

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐỊNH HƯỚNG ĐỂ LÊN SỰ HÌNH THÀNH CÁC MÀNG GeMn

Lê Thị Giang*, Lương Thị Kim Phượng
Trường Đại học Hồng Đức, Thanh Hóa

TÓM TẮT

Trong bài báo này, kỹ thuật nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao (Reflection High- Energy Electron Diffraction - RHEED) và kỹ thuật phân tích cấu trúc bằng hình ảnh vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (High Resolution Transmission Electronic Microscopy - HRTEM) kết hợp với kết quả tính toán tổng năng lượng bằng lý thuyết hàm mật độ được sử dụng để phân tích ảnh hưởng của định hướng đế lên quá trình hình thành các màng GeMn trên đế Ge(001) và Ge(111). Các mẫu được chế tạo bằng phương pháp epitaxy chùm phân tử (Molecular Beam Epitaxy – MBE) ở cùng điều kiện hình thành cấu trúc cột nano ở mẫu chế tạo trên đế Ge(001) là nhiệt độ $T_S = 130^\circ\text{C}$ và nồng độ Mn ~ 6% và độ dày ~ 80nm. Màng $\text{Ge}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ trên đế Ge(001) có cấu trúc dạng cột nano nằm dọc theo hướng [001], do các nguyên tử Mn trong trường hợp này có xu hướng chuyển dời lên bề mặt thông qua các vị trí xen kẽ trong mạng. Màng $\text{Ge}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ trên đế Ge(111) có cấu trúc gồm từng nhóm các sọc giàu Mn nằm dọc theo hướng [110] xen giữa ma trận GeMn pha loãng do các nguyên tử Mn trên bề mặt có xu hướng khuếch tán vào trong màng thông qua các vị trí xen kẽ. Nguồn gốc vật lý của sự chuyển dời theo hai hướng khác nhau của nguyên tử Mn trong hai trường hợp này là do sự tái cấu trúc bề mặt của hai định hướng khác nhau, dẫn đến sơ đồ năng lượng tại các vị trí quan trọng trong hai mạng tinh thể là khác nhau.

Từ khóa: Bản dẫn pha loãng từ; Germanium; Pha tạp Mn; Tái cấu trúc bề mặt; Cột nano GeMn

Ngày nhận bài: 14/6/2019; Ngày hoàn thiện: 04/7/2019; Ngày đăng: 07/8/2019

THE EFFECTS OF SUBSTRATE ORIENTATION ON THE GeMn FILM FORMATION

Le Thi Giang*, Luong Thi Kim Phuong
Hong Duc University, Thanh Hoa

ABSTRACT

In this paper, Reflection High- Energy Electron Diffraction (RHEED), High Resolution Transmission Electronic Microscopy - HRTEM) along with the first-principles total energy calculations within density functional theory were used to analyze the effects of substrate orientation on the formation of GeMn films grown on Ge(001) and Ge(111) substrates. The samples were grown by mean of Molecular Beam Epitaxy (MBE) at $T_S = 130^\circ\text{C}$, Mn concentration ~ 6% and the thickness of ~ 80nm to ensure the formation of GeMn nanocolumns on the Ge(001) substrate. Due to the Mn atoms tend to float upward toward the new interstitial sites, $\text{Ge}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ film grown on Ge(001) substrate exhibits the nanocolumn structure along the growth direction. In contrast, for the $\text{Ge}_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$ film grown on Ge(111) substrate, Mn atoms can easily diffuse into deeper layers through the interstitial sites with relatively low energy barriers and resulted in the formation of Mn-rich streaks along a preferred direction [110]. The physical origin for the contrasting behavior of Mn along the two different orientations is tied to the different surface reconstructions.

Keywords: Diluted magnetic semiconductor; Germanium; Mn - doping; Surface reconstruction; GeMn nanocolumns

Received: 14/6/2019; Revised: 04/7/2019; Published: 07/8/2019

* Corresponding author. Email: lethigiang@hdu.edu.vn

1. Mở đầu

Trong thời gian gần đây, các nhà khoa học vật liệu đã dành rất nhiều nỗ lực cho việc chế tạo ra các bán dẫn pha loãng từ có nhiệt độ Curie (T_C) cao, bởi khả năng tích hợp của chúng vào các thiết bị điện tử spin. Trong số đó, GeMn là một ứng cử viên tiềm năng do có sự tương thích với công nghệ silicon hiện tại. Tuy nhiên, việc sử dụng vật liệu này đang bị hạn chế bởi chúng có nhiệt độ T_C khá thấp, thường dưới nhiệt độ phòng. Kể từ sau công bố của Park và các cộng sự về tính sắt từ trong hệ $Ge_{1-x}Mn_x$ ($T_C = \sim 25 \div 116$ K và phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ Mn pha tạp) [1], rất nhiều các nghiên cứu chuyên sâu trên hệ GeMn đã được thực hiện bởi một số nhóm nghiên cứu [2-10]. Hầu hết các nghiên cứu tập trung vào sự phụ thuộc của T_C trong hệ bán dẫn pha loãng từ GeMn (GeMn DMS - Diluted Magnetic Semiconductor) vào các tham số chế tạo vật liệu. Trong số rất nhiều các tham số chế tạo có thể ảnh hưởng đến quá trình tăng trưởng của các màng GeMn, thì nhiệt độ chế tạo, nồng độ Mn pha tạp và hướng tinh thể của đế là ba tham số quan trọng nhất.

Có hai loại đế đơn tinh thể Ge thường dùng để chế tạo vật liệu màng mỏng là Ge(001) và Ge(111). Trong đó, do hướng [111] các mặt phẳng mạng sắp xếp dày hơn nên thường được dùng để chế tạo các màng liên kim loại Mn_5Ge_3 dùng trong các van spin, còn Ge(001) được dùng để chế tạo các màng mỏng bán dẫn pha loãng từ $Ge_{1-x}Mn_x$. Về nồng độ pha tạp Mn, thông qua các nghiên cứu trước, hiện nay các nhà khoa học vật liệu tin rằng các pha thứ cấp (chẳng hạn như Mn_5Ge_3 và $Mn_{11}Ge_8$) sẽ hình thành một khi nồng độ Mn vượt quá giới hạn hòa tan trong mạng Ge ($\sim 9\%$) [11]. Về ảnh hưởng của nhiệt độ chế tạo, để vượt qua hạn chế về khả năng hòa tan nhiệt động thấp của Mn trong mạng Ge, các nhà khoa học thực hiện chế tạo các màng mỏng GeMn ở nhiệt độ đủ thấp nhằm đưa hệ ra khỏi trạng thái cân bằng nhiệt động. Theo những nghiên cứu trước, ba vùng nhiệt độ chế tạo đã được xác định: Với nhiệt độ trên 180°C , các đám

hoặc các kết tủa liên kim loại Mn_5Ge_3 thường được hình thành [7, 8, 12]; Với nhiệt độ dưới 80°C , các đám giàu Mn được hình thành [9 - 11]; Trong vùng nhiệt độ trung gian từ 110 đến 150°C và nồng độ Mn khoảng 4% đến 7%, một số nhóm nghiên cứu đã chế tạo được màng có cấu trúc gồm các cột nano giàu Mn sắp xếp dọc theo chiều tăng trưởng của màng [13 - 16]. Đối với các ứng dụng điện tử spin, sự xuất hiện pha cột nano GeMn đặc biệt thú vị bởi nhiệt độ T_C của nó lên tới 400K và vẫn thể hiện tính bán dẫn. Tuy nhiên, cơ chế hình thành các cột nano GeMn hiện vẫn đang còn nhiều điều cần tranh luận. Để có thể đưa ra được một mô hình chính xác về cơ chế hình thành các cột nano GeMn thì cần phải nghiên cứu một cách chi tiết và hệ thống về sự ảnh hưởng của các tham số chế tạo lên quá trình tăng trưởng, cấu trúc và tính chất của chúng.

Trong khi đã có rất nhiều kết quả được công bố về ảnh hưởng của nồng độ pha tạp Mn và nhiệt độ chế tạo lên sự hình thành các màng GeMn, thì hầu như chưa có nghiên cứu thực nghiệm nào về ảnh hưởng của hướng đế. Thêm vào đó, công bố trước đây của chúng tôi cho rằng cấu trúc của các cột nano là không đồng nhất và nồng độ Mn trong cột tăng dần về phía bề mặt [15 - 17]. Để làm sáng tỏ hơn về vấn đề này, nghiên cứu sau đây của chúng tôi tập trung vào ảnh hưởng của hướng tinh thể của đế lên sự hình thành các màng GeMn trên đế Ge(001) và Ge(111). Chúng tôi lựa chọn chế tạo các mẫu ở nhiệt độ $T_s = 130^\circ\text{C}$ và nồng độ Mn $\sim 6\%$ để đảm bảo chắc chắn việc hình thành cấu trúc cột nano ở mẫu chế tạo trên đế Ge(001), từ đó so sánh với mẫu chế tạo trên đế Ge(111) ở cùng điều kiện.

2. Thực nghiệm

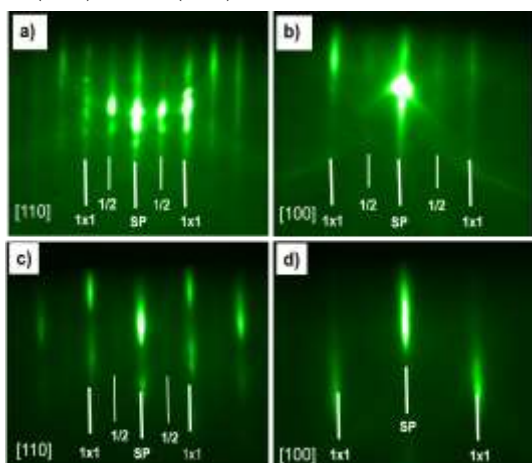
Các màng mỏng GeMn được tổng hợp theo phương pháp epitaxy chùm phân tử ở nhiệt độ thấp bằng cách đồng thời lắng đọng Ge và Mn trên đế đơn tinh thể Ge(001) và Ge(111). Các chùm phân tử Ge và Mn được bốc bay từ các nguồn rắn đựng trong các ống Knudsen tiêu chuẩn. Kỹ thuật MBE được thực hiện trong môi trường chân không siêu cao (áp suất thấp

hơn 10^{-9} Torr). Các màng được mọc lên từ đế đơn tinh thể với tốc độ rất thấp ($\sim 0.2 \text{ \AA s}^{-1}$), do vậy sẽ có độ tinh khiết và hoàn hảo cao, có cấu trúc tinh thể gần với cấu trúc của lớp đế. Sau khi giải hấp nhiệt lớp oxit trên bề mặt đế, chúng tôi cho tăng trưởng một lớp đệm Ge với độ dày cỡ 30 nm ở nhiệt độ 250°C . Tiếp theo là đến 80nm màng $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ được chế tạo ở nhiệt độ 130°C với cả hai loại đế $\text{Ge}(001)$ và $\text{Ge}(111)$.

Kỹ thuật nhiễu xạ điện tử phản xạ năng lượng cao (Reflection High- Energy Electron Diffraction - RHEED) được sử dụng để theo dõi quá trình hình thành màng thông qua phổ nhiễu xạ điện tử được ghi trực tiếp. Kính hiển vi điện tử truyền qua (Transmission Electronic Microscopy - TEM) hoạt động ở chế độ 300 KeV và có độ phân giải $1,7 \text{ \AA}$ được sử dụng để khảo sát cấu trúc của các màng.

3. Kết quả và thảo luận

Kỹ thuật RHEED rất nhạy với những thay đổi của hình thái và độ rậm của bề mặt, nó có thể xác định chính xác kiểu tăng trưởng trong quá trình phát triển của màng (chẳng hạn từ 2D sang 3D). Do vậy, hình ảnh quan sát trên RHEED (Hình 1) là một công cụ thực sự hữu hiệu để khảo sát quá trình hình thành các màng GeMn trong cả hai trường hợp đế $\text{Ge}(001)$ và $\text{Ge}(111)$.

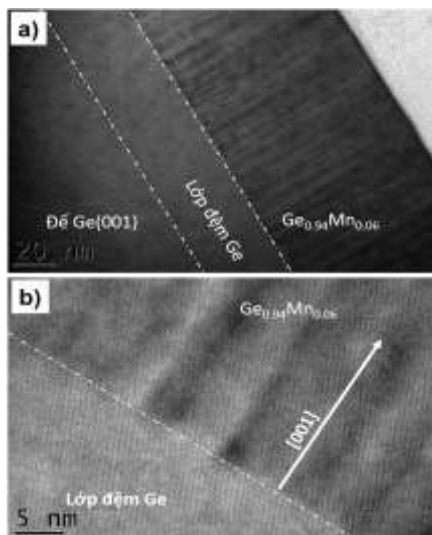


Hình 1. Hình ảnh nhiễu xạ RHEED dọc theo hướng $[110]$ và $[100]$ của bề mặt đế $\text{Ge}(001)$ trước khi lắng đọng màng (a), (b) và sau khi lắng đọng $\sim 80\text{nm}$ màng $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ (c), (d)

Hình 1a và 1b biểu diễn hình ảnh nhiễu xạ RHEED của mẫu dọc theo hướng $[110]$ và $[100]$ được quan trước khi lắng đọng $\sim 80\text{nm}$ màng $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ trên đế $\text{Ge}(001)$. Sự tái cấu trúc bề mặt dạng (2×1) được thể hiện bởi hình ảnh chứa các vạch 1×1 và $\frac{1}{2}$ rất rõ ràng, chứng tỏ bề mặt mẫu rất sạch và mịn. Điều này cũng được khẳng định bởi sự hiện diện của các đường Kikuchi cường độ cao, chòng lên các vạch 1×1 và thậm chí cả vạch $\frac{1}{2}$ ở hình 1a làm tăng cục bộ cường độ của chúng. Điều kiện bề mặt như vậy hoàn toàn thỏa mãn cho việc tăng trưởng epitaxy một lớp màng GeMn tiếp theo. Kết quả chụp nhiễu xạ RHEED của mẫu sau khi kết thúc việc lắng đọng 80 nm màng $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ được thể hiện trên hình 1c và 1d. Hình ảnh cho thấy, các vạch 1×1 vẫn còn tồn tại ở cả hai hình nhưng thêm vào đó là một số các đốm sáng nằm ngay trên các vạch. Trong phân tích RHEED thì các vạch thể hiện kiểu tăng trưởng 2D còn các đốm sáng thể hiện kiểu tăng trưởng 3D. Điều này thể hiện sự hình thành một pha mới nhưng có cấu trúc tương tự cấu trúc của mạng nền Ge. Theo tài liệu [18], hình ảnh nhiễu xạ RHEED như trên chính là dấu hiệu nhận biết sự hình thành các cột nano GeMn. Các đốm 3D là đóng góp của các cột nano giàu Mn được hình thành trong ma trận GeMn pha loãng. Như vậy, qua phân tích hình ảnh thu được từ nhiễu xạ RHEED chứng tỏ lớp màng $\text{Ge}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}$ có cấu trúc dạng cột nano. Tuy nhiên, để khẳng định điều này chúng tôi đã tiến hành chụp TEM các mẫu để nghiên cứu cấu trúc của chúng.

Ở hình chụp TEM trên, phần đậm màu hơn là các vùng giàu Mn, còn vùng nhạt màu hơn chính là ma trận được pha loãng. Hình ảnh TEM tổng quát 2a cho ta thấy các cột nano GeMn nằm dọc theo chiều tăng trưởng của màng, có kích thước từ 5 – 8 nm. Chúng ta có thể thấy trong hình TEM độ phân giải cao cho vùng gần giao diện của màng và đế (Hình 2b), hầu hết các cột nano đều vuông góc với mặt giao diện, dọc theo hướng $[001]$ là hướng

tăng trưởng của màng; các cột nano phát triển một cách epitaxy và liên kết hoàn hảo với mạng pha loãng xung quanh. Không quan sát thấy có lõi mạng hay đám Mn_5Ge_3 nào. Như vậy kết quả chụp TEM là hoàn toàn phù hợp với hình ảnh nhiễu xạ RHEED và một lần nữa khẳng định sự hình thành các cột nano GeMn trong màng.

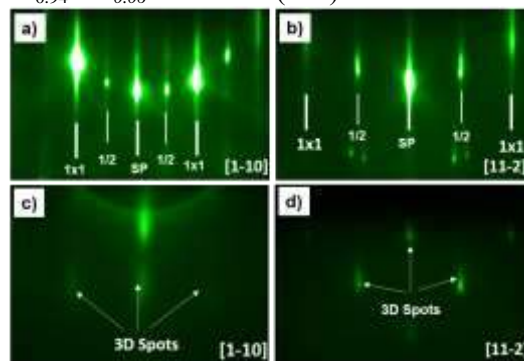


Hình 2. Ảnh TEM tổng quát (a) và ảnh độ phân giải cao HR-TEM (b) chụp dọc theo chiều tăng trưởng của màng $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ được chế tạo ở 130 °C, chiều dày ~80 nm

Sử dụng phương pháp lý thuyết hàm mật độ (DFT) tính toán tổng năng lượng mở rộng, W. Zhu và các cộng sự đã xây dựng được sơ đồ về những vị trí mạng quan trọng và hàng rào khuếch tán cho nguyên tử Mn trong quá trình tăng trưởng của màng dọc theo hướng Ge(001) [19]. Theo tính toán này thì trong môi trường tái cấu trúc bề mặt dạng 2×1 của Ge(001), Mn có xu hướng chiếm giữ những vị trí xen kẽ I_0 trong mạng. Các nguyên tử Mn từ pha hơi hoặc từ các lớp bên dưới có thể dễ dàng khuếch tán về phía các vị trí I_0 trên bề mặt. Do vậy, việc pha tạp Mn vào Ge(001) bằng phương pháp MBE ở nhiệt độ thấp sẽ dẫn đến kết quả là mật độ Mn cao ở các vị trí xen kẽ. Khi lắng đọng lớp GeMn mới thì các nguyên tử Mn bị lấp phía dưới sẽ có xu hướng nổi lên trên về phía vị trí I_0 . Hiện tượng này được gọi là “hoạt tính bề mặt” của Mn trong mạng Ge(001).

Trong trường hợp của chúng tôi, do khả năng hòa tan thấp của Mn trong mạng Ge nên ngay từ những lớp nguyên tử đầu tiên được lắng đọng trên bề mặt đế, các nguyên tử Mn sẽ chuyển dời tạo nên những ‘mầm’ giàu Mn ban đầu. Tiếp tục lắng đọng đồng thời Ge và Mn, những ‘mầm’ này phát triển theo dạng hình trụ nhằm giảm năng lượng bề mặt. Thêm vào đó, nhờ hiệu ứng hoạt tính bề mặt của nguyên tử Mn trong quá trình lắng đọng màng GeMn trên đế Ge(001) như trình bày ở trên, các nguyên tử Mn sẽ chuyển dời về phía bề mặt màng thông qua các vị trí xen kẽ. Và như vậy, kết quả là các cột nano giàu Mn được hình thành dọc theo chiều tăng trưởng của màng.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hướng đế và kiểm tra hiệu ứng ‘hoạt tính bề mặt’ của nguyên tử Mn dọc theo hướng [001] của Ge, chúng tôi đã tiếp tục tiến hành tổng hợp màng $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ trên đế Ge(111).



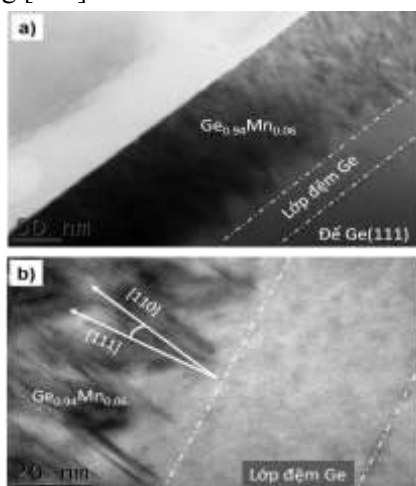
Hình 3. Hình ảnh nhiễu xạ RHEED dọc theo hướng [1-10] và [11-2] của bề mặt đế Ge(111) trước khi lắng đọng màng (a), (b) và sau khi lắng đọng ~80 nm màng $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ (c), (d).

Hình 3a và 3b biểu diễn ảnh chụp nhiễu xạ RHEED dọc theo hướng [1-10] và [11-2] của bề mặt Ge(111) trước khi lắng đọng màng GeMn thể hiện đầy đủ các vạch 1×1 và $\frac{1}{2}$ rất rõ nét. Đây là ảnh nhiễu xạ thể hiện bề mặt rất sạch, mịn và sự tái cấu trúc bề mặt dạng $c(4 \times 8)$. Các đường Kikuchi cường độ cao cũng xuất hiện ở cả hai hình khẳng định lần nữa một bề mặt hoàn hảo cho sự lắng đọng lớp GeMn lên bề mặt.

Sau khi lắng đọng 80 nm màng $Ge_{0.94}Mn_{0.06}$ lên bề mặt của Ge(111), hình ảnh nhiễu xạ RHEED ở hình 3c và 3d chỉ xuất hiện các đốm sáng thể hiện sự tăng trưởng 3D của

màng. Chứng tỏ bề mặt màng lúc này rất thô ráp và không đồng nhất. Tuy nhiên, các đốm 3D vẫn nằm trên vị trí của các vạch chính nên mặc dù cấu trúc của màng là đa tinh thể nhưng phần lớn vẫn giữ được cấu trúc mạng nền Ge(111). Từ hình ảnh RHEED có thể dự đoán màng $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ trong trường hợp này vẫn có cấu trúc kim cương của Ge nhưng bên trong sẽ có những vị trí các đám giàu Mn phát triển.

Hình 4a biểu thị ảnh TEM của 80 nm màng $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ được lắng đọng trên đế Ge(111) ở nhiệt độ 130 °C (cùng điều kiện hình thành cột nano trên đế Ge(001)). Kết quả chỉ ra rằng không có sự hình thành các cột nano GeMn trong màng. Có sự tách pha do nồng độ Mn cao trong mạng Ge xuất hiện các vùng giàu Mn tập hợp thành các sọc không theo hướng tăng trưởng của màng mà theo hướng [110]. Hình 4b chụp khu vực quanh giao diện của màng và để cho thấy có các sọc giàu Mn có kích thước cỡ 1 nm và tập hợp thành từng nhóm, chúng được ngăn cách bởi mạng pha loãng xung quanh. Cấu trúc này gần tương tự như hình ảnh chụp TEM của màng $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ có độ dày 24nm trong tài liệu 20 và hoàn toàn phù hợp với phân tích từ kết quả chụp nhiễu xạ RHEED. Kết quả trên chứng tỏ rằng sự hình thành các hạt giống giàu Mn trên đế Ge(111) khác với trên đế Ge(001) và sự chuyển dời nguyên tử Mn không xảy ra theo hướng [111] của tinh thể.



Hình 4. Ảnh TEM tổng quát (a) và ảnh TEM chụp vùng giao diện giữa màng và lớp đệm (b) của 80 nm màng $Ge_{0,94}Mn_{0,06}$ lắng đọng trên đế Ge(111) ở 130 °C

Theo tính toán năng lượng của W. Zhu và các cộng sự trong tài liệu 19 thì với môi trường tái cấu trúc lại bề mặt dạng $c(4 \times 8)$ của Ge(111) như thể hiện ở trên hình 3a, 3b, các nguyên tử Mn trên bề mặt lại có xu hướng đi vào bên trong màng thông qua các vị trí xen kẽ. Nguyên nhân là do khi lắng đọng lớp gồm Ge và Mn lên bề mặt được tái cấu trúc như trên Mn sẽ chiếm giữ các vị trí trống trong mạng do có năng lượng liên kết thấp hơn các vị trí khác. Trong khi đó, năng lượng liên kết của vị trí xen kẽ ở lớp ngay dưới bề mặt lại thấp hơn năng lượng liên kết của vị trí trống trên bề mặt. Thêm vào đó, hàng rào khuếch tán giữa các vị trí xen kẽ bên trong lại rất thấp (cỡ 0,29eV). Chính vì vậy, khi lắng đọng các nguyên tử Mn sẽ dễ dàng chuyển dời từ bề mặt vào sâu trong màng bằng con đường khuếch tán qua các vị trí xen kẽ. Kết quả là trong màng không hình thành các cột dọc theo hướng tăng trưởng của màng mà các nguyên tử Mn tập trung thành các sọc theo hướng [110] và tạo ra một số vị trí lỗi trong mạng như qua sát thấy ở hình ảnh chụp TEM trên.

Nguồn gốc vật lý dẫn tới việc chuyển dời theo hai hướng khác nhau của nguyên tử Mn khi lắng đọng màng GeMn trên hai loại đế Ge(001) và Ge(111) được cho là do độ mở tương đối của hai bề mặt và sức căng tương ứng được gây ra ở khu vực bề mặt do việc tái cấu trúc bề mặt khác nhau [19].

4. Kết luận

Bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp với kết quả tính toán về cấu trúc năng lượng của các vị trí trong mạng, chúng tôi đã đưa ra được những ảnh hưởng của hai định hướng đế Ge(001) và Ge(111) lên sự hình thành cấu trúc của các màng GeMn. Do sự tái cấu trúc bề mặt khác nhau trên hai định hướng, dẫn đến xu hướng dịch chuyển của nguyên tử Mn là khác nhau. Trường hợp đế Ge(001), các nguyên tử Mn từ lớp bên dưới dịch chuyển lên bề mặt dọc theo chiều tăng trưởng của màng tạo ra các cột nano GeMn giàu Mn nằm dọc theo hướng [001] và có nồng độ Mn tăng

dẫn từ giao diện đế - màng lên bề mặt màng. Còn trường hợp đế Ge(111), các nguyên tử Mn lại có xu hướng dịch chuyển từ bề mặt vào trong màng tạo thành từng nhóm các sọc giàu Mn nằm dọc theo hướng [110]. Về hướng phát triển và thành phần bên trong của các sọc giàu Mn cần phải có thêm những nghiên cứu chuyên sâu hơn. Chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu và đưa ra các kết quả về vấn đề này trong những công bố tiếp theo.

5. Lời cảm ơn

Nhóm nghiên cứu xin chân thành cảm ơn GS. TSKH Lê Thành Vinh và nhóm nghiên cứu về vật liệu nano không đồng nhất trên nền Si và Ge thuộc Trường Đại học Aix- Marseille, Cộng hoà Pháp vì sự giúp đỡ trong quá trình thực hiện nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. 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, and B. T. Jonker, "A group-IV ferromagnetic semiconductor: Mn_xGe_{1-x} " *Science*, 295, PP. 651, 2002.
- [2]. A. Stroppa, S. Picozzi, and A. Continenza and A. J. Freeman, "Electronic structure and ferromagnetism of Mn-doped group-IV semiconductors" *Phys. Rev. B*, 68, 155203, 2003.
- [3]. P. Gambardella, L. Claude, S. Rusponi, K.J. Franke, H. Brune, J. Raabe, F. Nolting, P. Bencok, A.T. Hanbicki, B.T. Jonker, C. Grazioli, M. Veronese, C. Carbone, "Surface characterization of Mn_xGe_{1-x} and $Cr_yMn_xGe_{1-x-y}$ dilute magnetic semiconductors", *Phys. Rev. B* 75, 125211, 2007.
- [4]. E. Biegger, L. Staheli, M. Fonin, U. Rudiger, Y.S. Dedkov, "Intrinsic ferromagnetism versus phase segregation in Mn-doped Ge", *J. Appl. Phys.* 101, 103912, 2007.
- [5]. S. Ahlers, P.R. Stone, N. Sircar, E. Arenholz, O.D. Dubon, D. Bougeard, "Comparison of the magnetic properties of GeMn thin films through Mn L-edge x-ray absorption", *Appl. Phys. Lett.* 95, 151911, 2009.
- [6]. M. Passacantando, L. Ottaviano, F. D'Orazio, F. Lucari, M.D. Biase, G. Impellizzeri, F. Priolo, "Growth of ferromagnetic nanoparticles in a diluted magnetic semiconductor obtained by Mn^+ implantation on Ge single crystals", *Phys. Rev. B* 73, 195207, 2006.
- [7]. C. Bihler, C. Jaeger, T. Vallaitis, M. Gjukic, M. S. Brandt, E. Pippel, J. Woltersdorf, and U. Gösele, "Structural and magnetic properties of Mn_5Ge_3 clusters in a diluted magnetic germanium matrix", *Appl. Phys. Lett.* 88, 112506, 2006.
- [8]. Wang, Y.; Zou, J.; Zhao, Z.; Han, X.; Zhou, X.; Wang, K.L. "Direct structural evidences of $Mn_{11}Ge_8$ and Mn_5Ge_2 clusters in $Ge_{0.96}Mn_{0.04}$ thin films", *Appl. Phys. Lett.* 92, 101913, 2008.
- [9]. D. Bougeard, S. Ahlers, A. Trampert, N. Sircar, G. Abstreiter, "Clustering in a Precipitate-Free GeMn Magnetic Semiconductor", *Phys. Rev. Lett.* 97, 237202, 2006.
- [10]. D. Bougeard, N. Sircar, S. Ahlers, V. Lang, G. Abstreiter, A. Trampert, J. M. LeBeau, S. Stemmer, D. W. Saxe, and A. Cerezo, " $Ge_{1-x}Mn_x$ Clusters: Central Structural and Magnetic Building Blocks of Nanoscale Wire-Like Self-Assembly in a Magnetic Semiconductor", *Nano Letter* 9, 3743, 2009.
- [11]. H. L. Li, H. T. Lin, Y. H. Wu, T. Liu, Z. L. Zhao, G. C. Han, and T. C. Chong, "Magnetic and electrical transport properties of delta-doped amorphous Ge:Mn magnetic semiconductors", *J. Mater. Magn. Mater.* 303, e318, 2006.
- [12]. L. Morresi, J. Ayoub, N. Pinto, M. Ficcadenti, R. Murri, A. Ronda, and I. Berbezier, "Formation of Mn_5Ge_3 nanoclusters in highly diluted Mn_xGe_{1-x} alloys", *Mater. Sci. Semicond. Process.* 9, 836, 2006.
- [13]. 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, "High-Curie-temperature ferromagnetism in self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns", *Nat. Mater.* 5, 653, 2006.
- [14]. T. Devillers, M. Jamet, A. Barski, V. Poydenot, P. Bayle-Guillemaud, E. Bellet-Amalric, S. Cherifi, J. Cibert, "Structure and magnetism of self-organized $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns on Ge(001)", *Phys. Rev. B* 76, 205306, 2007.
- [15]. T-G. Le, M-T. Dau, V. Le thanh, D. N. H. NAM, M. Petit, L.A. Michez, N.V. Khiem and M.A. NGUYEN, "Growth Competition between Semiconducting $Ge_{1-x}Mn_x$ Nanocolumns and Metallic Mn_5Ge_3 Clusters", *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3, 025007, 2012.
- [16]. Thi Giang Le, Minh Tuan Dau, "Vertical self-organization of $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumn multilayers grown on Ge(001) substrates", *Modern Physics Letters B*, 30, No. 20, 1650269, 2016.
- [17]. Le Thi Giang, Nguyen Manh An, "Chemical composition of high $-T_C$ $Ge_{1-x}Mn_x$ nanocolumns grown on Ge(001) substrates", *Communications in Physics*, Vol. 24, No. 2, pp. 163-169, 2014.

- [18]. Thi Giang Le, “Direct Structural Evidences of Epitaxial Growth $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x$ Nanocolumn Bi-Layers on Ge(001)”, *Mat.Sci. and App.* 6, 2015.
- [19]. W. Zhu, H. H. Weiering, E.G. Wang, E. Kaxiras, and Z. Zhang, “Contrasting Growth Modes of Mn on Ge(100) and Ge(111) Surfaces: Subsurface Segregation versus Intermixing”, *Phys. Rev. Lett* 93, 126102, 2004.
- [20]. C. Zeng, Z. Zhang, K. van Benthem, M. F. Chisholm, and H. H. Weiering, “Optimal Doping Control of Magnetic Semiconductors via Subsurfactant Epitaxy”, *Phys. Rev. Lett*, 100, 066101, 2004.

