микроструктурных параметров условиям роста установлено для второй модели, учитывающей марганец, находящийся как в узлах решетки, так и в междоузлиях. Можно отметить при этом, что координационные числа для  $\text{Mn}_1 + \text{Mn}_2$  заметно больше, чем для  $\text{Mn}_2$  в образце 32 с высокой концентрацией марганца (около 20%) и несколько больше для большей части остальных образцов (см. таблицу). Этот эффект может быть

Таблица. Моделирование спектров Ge с учетом Mn (вторая модель)

Образец	Условия роста		$N(\text{Ge})$ ( $\pm 0.1$ )	$N(\text{Si})$	$N(\text{Mn}_1) +$ $+N(\text{Mn}_2)$	$R(\text{Mn}_1; \text{Mn}_2),$ $\text{\AA}$	$N(\text{Mn}_2)$	$R(\text{Mn}_2), \text{\AA}$	$2\sigma^2, \text{\AA}^2$ ( $\pm 0.001$ )	$F$
	$T(\text{Ge}),$ $^\circ\text{C}$	Скорость испарения Mn, $\text{\AA}/\text{c}$								
32	450	0.02	1.8	2.1	$0.9 \pm 0.2$	$2.49 \pm 0.01$	$0.5 \pm 0.1$	$2.85 \pm 0.01$	0.012	1.6
33	450	0.01	1.9	2.1	$0.3 \pm 0.1$	$2.45 \pm 0.01$	$0.2 \pm 0.1$	$2.82 \pm 0.02$	0.010	1.5
34	450	0.005	2.0	2.0	$0.2 \pm 0.1$	$2.44 \pm 0.03$	$0.3 \pm 0.1$	$2.85 \pm 0.02$	0.011	1.6
35	550	0.01	1.7	2.3	$0.4 \pm 0.2$	$2.60 \pm 0.03$	$0.2 \pm 0.2$	$2.86 \pm 0.02$	0.011	1.5
44	500	0.005	1.6	2.3	—	—	$0.3 \pm 0.2$	$2.86 \pm 0.03$	0.010	1.4
46	400		2.1	1.9	$0.1 \pm 0.1$	$2.43 \pm 0.03$	$0.2 \pm 0.1$	$2.80 \pm 0.02$	0.010	1.1
47	450		1.7	2.3	—	—	$0.3 \pm 0.2$	$2.81 \pm 0.01$	0.010	1.2
48	450		1.9	2.1	—	—	$0.2 \pm 0.1$	$2.87 \pm 0.01$	0.011	0.6
45	550		1.1	2.9	—	—	—	—	0.008	1.5

*Примечание.* Исходные условия расчета: модель (Ge)-(Ge, Si, Mn<sub>1</sub>, Mn<sub>2</sub>);  $N_1(\text{Ge}) + N_2(\text{Si}) = 4$ . Все факторы Дебая уравнены:  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_3^2 = \sigma_4^2 = \sigma^2$ ;  $\Delta R = 1-2.7 \text{\AA}$ ;  $\Delta k = 3-13 \text{\AA}^{-1}$ ;  $R(\text{Ge-Ge}) = 2.44 \text{\AA}$ ,  $R(\text{Ge-Si}) = 2.39 \text{\AA}$ ;  $N(\text{Mn}_1)$  — координационные числа для атомов марганца, находящихся в узлах кубической решетки германия (замещение);  $N(\text{Mn}_2)$  — координационные числа для атомов марганца, находящихся в междоузлиях с тетраэдрическим окружением (внедрение);  $F$  — подгоночный индекс, характеризующий расхождение экспериментального спектра и подгоночного.

объяснен присутствием марганца как в узлах, так и в междоузлиях, поскольку в первом случае (для  $\text{Mn}_1 + \text{Mn}_2$ ) вклад в координационные числа соответствует и узлам, и междоузлиям, а во втором (для  $\text{Mn}_2$ ) — только междоузлиям. Таким образом, из наших результатов следует вывод о присутствии марганца с тетраэдрической координацией в междоузлиях, а также о замещении марганцем германия в узлах решетки.

На рис. 5а показана корреляция концентрационных зависимостей для содержания марганца в образцах с квантовыми точками Si/GeMn, определяемых по резерфордовскому обратному рассеянию, — по оси абсцисс и по измерениям EXAFS (координационные числа) — по оси ординат.

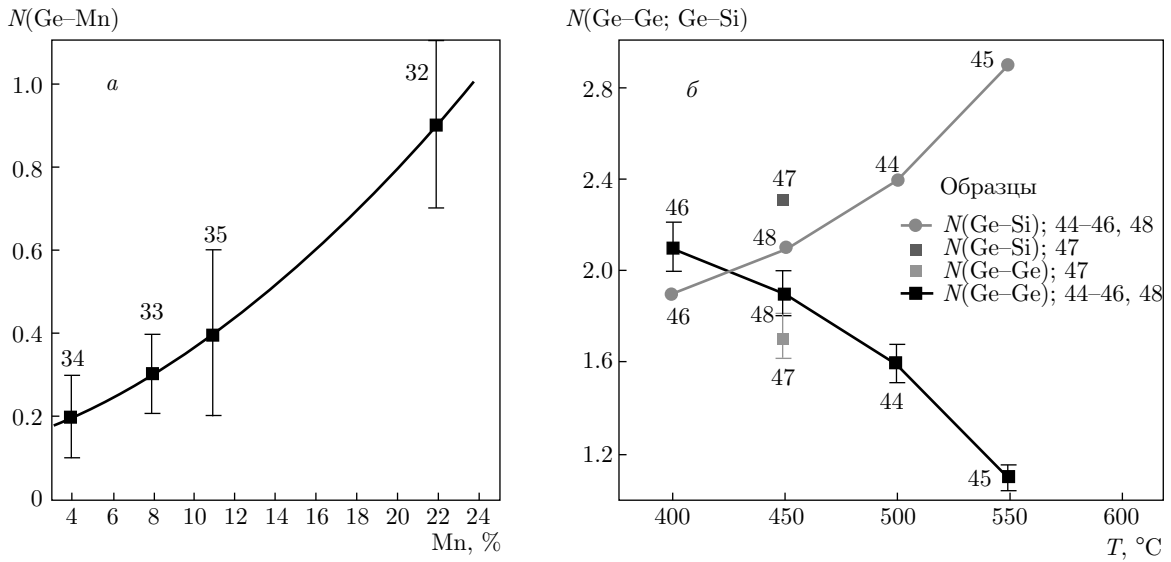
На рис. 5б показана зависимость средних координационных чисел  $N(\text{Ge-Ge})$  и  $N(\text{Ge-Si})$  от температуры синтеза образцов. Зависимость почти линейная, за исключением многослойного образца 47, для которого диффузия заметно существеннее из-за многократного (10-кратного) его прогрева в процессе синтеза слоев квантовых точек.

При моделировании в рамках принятой процедуры EXAFS-обработки для исследованных нами образцов ни металлический марганец, ни фаза  $\text{Ge}_3\text{Mn}_5$ , которая чаще всего образуется при эпитаксии Mn и Ge в отсутствие Si, ни фаза  $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$  не были обнаружены в заметном количестве ни в одном из образцов.

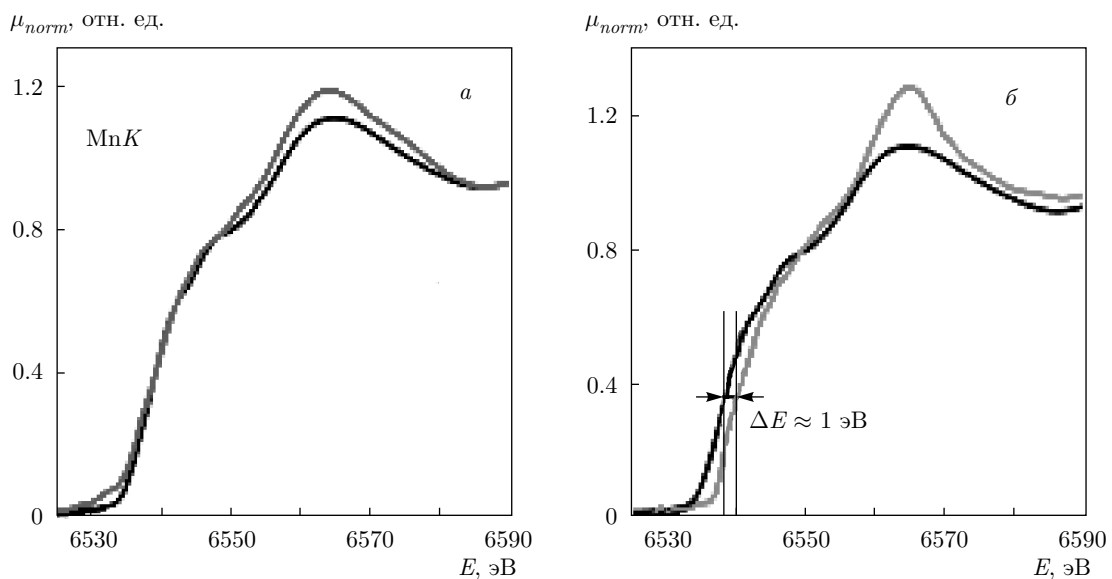
На рис. 6а показан MnK-спектр XANES, который удалось получить только для образца с наибольшей концентрацией марганца (18% по нашим данным и 22% по данным резерфордовского обратного рассеяния), для остальных образцов достоверных данных получить не удалось. Спектр MnK в образце 32 по форме и положению края поглощения близок к спектру металлического Mn.

Для сравнения на рис. 6б показан MnK-спектр XANES, который удалось получить для образца, полученного ионной имплантацией  $\text{Mn}^+$ . Сдвиг MnK-края поглощения для образца, облученного ионами, составляет примерно 1 эВ и соответствует присутствию некоторого количества (порядка нескольких процентов) положительно заряженного марганца.





**Рис. 5.** (В цвете онлайн) *а*) Корреляция концентрационных зависимостей содержания марганца в квантовых точках Si/GeMn для образцов 32–35, определяемого методом резерфордского обратного рассеяния (ось абсцисс) и по измерениям EXAFS (ось ординат). *б*) Зависимость средних координационных чисел  $N(\text{Ge-Ge})$  и  $N(\text{Ge-Si})$  от температуры синтеза образцов



**Рис. 6.** (В цвете онлайн) *а*) MnK-края поглощения реперного образца фольги Mn (черная линия) и образца 32 с квантовыми точками Mn 22% (синяя линия). *б*) MnK-края поглощения реперного образца фольги Mn (черная линия) и образца с квантовыми точками GeMn, полученного ионной имплантацией  $\text{Mn}^+$  (красная линия)

### 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Открытие и исследование ФМ-полупроводников может позволить реализовать потенциальные преимущества новых функциональных элементов из материалов, рассеивающих малую мощность. В ка-

честве таких элементов весьма перспективны структуры Si/GeMn, содержащие слои пространственно-упорядоченных квантовых точек. Для таких систем установлено ФМ-поведение при достаточно высоких температурах (выше 400 К). Такие образцы с различными топологией и содержанием магнитной при-

меси были синтезированы для наших исследований методом МЛЭ Si/GeMn.

Впервые в рамках использовавшихся методов спектроскопии ближней и протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (соответственно спектры XANES и EXAFS), атомно-силовой микроскопии и резерфордского обратного рассеяния проведено исследование особенностей микроструктуры и элементного состава магнитных систем Si/GeMn, полученных методом МЛЭ и содержащих квантовые точки.

Из анализа GeK-спектров EXAFS определены координационные числа и межатомные расстояния. Во всех образцах обнаружено интенсивное перемещение атомов Ge и Si и установлено, что степень диффузии атомов Ge, Si, Mn коррелирует с условиями синтеза образцов с квантовыми точками Si/GeMn.

Для подобных систем охарактеризованы непосредственные контакты атомов германия с атомами марганца, обнаружено присутствие марганца с тетраэдрической координацией в междоузлиях, а также замещение марганцем германия и кремния в узлах решетки. Присутствие стехиометрических фаз  $\text{Ge}_8\text{Mn}_{11}$  и  $\text{Ge}_3\text{Mn}_5$  не обнаружено.

Установлены корреляции величин координационных чисел Ge, Si и Mn в сфере окружения Ge как с температурой испарителя (количеством марганца в квантовых точках), так и с температурой, при которой были выращены квантовые точки, а также с другими условиями синтеза; определена концентрация марганца в образцах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 16-02-00175\_a, 16-02-00397\_a).

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Busch, P. Junod, and P. Wachter, Phys. Lett. **12**, 11 (1964).
2. И. И. Ляпилин, И. М. Цидильковский, УФН **146**, 35 (1985).
3. S. G. Ovchinnikov, Phase Trans. **36**, 15 (1991).
4. F. Xiu, Y. Wang, J. Kim, A. Hong, J. Tang, A. P. Jacob, J. Zou, and K. L. Wang, Nature Mater. **9**, 337 (2010).
5. J. Kassim, C. Nolph, M. Jamet, P. Reinke, and J. Floro, J. Appl. Phys. **113**, 073910 (2013).
6. *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, ed. by D. C. Koningsberger and R. Prins, Wiley, New York (1988).
7. Д. И. Кочубей, Ю. А. Бабанов, К. И. Зама-раев, Л. Н. Мазалов и др., *Рентгеноспектральный метод изучения структуры аморфных тел: EXAFS-спектроскопия*, Наука, Новосибирск (1988).
8. A. V. Kolobov, H. Oyanagi, K. Brunner, and K. Tanaka, Appl. Phys. Lett. **78**, 451 (2001).
9. A. V. Kolobov, H. Oyanagi, Sh. Wei, K. Brunner, G. Abstreiter, and K. Tanaka, Phys. Rev. B **66**, 075319 (2002).
10. A. V. Kolobov, H. Oyanagi, A. Frenkel, I. Robinson, J. Cross, Sh. Wei, K. Brunner, G. Abstreiter, Y. Maeda, A. Shklyaeв, M. Ichikawa, S. Yamasaki, and K. Tanaka, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B **199**, 174 (2003).
11. F. Boscherini, G. Capellini, L. Di Gaspare, F. Rosei, N. Motta, and S. Mobilio, Appl. Phys. Lett. **76**, 682 (2000).
12. A. Karatutlu, W. R. Little, A. V. Sapelkin, A. Dent, F. Mosselmans, G. Cibin, and R. Taylor, J. Phys.: Conf. Ser. **430**, 012026 (2013).
13. Yu. Zhang, O. Ersoy, A. Karatutlu, W. Little, and A. Sapelkin, J. Synch. Rad. **23**, 253 (2016).
14. S. Erenburg, N. Bausk, L. Mazalov, A. Nikiforov, and A. Yakimov, J. Synch. Rad. **10**, 380 (2003).
15. S. B. Erenburg, N. V. Bausk, L. N. Mazalov, A. I. Nikiforov, and A. I. Yakimov, Phys. Scripta **115**, 439 (2005).
16. T. Nie, X. Kou, J. Tang, Y. Fan, S. Lee, Q. He, Li-Te Cgang, K. Murata, Y. Gen, and K. L. Wang, Nanoscale **9**, 3086 (2017).
17. M. Aouassa, I. Jadi, A. Bandyopadhyay, S. K. Kim, I. Karaman, and J. Y. Lee, Appl. Surf. Sci. **397**, 40 (2017).
18. I. T. Yoon, C. J. Park, S. W. Lee, T. W. Kang, D. W. Koh, and D. J. Fu, Sol. St. Electron. **52**, 871 (2008).
19. R. Gunnella, N. Pinto, L. Morresi, M. Abbas, and A. Di Cicco, J. Non-Cryst. Sol. **354**, 4193 (2008).
20. K. V. Klementiev, VIPER for Windows, freeware.
21. N. Binsted, EXCURV 98: CCLRC Daresbury Laboratory Computer Program (1998).