

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NỒNG ĐỘ PHA TẠP CARBON LÊN CẤU TRÚC CỦA CÁC MÀNG Mn_5Ge_3 ĐƯỢC CHẾ TẠO TRÊN ĐỂ Ge(111)

Lê Thị Giang¹

TÓM TẮT

Bằng cách kết hợp các phép phân tích cấu trúc hiện đại từ nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao (RHEED), Kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HR-TEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X (X-ray), nhóm nghiên cứu đã xác định được nồng độ carbon tối đa có thể pha tạp vào màng Mn_5Ge_3 mà không làm thay đổi cấu trúc của chúng là $x = 0,6$. Vượt quá nồng độ này, các màng sẽ thay đổi hoàn toàn cấu trúc và chuyển sang dạng đa tinh thể hay vô định hình tương ứng với nồng độ carbon $x = 0,7$ và $0,9$. Nguyên nhân được cho là do carbon ở những nồng độ này đã vượt ngưỡng cho phép nên không thể kết hợp được vào các vị trí xen kẽ còn trống trong màng tinh thể dẫn tới carbon dư thừa phá hủy cấu trúc của màng.

Từ khóa: Màng mỏng, Mn_5Ge_3 , pha tạp carbon.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công nghệ điện tử spin, thế hệ kế tiếp của công nghệ bán dẫn, sẽ được thúc đẩy phát triển một cách mạnh mẽ nếu tính chất sắt từ ở nhiệt độ phòng có thể được đưa vào các thiết bị bán dẫn và các mạch tích hợp. Có hai phương pháp đã được sử dụng để tiêm dòng spin phân cực vào các bán dẫn: sử dụng tiếp giáp không đồng nhất kim loại sắt từ /bán dẫn thông qua hàng rào điện môi hoặc hàng rào Schottky [1]; sử dụng bán dẫn pha loãng từ như một bộ điều chỉnh spin [2,3]. Với phương pháp thứ nhất, vấn đề khó khăn gặp phải là không thể lắng đọng trực tiếp kim loại sắt từ lên các bán dẫn nền để tạo ra lớp tiếp giáp kim loại/bán dẫn. Phương pháp thứ hai bị hạn chế bởi nhiệt độ chuyển pha thấp của các bán dẫn pha loãng từ (dưới nhiệt độ phòng) [4].

Gần đây, một phương án thay thế đã được đưa ra, trong đó các hợp chất sắt từ như Fe_3Si [5,6], $Fe_{1,7}Ge$ [7] hay Mn_5Ge_3 [8-13] được phát triển epitaxy trên đế Si và Ge và hoạt động như một tiêm spin. Trong số đó, duy nhất có hợp chất Mn_5Ge_3 là thể hiện tính sắt từ ở nhiệt độ phòng. Theo tính toán lý thuyết, Mn_5Ge_3 sẽ cho hiệu suất tiêm spin cao và có độ phân cực spin lên tới 42% [14]. Các màng mỏng Mn_5Ge_3 đã được chỉ ra là có thể phát triển một cách epitaxy trên đế Ge (111), cho phép tiêm trực tiếp dòng spin phân cực vào bán dẫn nhóm IV [9-11,13]. Đặc biệt là một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng có thể làm tăng từ tính và độ phân cực spin của Mn_5Ge_3 bằng cách pha tạp một lượng nhỏ C [8,11,12] hoặc Fe [6,15].

¹ Khoa Kỹ thuật và Công nghệ, Trường Đại học Hồng Đức

Nghiên cứu lý thuyết cho thấy, pha tạp một lượng nhỏ C sẽ làm tăng nhiệt độ chuyển pha của vật liệu do các nguyên tử C có bán kính nhỏ nên dễ dàng khuếch tán đến các vị trí trống trong mạng tinh thể. Một số nghiên cứu thực nghiệm ban đầu theo hướng này cũng đã được thực hiện nhưng chưa đưa ra được nồng độ C pha tạp tối ưu [2,16,17]. Để có thể đưa vào trong các ứng dụng, vật liệu không chỉ cần có nhiệt độ chuyển pha cao mà còn phải giữ được cấu trúc ổn định vì quá trình chế tạo các thiết bị sẽ trải qua một số bước ủ nhiệt. Chính vì vậy, trong nghiên cứu này chúng tôi thực hiện việc pha tạp C trong quá trình chế tạo các màng Mn_5Ge_3 và phân tích ảnh hưởng của chúng lên cấu trúc của màng, với hy vọng đưa ra được nồng độ C tối đa có thể pha tạp mà vẫn giữ được cấu trúc của pha Mn_5Ge_3 .

2. THỰC NGHIỆM

Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn chế tạo các mẫu $Mn_5Ge_3C_x$ với hàm lượng C khác nhau ($x = 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,7 ; 0,9$) bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử (MBE) trên đế Ge(111). Sở dĩ chúng tôi lựa chọn các nồng độ này bởi lẽ trong quá trình chế tạo, theo dõi trên màn hình RHEED bắt đầu từ nồng độ $x = 0,6$ hình ảnh các sọc có dấu hiệu mờ đi nên ở mẫu sau chúng tôi đã lựa chọn chế tạo ở ngay nồng độ $x = 0,7$ để có thể thấy được sự chuyển biến rõ hơn về sự hình thành cấu trúc của các màng. Các mẫu được khảo sát cấu trúc bằng giản đồ nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Tính chất từ của các mẫu được khảo sát bởi hệ đo từ SQUID. Kết quả các phép đo sẽ được phân tích và tổng hợp để đưa ra hàm lượng C pha tạp phù hợp nhằm ổn định tốt nhất các bán dẫn sắt từ Mn_5Ge_3 .

Lắng đọng epitaxy pha rắn (Solid Phase Epitaxy - SPE) là phương pháp được sử dụng để chế tạo các mẫu trong nghiên cứu này. Các màng được chế tạo trong môi trường chân không siêu cao ở nhiệt độ phòng, sau đó ủ nhiệt. Đối với hệ mẫu MnGe, kỹ thuật SPE cho thấy những ưu điểm nổi bật đó là: kiểm soát chặt chẽ nhiệt độ và thời gian ủ nhiệt, xác định chính xác các pha cấu trúc được hình thành thông qua các kỹ thuật phân tích trong chân không siêu cao (RHEED). Quá trình ủ nhiệt không chỉ liên quan đến sự khuếch tán mà còn cả các bước phản ứng tạo mầm và phản ứng hóa học để tạo ra các liên hóa học trong hợp chất. Việc lắng đọng các màng $Mn_5Ge_3C_x$ được thực hiện trên một đế Ge (111) với bề mặt sạch. Trước tiên chúng tôi cho lắng đọng một lớp đệm khoảng 40 nm nhằm tạo ra một bề mặt tốt nhất cho việc lắng đọng lớp màng. Tiếp theo chúng tôi cho lắng đọng đồng thời các nguyên tử Mn và C ở nhiệt độ phòng, sau đó ủ nhiệt ở 450 °C trong thời gian 10 đến 15 phút để kích hoạt sự khuếch tán giữa nguyên tử C, Mn và Ge. Các nguyên tử carbon có bán kính nguyên tử đủ nhỏ nên có nhiều khả năng kết hợp được vào màng epitaxy Mn_5Ge_3 thông qua quá trình phát triển này. Hàm lượng carbon được điều chỉnh sao cho giá trị x thay đổi trong khoảng từ 0,2 đến 0,9. Việc tăng nhiệt độ được thực hiện theo các bước 10°C /phút để ngăn chặn sự khuếch tán nhanh chóng và đảm bảo độ kết tinh tốt của lớp màng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

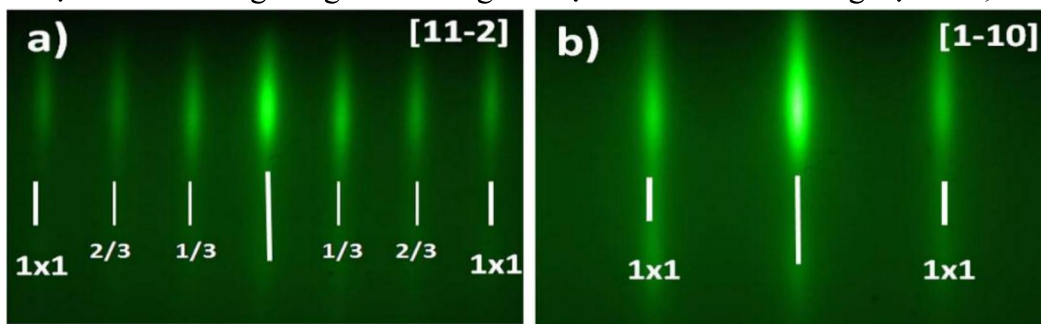
Cấu trúc của các màng $Mn_5Ge_3C_x$ được xác định dựa vào việc phân tích các kết quả từ RHEED, TEM độ phân giải cao và giản độ nhiễu xạ tia X. Dựa vào kết quả thu được từ thực nghiệm, chúng tôi chia ra hai khoảng nồng độ carbon pha tạp được xác định theo chất lượng tinh thể của các màng: $0,1 < x \leq 0,6$ và $0,6 < x < 0,9$.

3.1. Nồng độ C: $x \leq 0,6$

Như chúng ta đã biết, RHEED là kỹ thuật quan sát tại chỗ quá trình phát triển của các mẫu và được gắn vào bên trong thiết bị chế tạo epitaxy chùm phân tử (MBE). Các hình ảnh thu được trên màn hình của RHEED cho chúng ta biết thông tin về kiểu tăng trưởng (2D, 3D hay hỗn hợp) và cấu trúc của các màng. Trong trường hợp các màng có cùng kiểu tăng trưởng và cùng cấu trúc tinh thể thì hình ảnh thu được từ RHEED là hoàn toàn như nhau.

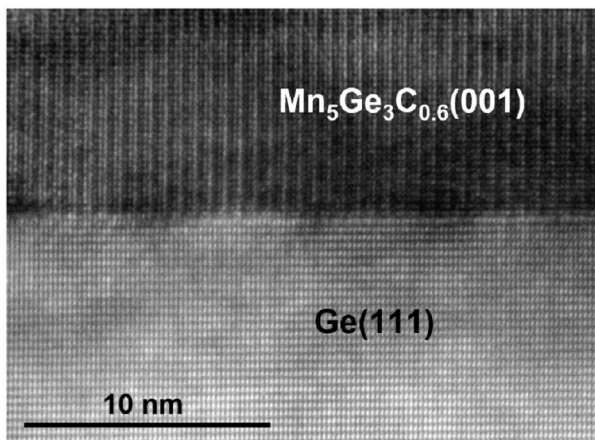
Trong khoảng nồng độ này, quá trình làm thực nghiệm chúng tôi đã chế tạo các mẫu $x = 0,2$; $0,4$ và $0,6$. Tuy nhiên, kết quả quan sát hình ảnh RHEED trong quá trình thực nghiệm cho thấy, ở nồng độ $x = 0,2$; $0,4$ và $0,6$ các màng đều phát triển dạng 2D và vẫn giữ cấu trúc như của pha Mn_5Ge_3 . Hơn nữa, mục tiêu của nghiên cứu này là tìm ra được nồng độ C pha tạp sao cho màng vẫn giữ được cấu trúc tinh thể dạng Mn_5Ge_3 , nên trong phần này chúng tôi chỉ đưa ra những kết quả của trường hợp có nồng độ pha tạp carbon cao nhất tương ứng với $x = 0,6$.

Hình 1 biểu thị ảnh RHEED đặc trưng quan sát được trong quá trình phát triển của màng $Mn_5Ge_3C_x$ với $x = 0,6$. Hình ảnh RHEED theo hướng $[11-2]$ xuất hiện các sọc $1/3$ và $2/3$ chính là đặc điểm của sự tái cấu trúc bề mặt kiểu $(3 \times 3)R30^\circ$ của màng Mn_5Ge_3 xuất hiện sau khi được ủ ở nhiệt độ $450^\circ C$. Ngoài ra, các phép đo khoảng cách giữa các sọc 1×1 cho thấy cùng một giá trị thu được đối với màng không chứa carbon Mn_5Ge_3 . Kết quả này cho thấy rằng màng là đơn tinh thể và kết hợp hoàn hảo với đế, đồng thời cũng chứng minh rằng việc pha tạp carbon trong trường hợp này không làm thay đổi nhiệt độ hình thành pha cấu trúc cũng như cấu trúc bề mặt và cả khu vực giao diện với đế Ge (111). Các sọc thể hiện trên RHEED với cường độ, độ nét và độ dài rất rõ ràng cũng chỉ ra rằng bề mặt vẫn là 2D đến nồng độ $x = 0,6$.



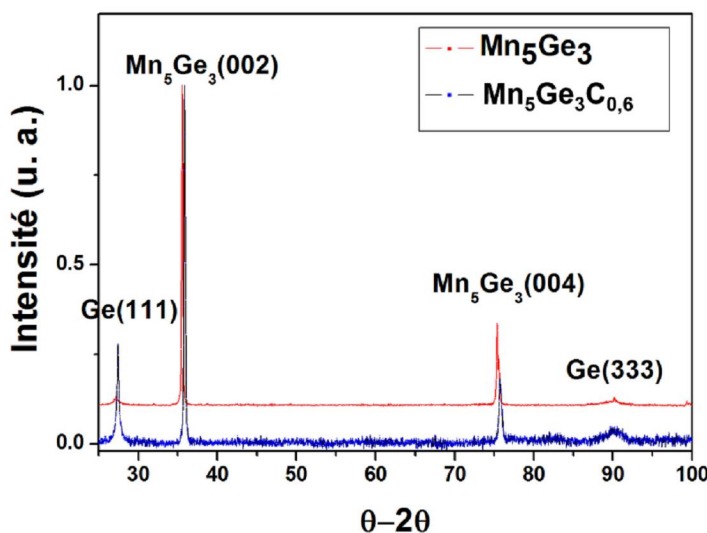
Hình 1. Ảnh RHEED chụp dọc theo hướng $[11-2]$ (a) và hướng $[1-10]$ (b) sau khi chế tạo màng $Mn_5Ge_3C_{0,6}$

Cấu trúc tinh thể của màng được hiển thị bằng hình ảnh TEM độ phân giải cao trong hình 2 cho thấy màng là đơn tinh thể với chất lượng rất tốt và giao diện thay đổi đột ngột ở quy mô nguyên tử, không có khuyết tật nào xuất hiện trong màng. Kết quả này phù hợp với các quan sát của RHEED, chỉ ra rằng sự phát triển của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ với $x \leq 0,6$ được kiểm soát hoàn hảo trên đế Ge (111).



Hình 2. Ảnh TEM độ phân giải cao của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$

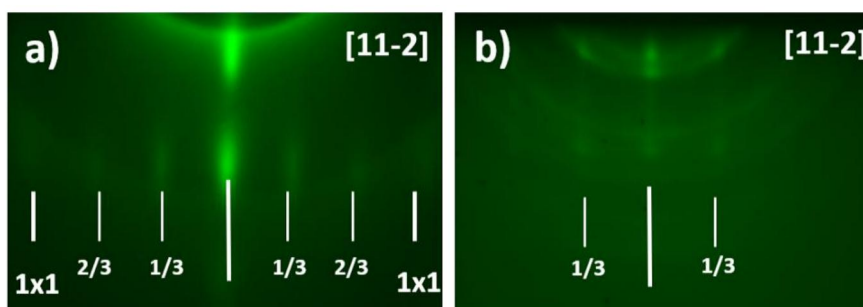
Những kết quả trên được khẳng định lại bằng phép phân tích nhiễu xạ tia X. Hình 3 cho thấy sự so sánh phổ nhiễu xạ của lớp $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ với lớp không có carbon Mn_5Ge_3 . Tính đơn tinh thể của màng được khẳng định bởi sự có mặt của các đỉnh Mn_5Ge_3 (002) và (004) chứng tỏ các màng có cùng cấu hình cấu trúc và hướng [001] vuông góc với mặt phẳng của màng. Hơn nữa, không cực đại nào khác xuất hiện cho thấy rằng carbon không làm thay đổi trạng thái ứng suất trong màng Mn_5Ge_3 . Những đặc điểm cấu trúc này xác nhận rằng carbon kết hợp không gây ra bất kỳ biến dạng nào của các tham số mạng Mn_5Ge_3 cho tới nồng độ pha tạp $x = 0,6$.



Hình 3. Giải đồ nhiễu xạ tia X của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,6}$ mọc trên đế Ge (111)

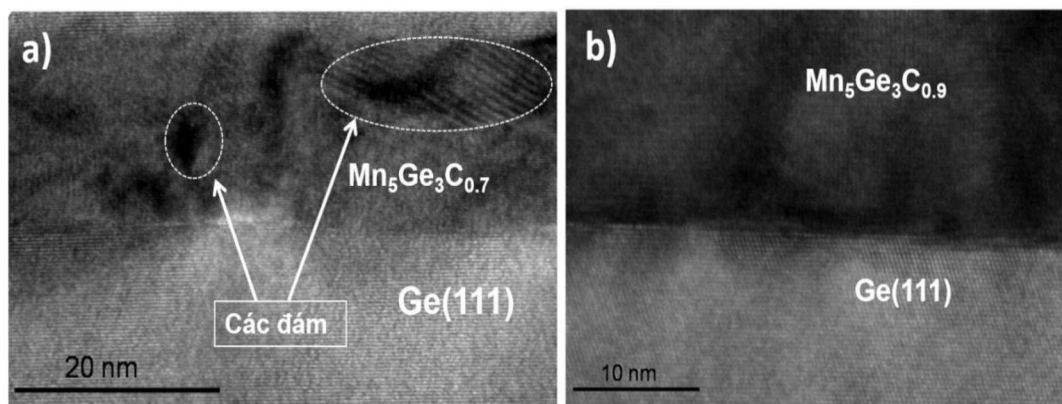
3.2. Nồng độ C: $x > 0,6$

Phân tích hình ảnh RHEED thu được khi chụp các màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,7}$ và $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$ theo hướng [11-2] cho thấy, các sọc 1/3 và 2/3 trong hình 4a và 4b thể hiện sự tái cấu trúc bề mặt kiểu $(3 \times 3)\text{R}30^\circ$ của màng Mn_5Ge_3 gần như không còn. Cả hình 4a và 4b đều chỉ bao gồm các đốm chứng tỏ bề mặt màng gồ ghề và màng được phát triển dạng 3D. Tuy nhiên, một số đốm trên hình 4a có hình dạng kéo dài trùng với các sọc 1/3 và 2/3 nên nhiều khả năng trong màng vẫn tồn tại các đám có cấu trúc của Mn_5Ge_3 . Nhìn chung, đây chính là hình ảnh RHEED của một màng đa tinh thể. Ở hình 4b, các đốm sáng có cường độ khá yếu và trên hình tồn tại các vòng đặc trưng cho các cấu trúc vô định hình, vì vậy có thể dự đoán màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$ là vô định hình và ở một vài vị trí vẫn tồn tại các đám tinh thể Mn_5Ge_3 .



Hình 4. Hình ảnh RHEED chụp dọc theo hướng [11-2] của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ với $x = 0,7$ (a) và $x = 0,9$ (b)

Ảnh chụp TEM theo mặt cắt ngang của 15nm màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,7}$ và $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$ thể hiện sự không đồng nhất trong cấu trúc của lớp màng. Trong màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,7}$ xuất hiện các đám có chất lượng tinh thể tốt, tuy nhiên chỉ tồn tại cục bộ một vài vị trí. Cấu trúc của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$ qua quan sát trên hình 5a thể hiện dạng vô định hình. Có thể tồn tại các đám kết tinh nhưng không quan sát được ở độ phân giải này của ảnh TEM. Như vậy, các kết quả này hoàn toàn phù hợp với những quan sát từ ảnh RHEED trên hình 4a và 4b.



Hình 5. Ảnh TEM tổng quát của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,7}$ (a) và của màng $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$ (b).

Theo nghiên cứu lý thuyết, khi pha tạp C vào màng Mn_5Ge_3 thì nguyên tử C với bán kính nhỏ hơn sẽ khuếch tán vào các vị trí xen kẽ giữa hai nguyên tử Mn_{II} trong mạng tinh thể [6,10]. Vì thế, sự thay đổi cấu trúc khi tăng nồng độ C có thể là do số các vị trí xen kẽ còn trống trong mạng tinh thể chỉ đủ cho một lượng C nhất định đi vào cấu trúc. Khi nồng độ C tăng lên thì lượng C dư thừa càng lớn và dẫn đến cấu trúc Mn_5Ge_3 bị phá vỡ. Một thông tin quan trọng khác mang lại từ ảnh chụp TEM đó là: giao diện giữa màng và đế gồ ghề, không rõ nét. So sánh hai hình 5a và 5b cho thấy, khi nồng độ pha tạp C càng tăng thì giao diện giữa màng và đế càng bị mở rộng. Như vậy, những khác biệt này cho thấy một sự thay đổi rõ ràng về mặt cấu trúc khi pha tạp C bắt đầu từ nồng độ $x = 0,7$.

4. KẾT LUẬN

Như vậy, tổng hợp các kết quả phân tích cấu trúc ở trên chúng ta có thể kết luận rằng: Việc pha tạp carbon đồng thời trong quá trình chế tạo màng Mn_5Ge_3 hoàn toàn có thực hiện được mà không làm thay đổi cấu trúc của màng với nồng độ carbon $x = 0,6$; Khi nồng độ carbon pha tạp vượt qua giá trị này, cấu trúc của màng bị thay đổi, không còn là đơn tinh thể Mn_5Ge_3 mà sẽ là đa tinh thể hoặc vô định hình. Việc đưa ra được nồng độ pha tạp carbon tối ưu nhất để vừa có thể làm tăng nhiệt độ chuyển pha và lại vẫn giữ được cấu trúc dạng đơn tinh thể Mn_5Ge_3 của màng cần phải có thêm các kết quả đo tính chất từ của các màng. Đây sẽ là nghiên cứu tiếp theo của chúng tôi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] C. Timm (2003), Disorder effects in diluted magnetic semiconductors, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, R1865.
- [2] O.M.J. van't Erve, G. Kioseoglou, A.T.Hanbicki, C.H. Li, B.T. Jonker, R.Mallory, M. Yasar, A. Petrou (2004), Comparison of Fe/Schottky and Fe/Al₂O₃ tunnel barrier contacts electrical spin injection into GaAs, *Applied Physics Letters*, 84 4334.
- [3] Y.D.Park, A.T.Hanbicki, S.C.Erwin, C.S.Hellberg, J.M.Sullivan, J.E.Mattson, T.F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B.T. Jonker (2002), A group-IV ferromagnetic semiconductor: $MnxGe_{1-x}$, *Science* 295-651.
- [4] Y. Ando, K. Hamaya, K. Kasahara, Y. Kishi, K. Ueda, K. Sawano, T. Sadoh, M.Miyao (2009), Electrical injection and detection of spin-polarized electrons in silicon through an Schottky tunnel barrier, *Applied Physics Letters*, 94, 182105.
- [5] K. Hamaya, K. Ueda, Y. Kishi, Y. Ando, T. Sadoh, M. Miyao (2008), Epitaxial ferromagnetic Fe₃S/Si(111) structures with high-quality heterointerfaces, *Applied Physics Letters*, 93, 132117.

- [6] T.Y. Chen, C.L. Chien, C. Petrovic (2007), Enhanced Curie temperature and spin polarization in Mn_4FeGe_3 , *Applied Physics Letters*, 91, 142505.
- [7] R. Jaafar, Y. Nehme, D. Berling, J.L. Bubendorff, A. Mehdaoui, C. Pirri, G. Garreau, C. Uhlaq-Bouillet (2008), Room-temperature ferromagnetism in single crystal $\text{Fe}_{1.7}\text{Ge}$ thin films of high thermal stability grown on $\text{Ge}(111)$, *Applied Physics Letters*, 93, 033114.
- [8] C. Sürgers, K. Potzger, T. Strache, W. Möller, G. Fischer, N. Joshi, H.v.Löhneysen (2008), Magnetic order by C-ion implantation into and its lateral modification, *Applied Physics Letters*, 93, 062503.
- [9] C. Zeng, S.C. Erwin, L.C. Feldman, A.P. Li, R. Jin, Y. Song, J.R. Thompson, H.H. Weitering (2003), Epitaxial ferromagnetic Mn_5Ge_3 on $\text{Ge}(111)$, *Applied Physics Letters*, 83, 5002.
- [10] C. Zeng, W. Zhu, S.C. Erwin, Z. Zhang, H.H. Weitering (2004), Initial stages of Mn adsorption on $\text{Ge}(111)$, *Physical Review B*, 70, 205340.
- [11] C-E Dutoit, V O Dolocan, M Kuzmin, L Michez, M Petit, V Le Thanh, B Pigeau and S Bertaina (2016), $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.6}/\text{Ge}(111)$ Schottky contacts tuned by an n-type ultra-shallow doping layer, *Journal of Physics D: Applied Physics* 49 - 4.
- [12] I. Slipukhina, E. Arras, Ph. Mavropoulos, P. Pochet (2009), Simulation of the enhanced Curie temperature in $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ compounds, *Applied Physics Letters*, 94, 192505.
- [13] S. Olive-mendez, A. Spiesser, L.A. Michez, V. Le Thanh, A. Glachant, J. Derrien, T. Devillers, A. Barski, M. Jamet (2008), Epitaxial growth of $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ heterostructures for spin injection, *Thin Solid Films*, 517191.
- [14] Sion F. Olive-Méndez, Ricardo López Antón, Jesús L. A. Ponce-Ruiz and José T. Holguín-Momaca (2018), High anisotropy on epitaxial C-doped Mn_5Ge_3 thin films grown on $\text{Ge}(001)$, *Apply Physics Letter*, 113, 112408.
- [15] A. Stroppa, G. Kresse, A. Continenza (2008), Spin polarization tuning in $\text{Mn}_{5-x}\text{Fe}_x\text{Ge}_3$, *Applied Physics Letters*, 93 092502.
- [16] A. Spiesser, I. Slipukhina, M.-T. Dau, E. Arras, V. Le Thanh, L. Michez, P. Pochet, H. Saito, S. Yuasa, M. Jamet, and J. Derrien (2011), Control of magnetic properties of epitaxial $\text{Mn}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ films induced by carbon doping, *Physical Review B*, 84, 165203
- [17] Minh-Tuan Dau, Vinh Le Thanh, Lisa A Michez, Matthieu Petit, Thi-Giang Le, Omar Abbas, Aurelie Spiesser, Alain Ranguis (2012), An unusual phenomenon of surface reaction observed during Ge overgrowth on $\text{Mn}_5\text{Ge}_3/\text{Ge}(111)$ heterostructures, *New Journal of Physics*, 14, 103020.

**STUDY THE EFFECTS OF CARBON CONCENTRATION
ON STRUCTURAL PROPERTIES OF Mn_5Ge_3
THIN FILMS GROWN ON Ge(111)**

Le Thi Giang

ABSTRACT

By combining the results from the structural analysis of Reflection High Energy Electronic Diffraction, High resolution-transmission electron microscopy (HR-TEM) and X-Ray Diffraction, the maximum concentration of carbon which can be doped into Mn_5Ge_3 films without changing their structure has been determined to be $x= 0.6$. Exceeding this concentration, the films structure turns into polycrystalline or amorphous corresponding to carbon concentrations $x = 0.7$ and 0.9 . These change due to the fact that C at these concentrations has exceeded the permissible threshold, leading to excess C destroying the film structure.

Keyword: Thin films, Mn_5Ge_3 , carbon concentration.

* Ngày nộp bài: 29/11/2019; Ngày gửi phản biện: 5/12/2019; Ngày duyệt đăng: 28/10/2020

* Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được thực hiện bởi kinh phí thuộc đề tài cấp cơ sở của Trường Đại học Hồng Đức có mã số ĐT-2018-43. Chúng tôi xin chân thành cảm ơn các đồng nghiệp thuộc nhóm nghiên cứu vật liệu không đồng nhất nền Si và Ge của GS. TSKH. Lê Thành Vinh tại Trung tâm liên ngành về khoa học nano Marseille, Cộng hòa Pháp đã giúp đỡ chúng tôi trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.