

**Contractor: INCDFM**  
**Cod fiscal : RO9068280**

anexa la procesul verbal de avizare interna nr. ....

**De acord,**  
**DIRECTOR GENERAL**  
**Dr. Ionut Enculescu**

**Avizat,**  
**DIRECTOR DE PROGRAM**  
**Dr.Lucian Pintilie**

## **RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI**

**Contractul nr.: 10N/10.03.2016**

**Proiectul: Fenomene si procese fizico-chimice in sisteme nanometrice complexe, suprafete si interfete**

**Faza nr.1 : Structura electronica și magnetica a semiconductorului magnetic diluat Mn/Ge(001).**

**Termen: 15.04.2016**

**1. Obiectivul proiectului:**

Prezentul proiect isi propune sa desfasoare studii aprofundate privind fenomenele fizico-chimice care au loc in sisteme nanometrice complexe, pe suprafete sau la interfete, cu focalizare pe materiale functionale care au potential aplicativ in domenii industriale de inalta tehnologie, energetica, spatiu si securitate, protectia mediului si prevenirea poluarii, precum si in stiintele vietii.

**2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:**

Principale tinte pe care ne propunem sa le atingem prin implementarea proiectului:

- intelegerea proceselor fizice in materiale si structurile lor, prin modelare si prin studiul proprietatilor feroelectrice, magnetice, optice si fotoelectrice ale acestora; in acelasi scop ne propunem sa studiem rolul structurii cristaline, efectele de dimensiune, rolul suprafetelor/interfetelor;
- modelarea dinamicii purtatorilor de sarcina in sisteme mezoscopice, in scopul modelarii tranzitiei de la fotoluminescenta la fotocurent si in scopul controlului optic si electric al starilor excitonice si biexcitonice si relevarea unui proces optic neliniar ca rezultat al interactiei exciton-foton;

- investigarea proprietatilor materialelor cuantice cu proprietati topologice particulare;
- studiul proceselor catalitice si fotocatalitice, al transferului de sarcina si al reactiilor chimice, cu aplicatii in materiale pentru energie, biomedicina si protectia mediului.

### 3. Obiectivul fazei:

Caracterizarea semiconductorului diluat feromagnetic (Ge,Mn) obținut în urma depunerii epitaxiale a Mn pe Ge cu tehnici accesibile la facilitățile radiației de sincrotron, precum spectromicroscopia de fotoemisie. Obținerea de informații suplimentare privind structura, reactivitatea și proprietățile electronice ale acestor compuși cu temperatură Curie ridicată.

### 4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

Sistemul Mn/Ge(001) este printre cele mai studiate prototipuri de semiconductor magnetic diluat în ultimii ani, atât din cauza sintezei relativ simple, cât și a proprietăților de feromagnetism la temperatura camerei. În cadrul acestei Etape se va analiza structura de bandă a acestui sistem prin ARUPS cu rezoluție de spin, corelată cu spectroscopia XPS. Problema eventualei formări de nanoclusteri intermediari Mn-Ge va fi studiată prin tehnici spectromicroscopice de fotoemisie și prin difracție de raze X bazată pe sincrotron.

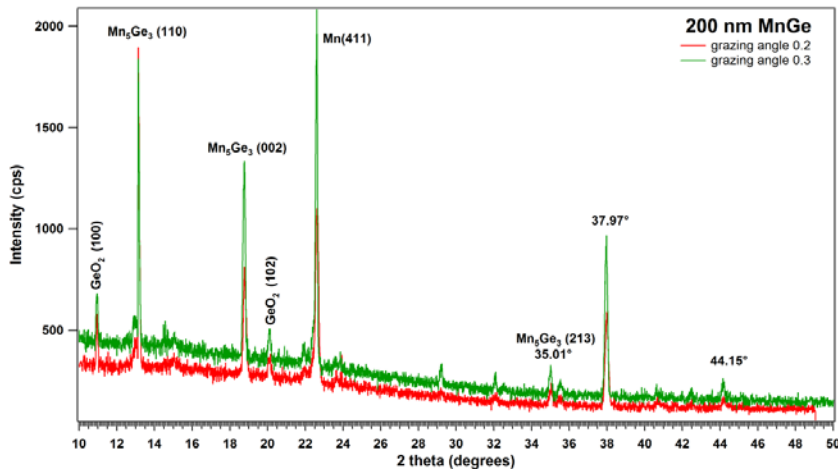
### 5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

#### **Introducere**

Noțiunea de *semiconductor semimagnetic* sau *semiconductor magnetic diluat* (*diluted magnetic semiconductor*, DMS) a fost introdusă în anii 1970 pentru a indica membrii unei noi familii de materiale, lucrările de pionierat în acest domeniu datând din 1963 pentru sistemul (Hg,Mn)Te [1,2]. Membrii acestei noi familii de materiale sunt semiconductorii având o fracțiune a ionilor săi constituenți substituiți de ioni magnetici (cu moment magnetic net nenul) în poziții cristaline aleatoare. Curând după aceea, numărul de lucrări care să raporteze compuși semiconductori semimagnetici a început să crească, astfel că în prin 1988 apar deja cărți care își propun să sintetizeze cunoștințele dobândite în domeniul DMS în cele aproximativ 1000 de lucrări publicate în primii 25 de ani [3,4]. Perioada respectivă aparținuse semiconductorilor semimagnetici de tip  $\text{II-VI}$ , cu  $\text{Mn}^{2+}$  (în CdTe) [4], deoarece solubilitatea ionilor magnetici în matrici  $\text{II-VI}$  sau de semiconductorii elementali nu putea depăși prin preparare câteva fracțiuni de procent [5]. Reușita sintezei reproductibile în anii 1990 a unor compuși semiconductori semimagnetici de tipul  $\text{III-V}$ , cu  $\text{Mn}^{2+}$ , și descoperirea magnetizării spontane în asemenea compuși [6,7] a marcat deschiderea unei noi ere în știința materialelor, cu o explozie a numărului de articole, stimulând un mare interes asupra DMS pe post de candidați promițători pentru aplicații în spintronică [8]. În larga clasă a DMS, Ge dopat cu Mn a primit o atenție particulară, justificată de compatibilitatea structurală a gazdei cu tehnologia convențională bazată pe Si, ca și de temperaturile Curie ( $T_C$ ) ridicate observate pentru acest sistem [9]. Însă solubilitatea scăzută a Mn în Ge ( $\sim 1\%$  [5, 10]) și înalta reactivitate chimică între cele două componente necesită o preparare atentă a DMS-urilor (Ge,Mn). Nanodecompoziția spinodală [8] poate duce, la rândul-i, la proprietăți și aplicații magnetice neîntrevăzute de promotorii semiconductorilor magnetici diluați ‘puri’ [5].

### Măsurători de difracție de raze X (XRD) la incidență razantă

Măsurătorile de difracție de raze X la incidență razantă au fost efectuate la linia de sincrotron MCX de la Elettra, Italia, folosindu-se radiație cu  $h\nu = 15$  keV. Scopul a fost evidențierea formării anumitor compuși la suprafața probei MnGe. Au fost investigate două probe cu Mn (200 nm, respectiv 10 nm) depus prin epitaxie în fascicul molecular pe substrat de Ge încălzit la 350 °C. Unghiul de incidență al fotonilor a fost menținut la 0.2° și respectiv 0.3°. Adâncimea de pătrundere a razelor X în cazul măsurătorilor la incidență razantă cu  $\theta = 0.3^\circ$  este de ~100 nm. Principalele maxime de difracție pot fi atribuite la trei faze distincte:  $Mn_5Ge_3$ , Mn și  $GeO_2$ . Această interpretare susține faptul că există Mn la suprafața probei neimersat în rețeaua germaniului și care nu reacționează cu Ge. În plus, proba dezvoltă și un strat de  $GeO_2$ , datorită expunerii la atmosfera ambiantă. Măsurătorile de difracție se realizează la presiune atmosferică, astfel că o eventuală oxidare poate fi luată în considerare. Trecerea de 0.2° la 0.3° pare să indice formarea și accentuarea unor noi faze (maxime suplimentare în difractogramă la 29.22°, 32.1°, 37.97° sau 44.15°, pentru care nu am reușit o atribuire).



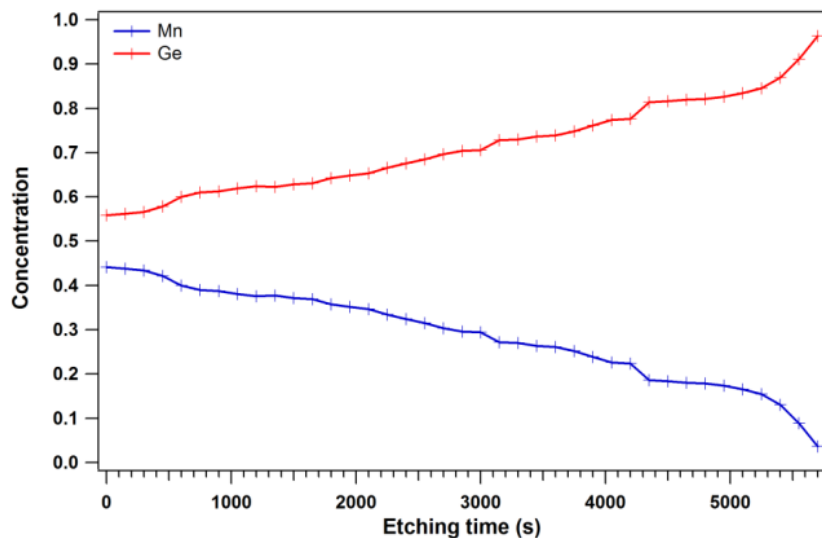
**Figura 1 –**  
Difractograma RX  
înregistrată la  
incidență razantă pe  
proba  
Mn(200nm)Ge

Proba cu 10nm Mn/Ge nu prezintă o difractogramă bine conturată, dar indică formarea unei faze de  $Mn_5Ge_3$  pe direcțiile cristalografice [110] și [210], și o fază de  $GeO_2$  pe direcția [100]. Alte două maxime nu au putut fi momentan atribuite nici unei alte faze (imaginea de difracție apare în raportul *in extenso* al fazei).

### Măsurători de spectroscopie de fotoelectroni generați de raze X (XPS) însoțite de etape de corodare cu ioni Ar pentru sondarea compoziției chimice în primele straturi

Un experiment de măsurători XPS alternate de etape de corodare cu ioni  $Ar^+$  a fost realizat analiza variației raportului Mn/Ge precum și a modificărilor de natură chimică. Proba Ge(001) este oxidată nativ la suprafață. Pentru depunerea de Mn, proba a fost supusă unei etape de etching pentru o perioadă de 5 min, după care s-au efectuat măsurători XPS, prin înregistrarea regiunilor Ge 2p, Ge 3d, Mn 2p. După aceasta, proba a fost încălzită (detalii în faza *in extenso*). Mn s-a depus dintr-o celulă Knudsen pe Ge încălzit. Conform imaginilor LEED, Mn nu deteriorează semnificativ cristalinitatea suprafeței, mare parte din el diluându-se în rețeaua cristalină a Ge [13]. S-au realizat 39 de etape de etching a câte  $\Delta t = 150$  s fiecare, stratul îndepărtat fiind estimat a fi de ~2Å la fiecare serie. Fig. 2 prezintă evoluția concentrațiilor de Mn și de Ge, odată cu fiecare etapă de îndepărtare a straturilor. Intensitatea XPS a Ge nu se modifică semnificativ, deși concentrația totală în raportul total crește, dar intensitatea Mn scade puternic,

semn că există o limită de difuzie a Mn în rețeaua Ge. Prelucrarea datelor XPS s-a realizat prin „deconvoluții” folosind profile Voigt [14]. Spectrul Ge 2p a putut fi simulat cu un număr de două componente plus una suplimentară asociată unei linii Auger, iar Mn 2p a putut fi simulat cu 3 componente.



**Figura 2 –** Evoluția concentrațiilor Mn și Ge pe măsura îndepărtării unor straturi succesive din probă

Concentrațiile de Mn și de Ge pe măsură ce se îndepărtează straturi succesive din probă sunt calculate conform formulelor:

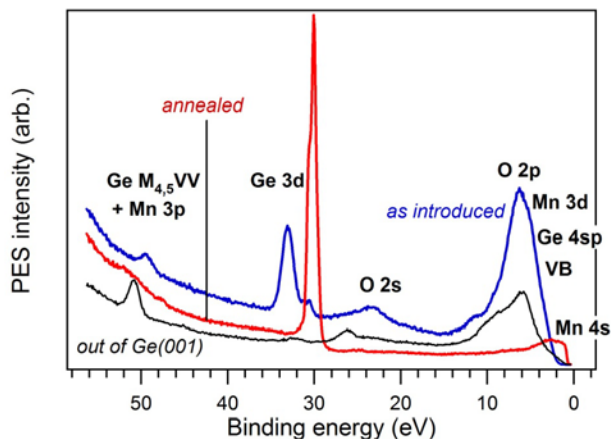
$$\frac{A_{Ge}}{ASF_{Ge}} = C_{Ge} \quad \text{și} \quad \frac{A_{Mn}}{ASF_{Mn}} = C_{Mn}$$

unde  $A_{Ge}$  reprezintă amplitudinile integrale ale componentelor Ge,  $A_{Mn}$  reprezintă amplitudinile integrale ale componentelor Mn,  $C_{Mn}$  reprezintă concentrația de Mn,  $C_{Ge}$  reprezintă concentrația de Ge, iar  $ASF$  reprezintă factorii de sensibilitate atomică [15]. Figura evoluției acestor concentrații este reprezentată în raportul *in extenso* al fazei. În primele straturi există o diluție relativ omogenă a Mn în Ge ( $Mn_{0.44}Ge_{0.66}$ ), care se pierde pe măsura îndepărtării straturilor de la suprafață. Din profilul general al datelor de etching se observă în mod evident faptul că cele două curbe asociate concentrațiilor de Mn și de Ge nu se intersectează, ceea ce semnifică existența unui compus omogen de Mn cu Ge, pe toată suprafața din care se extrag electroni, deci nu există un strat de Mn care să se fi depus pe Ge, la fel cum se poate exclude varianta unei imersii prea puternice a Mn în Ge, astfel încât el să nu mai poată fi detectat, din motive de drum liber mediu al electronilor.

### **Măsurători de microscopie de fotoelectroni**

Experimentele de fotoemisie cu rezoluție spațială sub-micronică au fost efectuate la linia de sincrotron Spectromicroscopy de la sincrotronul Elettra, Italia. Fasciculul cu  $h\nu = 74$  eV este colimat de un sistem optic Schwarzschild cu o suprafață de interacție sub-micrometrică la suprafața probei; fotoelectronii sunt detectați folosind un analizor emisferic cu rezoluție

unghiulară sub 0.3 grade și rezoluție energetică de ordinul a 50 meV [16] montat pe un goniometru. Sistemul de achiziție generează pe lângă spectre individuale și spectre liniare, măsurători unghiulare și cuburi de date, cu două coordonate spațiale de pe suprafața probei, a treia axă fiind constituită de energia cinetică a electronilor. Sunt posibil de extras spectre individuale din poziții bine definite ale centrului spotului fasciculului, în limita unei precizii de 0.5  $\mu\text{m}$ . Instalația de Spectromicroscopie nu este conectată la instalația de depunere MBE, ceea ce a făcut necesară expunerea probei, după preparare, la atmosferă ambiantă pentru aproximativ 20 min, până ca aceasta să fie apoi introdusă în încănta de analiză.

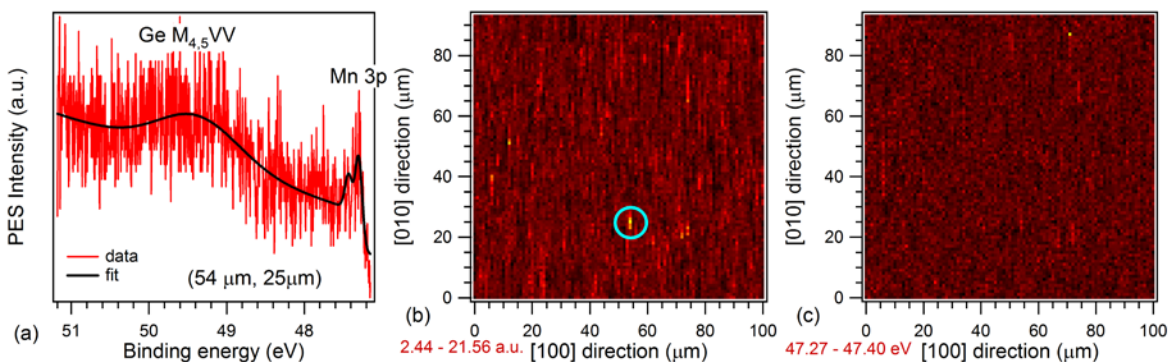


**Figura 3.** Spectre generale de fotoelectroni înregistrate pe o probă de MnGe(001) imediat după introducerea în încănta de Spectromicroscopie (presu-punând și o scurtă expunere la aer) – curba albastră - și după încălzire timp de 3 ore la 500 °C – curba roșie.

Figura 3 prezintă spectre generale de fotoelectroni pe o probă după ce a fost preparată prin epitaxie în fascicul molecular, expusă la aer și reintrodusă în vid ultraînalt (UHV) în încănta de SpectroMicroscopie, precum și după o procedură de încălzire în UHV la 500 °C, ceea ce a condus la desorbția oxigenului de pe probă, observabilă prin obținerea de spoturi LEED. Este vizibil faptul că principala componentă a Ge 3d (semnalul principal de la 33.1 eV) reprezintă Ge oxidat, în timp ce umărul mic de la 30.7 eV reprezintă Ge de volum, neoxidat. După încălzire, componenta principală este prezentă la 30.1 eV, ceea ce semnifică faptul că germaniul se găsește în totalitate în stare neoxidată.

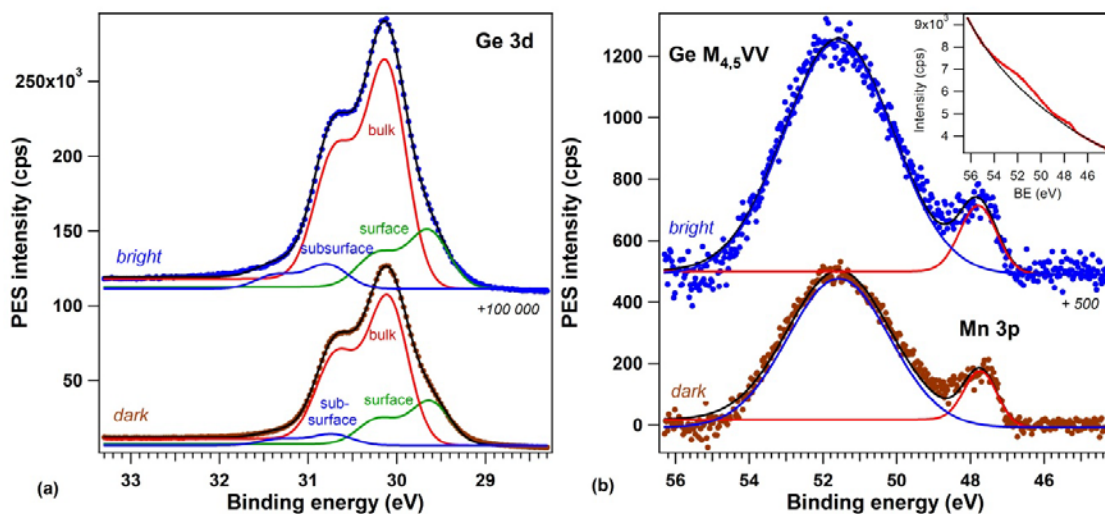
Semnalul Mn 3p este mult mai slab, dar el se manifestă la energii de legătură de aproximativ 47.3 eV (Fig. 4(a)), ceea ce înseamnă că Mn se găsește în stare neoxidată [17]. Expunerea probei la aer nu influențează starea chimică a Mn, atomii Mn difuzând în rețeaua Ge. Este rezonabil să credem că distribuția Mn în interior este păstrată în urma expunerii la aer. Figurile 4(b) și 4(c) prezintă cartări 2D obținute din amplitudinile integrale ale Mn 3p și din energiile de legătură ale Mn 3p<sub>3/2</sub>, respectiv. Neomogenitățile din distribuția de Mn variază pe distanțe de 5–10  $\mu\text{m}$ , iar regiunile cu amplitudine mai mare a Mn sunt alungite de-a lungul unei direcții din plan. Cel mai important rezultat din experimentul de spectromicroscopie este că manganul se găsește în cea mai mare parte neschimbat din punctul de vedere al stării chimice, în ciuda neomogenității crescute și/sau a adâncimii.

După încălzirea la 500°C, probele de MnGe(001) sunt investigate din nou prin spectroscopie de fotoelectroni (PES) și spectro-microscopie. Imaginile de spectromicroscopie pun în evidență un grad relativ înalt de omogenitate; am preferat să ne concentrăm pe spectrele de fotoemisie obținute pe zonele cu cea mai mare intensitate în semnalul global („dark” – zonele întunecate, respectiv „bright” – zonele luminoase). Rezultatele cercetărilor PES sunt reprezentate în figura 5.



**Figura 4.** Date de spectromicroscopie înregistrate pe o probă obținută prin depunerea echivalentului a 10 nm Mn pe Ge(001): (a) spectrul extras din regiunea evidențiată printr-un cerc albastru în imaginea (b); (b) imaginea intensităților integrale a Mn 3p; numerele cu roșu reprezintă intervalul acestor intensități; (c) imaginea energiilor de legătură a Mn 3p<sub>3/2</sub>; numerele cu roșu reprezintă intervalul acestor energii de legătură.

Spectrele Ge 3d sunt simulate cu dubleți constând în profile Gaussiene cu lărgime la semiînălțime (FWHM) aproximativă de  $0.533 \pm 0.003$  eV. Lărgimea golului profund inerent al nivelului Ge 3d este de cel mult 0.15 eV [18], ceea ce semnifică faptul că profilul Lorentzian poate fi neglijat, reportat la profilul general al liniei, fiind de aproape patru ori mai îngust decât profilul Gaussian datorat instrumentației. Despicarea spin-orbită este identificată a fi de  $0.580 \pm 0.003$  eV, în bun acord cu 0.59 eV, conform ref. [18].



**Figura 5.** Spectroscopie de fotoelectroni pentru regiunile (a) Ge 3d și (b) Mn 3p, incluzând semnalul Auger Ge M<sub>4,5</sub>VV. Insertul din (b) ilustrează modul de obținere al spectrului „corectat” din datele brute printr-un fit non-linear la începutul și la sfârșitul spectrului. A se citi textul pentru lămurirea semnificației componentelor individuale.

Componenta „de suprafață” din Fig. 5(a) corespunde, de fapt, atomului superior din dimerul înclinat [18, 19], și este deplasat cu  $0.476 \pm 0.002$  eV înspre energii de legătură mai mici față de componenta de volum; componenta care ar corespunde atomului de Ge din poziție inferioară peste suprafață peste componenta de volum, „bulk”. Componenta provenind din atomii de Ge de

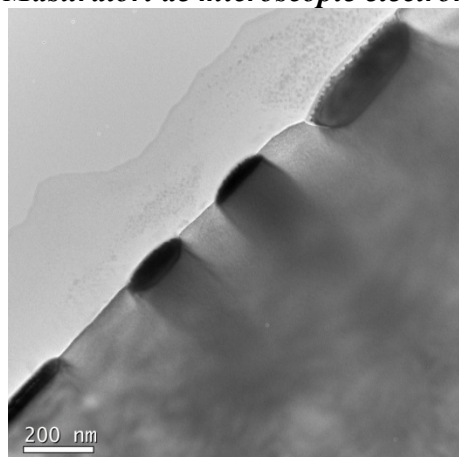
sub-suprafață este observabilă, la energii de legătură mai mari, cu  $0.649 \pm 0.016$  eV comparativ cu componenta de „bulk”. Informații suplimentare sunt date în raportul *in extenso* al fazei.

Rapoartele de amplitudini relevante sunt redată în Tabelul 1; mai multe detalii sunt oferite în raportul *in extenso* al fazei. Raportul Mn:Ge rămâne aproape același în regiunile cu intensitate extremă studiate, iar valorile sunt în bună concordanță cu datele de microscopie electronică prin transmisie. În același timp, stratul superior de Ge este suficient pentru a proteja stratul.

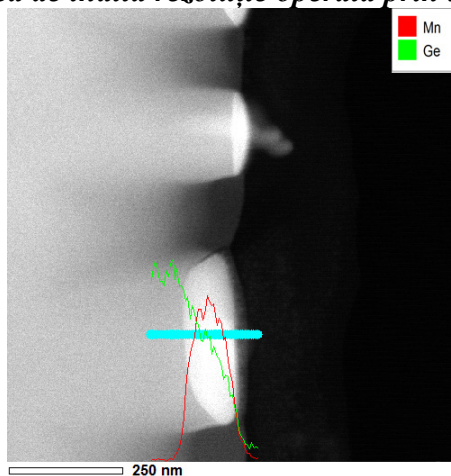
**Tabelul 1.** Rapoartele de intensități obținute din amplitudinile integrale rezultate din analiza prezentată în figura 5. Rapoartele sunt redată în procente.

Raportul de intensitate (%)	‘dark’	‘bright’
Mn/Ge bulk	0.219	0.207
Ge surf. / Ge bulk	29.8	26.1
Ge subsurf. / Ge bulk	7.9	10.9

### Măsurători de microscopie electronică de înaltă rezoluție operată prin transmisie



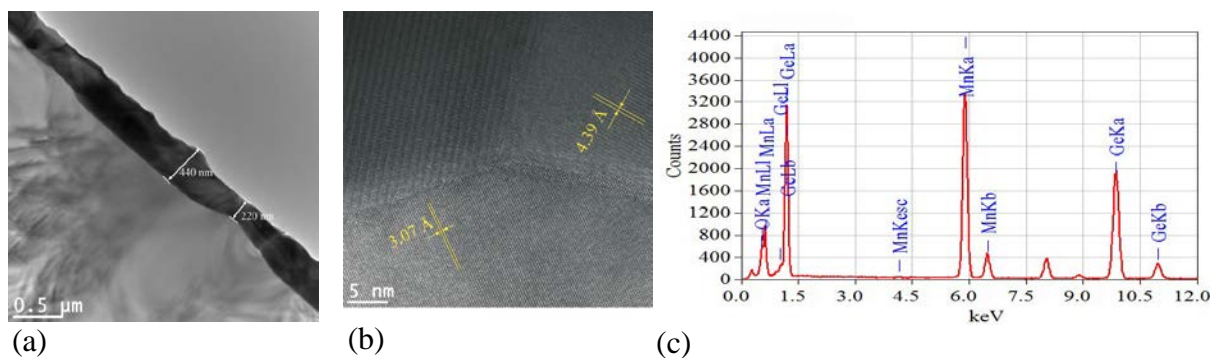
(a)



(b)

**Figura 6.** – Imagini CTEM înregistrate pe proba de Mn(10nm)/Ge(001); (b) Analiză EDX pentru a analiza concentrația de Mn de-a lungul secțiunii unei insule de MnGe. Se observă că există un gradient de concentrație, manganul prezentând o variație de-a lungul întregii secțiuni.

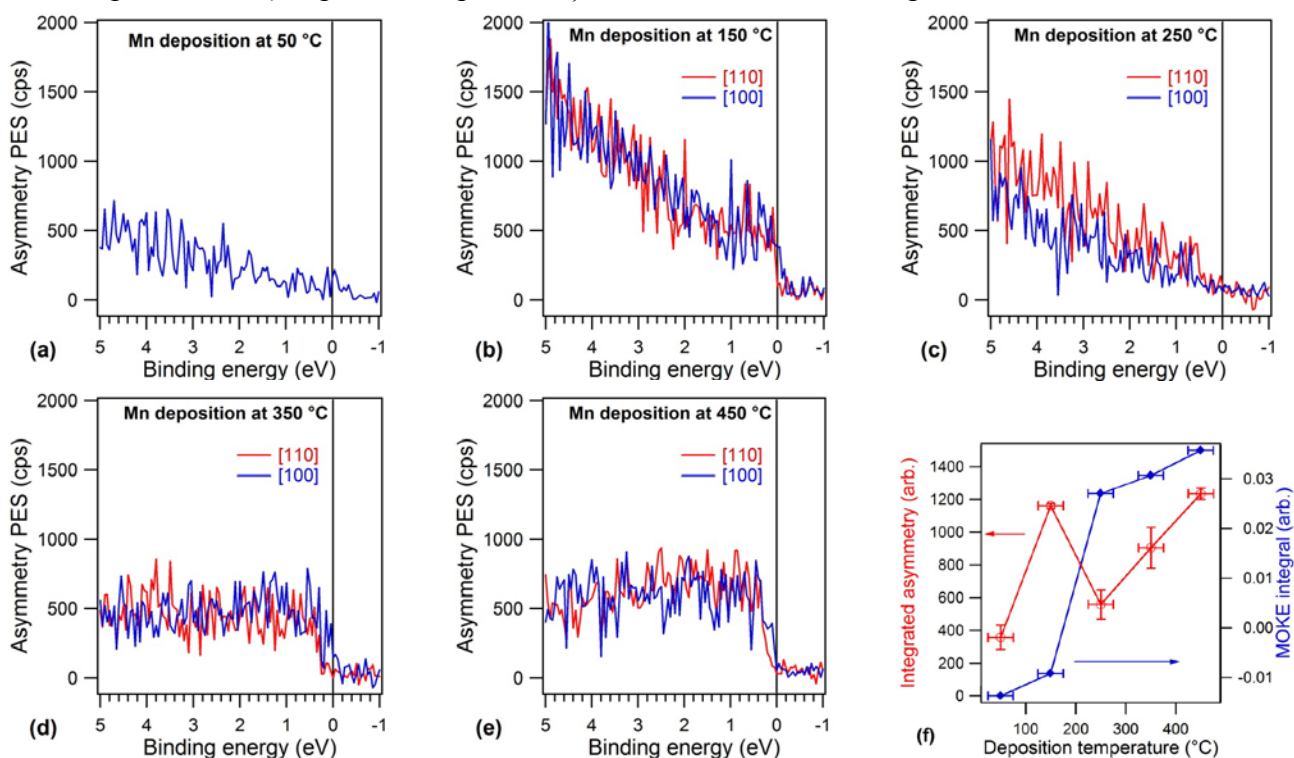
Probele de Mn(10nm)Ge și Mn(200nm)Ge au fost investigate și prin microscopie electronică de înaltă rezoluție operată prin transmisie. Proba de 10 nm echivalentul de Mn/Ge(001) relevă formarea unor insule de MnGe, implantate la suprafața filmului de Ge. Aceste insule încep să se cristalizeze în vecinătatea substratului, dar sunt amorfe la suprafață. Fig. 6 prezintă imaginile CTEM ce evidențiază această constatare, iar figurile 7(a) și (b) prezintă imaginile CTEM și HRTEM înregistrate pe proba de Mn(200nm)/Ge(001) evidențiază formarea unui strat relativ continuu de MnGe (rezultat accentuat de analiza EDX, fig. 7(c)), bine cristalinizat, având o grosime variabilă între 220 nm și 440 nm.



**Figura 7.** – (a) Imagine CTEM înregistrată pe proba de Mn(200nm)/Ge(001) (b) (a) Imagine HRTEM înregistrată pe proba de Mn(200nm)/Ge(001) (c) Spectru EDX pe un profil transversal în stratul de MnGe

### Evidențierea asimetriilor de spin

Spectroscopie de fotoelectroni rezolvată în spin a fost efectuată folosind o sursă de radiații He I ( $h\nu = 21.2$  eV) din alcătuirea unei lampe de descărcare UV, împreună cu un detector „mini-Mott” pentru detecția spinului, cuplat la ieșirea unui analizor de energii electronice Phoibos.



**Figura 8.** Asimetriile de spin rezultate din măsurători XPS rezolvate în spin sau unghiular pe probe de MnGe(001) preparate la diferite temperaturi: (a) neîncălzită (la aproximativ 50 °C, temperatura substratului); (b) 150 °C; (c) 250 °C; (d) 350 °C; (e) 450 °C. (f) reprezintă integrala din vecinătatea nivelului Fermi (-1 eV / + 2 eV) a asimetriei de spin, în funcție de temperatura de depunere, împreună cu aria ciclului de histerzis MOKE.

Figura 8 reprezintă rezultatele experimentelor rezolvate în spin (asimetrii de spin ale fotoelectronilor detectați, i.e. diferențe între semnalele detectate cu spini pe direcții diferite),



integrate pe toate unghiurile de emisie, când proiecția direcției de detecție pe suprafața probei a fost în lungul direcțiilor din plan [100] sau [110]. Spectrul obținut la temperatura camerei a fost măsurat doar la emisie normală, din moment ce imaginea LEED pentru această probă nicio ordine la distanțe lungi, deci nici o lege de dispersie nu a fost măsurată pentru această probă. Poate fi observat că semnalul de fotoelectroni detectați cu rezoluție de spin crește în linii mari cu temperatura substratului în momentul depunerii, cu anomalia obținută în cazul filmului preparat la 250° C. În figura 8(f) am reprezentat integralele de-a lungul energiilor de legătură ale semnalelor cu asimetrie de spin, aproximativ proporțional cu asimetria din densitatea de spin, i.e.  $n_{\uparrow} - n_{\downarrow}$ . Cu excepția cazului care nu se supune acestei observații, de la 250 ° C, semnalul crește cu un factor de trei de la depunerea efectată la cea mai mică temperatură, până la cea mai mare. Integrala ciclurilor de histerezis MOKE indică o creștere chiar și mai pronunțată cu temperatura de depunere.

În consecință, ambele metode conduc la aceeași concluzie, că prin încălzirea substratului, interacția magnetică dintre atomii de mangan devine tot mai puternică.

#### Referințe:

- [1] R.T. Delves, B. Lewis, **J. Phys. Chem. Solids** **24**(4), 549-556 (1963).
- [2] R.T. Delves, **J. Phys. Chem. Solids** **24**(7), 885-897 (1963).
- [3] R.L. Aggarwal, J.K. Furdyna, S. von Molnár (editori), **Diluted Magnetic (Semimag-netic) Semiconductors**, (vol. 89) în seria **Materials Research Society Symposia Proceedings**, Pittsburgh, PA, 1987.
- [4] J.K. Furdyna, J. Kossut (editori), **Diluted Magnetic Semiconductors**, (vol. 25) în seria **Semiconductors and semimetals** editată de R.K. Willardson și A.C. Beer, Academic Press, San Diego, CA, 1988.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, **Rev. Mod. Phys.** **86**(1), 187-251 (2014); T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, Pham Nam Hai, H. Katayama-Yoshida, **Rev. Mod. Phys.** **87**(4), 1311-1377 (2015).
- [6] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, L.L. Chang, **Phys. Rev. Lett.** **68**(17), 2664-2667 (1992)
- [7] H. Ohno, **Science** **281**(5379), 951-956 (1998).
- [8] T. Dietl, D.D. Awschalom, M. Kaminska, H. Ohno, **Spintronics**, (vol. 82) în seria **Semiconductors and semimetals** editată de E.R. Weber, Academic Press, San Diego, CA, 2008.
- [9] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers, V. Poydenot, R. Dujardin, P. Bayle-Guillemaud, J. Rothman, E. Bellet-Amalric, A. Marty, J. Cibert, R. Mattana, S. Tatarenko, **Nat. Mater.** **5**(8), 653-659 (2006).
- [10] J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter, **J. Chem. Phys.** **21**(11), 1987-1991 (1953); H.H. Woodbury, W.W. Tyler, **Phys. Rev.** **100**(2), 659-662 (1955).
- [11] 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, **Science** **295**(5555), 651-654 (2002).
- [12] S. Cho, S. Choi, S.C. Hong, Y. Kim, J.B. Ketterson, B.J. Kim, Y.C. Kim, J.H. Jung, **Phys. Rev. B** **66**(3), 033303 (2002).
- [13] G.A. Lungu, L.E. Stoflea, L.C. Tanase, I.C. Bucur, N. Radutoiu, F. Vasiliu, I. Mercioniu, V. Kuncser, C.M. Teodorescu, **Materials** **7**(1), 106-129 (2014).
- [14] C.M. Teodorescu, J.M. Esteva, R.C. Karnatak, A. El Afif, **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.** **345**(1), 141-147 (1994).
- [15] C.D. Wagner, L.E. Davis, M.V. Zeller, J.A. Taylor, R. M. Raymond, L.H. Gale, **Surf. Interface Anal.** **3**(5), 211-225 (1981).

- [16] P. Dudin, P. Lacovig, C. Fava, E. Nicolini, A. Bianco, G. Caufero, A. Barinov, **J. Synchrot. Radiat.** **17**(4), 445-450 (2010).
- [17] A. Lebugle, U. Axelsson, R. Nyholm, N. Mårtensson, **Phys. Scr.** **23**(5A), 825-827 (1981).
- [18] P.E.J. Eriksson, R. I. G. Uhrberg, **Phys. Rev. B** **81**(12), 125443 (2010).
- [19] R. Niikura, K. Nakatsuji, F. Komori, **Phys. Rev. B** **83**(3), 035311 (2011).
- [20] J.J.Yeh, I. Lindau, **Atom. Data Nucl. Data Tables** **32**, 1-155 (1985).

## 6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului

Rezultatele raportate în această fază fac referire la o gamă largă de tehnici și metode de analiză a proprietăților structurale (microscopie electronică, difracție de raze X), magnetice (efect Kerr), de natură chimică (spectroscopie de fotoelectroni), sau metode combinate (spectroscopie de fotoelectroni + corodare, pentru analiză compozițională în volum, spectroscopie de fotoelectroni cu rezoluție de spin, pentru proprietăți magnetice, spectromicroscopie, ce îmbină metodele microscopice pentru evidențierea neomogenității chimice). Rezultatele de difracție de raze X, microscopie electronică și de spectroscopie de fotoelectroni însoțită de etape de corodare relevă existența unor compuși Mn-Ge (de tipul  $Mn_5Ge_3$ ), pe grosimi de ordinul a zeci sau maximum 200-400 nm, dimensiunea și forma acestora (insule/strat continuu) depinzând de grosimea estimată a stratului de Mn depus, și de temperatura de depunere a substratului. În plus, se evidențiază și faptul că există un gradient al concentrației de mangan în interiorul acestor compuși. Datele însoțite de corodare sau cele de TEM nu par să indice existența vreunui strat de Mn metalic, deși există o linie din spectrul de difracție la incidență razantă care nu a putut fi asociată vreunei alte faze. Măsurătorile de spectromicroscopie relevă existența unei neomogenități nu foarte accentuate la suprafața probei, care nu poate fi pusă totuși pe seama sama schimbării stării chimice a manganului. Din spectrele de fotoemisie se relevă faptul că starea acestuia rămâne neschimbată și că un eventual proces de oxidare ajunge să afecteze doar germaniul, manganul fiind într-o măsură protejat de imersarea în matricea acestuia.

Obiectivele au fost realizate integral. Întrucât pentru posibilitatea aplicațiilor în electronică și spintronică ale semiconductorilor magnetici diluați de temperatură Curie ridicată este absolut necesară o înțelegere exactă a feromagnetismului de temperatură Curie ridicată și a modului în care sunt distribuiți ionii în matricea semiconductoare gazdă, se poate spune că domeniul rămâne promițător cercetărilor ulterioare. Articol de trimis spre publicare (draft atașat fazei): L.C. Tănase, L.E. Ștofleă, I.C. Bucur, N.G. Apostol, R.M. Costescu, C.A. Tache, D. Macovei, C.M. Teodorescu, G.A. Lungu, *Structural and magnetic properties of the (Ge,Mn) diluted magnetic semiconductor*, **J. Mater. Sci.** (2016).

Responsabil proiect

Dr. Sorina Lazanu

Responsabili faza

Dr. Adrian Lungu

Drd. Liviu C. Tănase