

# **Lokalna struktura wokół atomów Mn w wydzieleniach w matrycach półprzewodnikowych**

**Anna Wolska**

**Warszawa 2013**

## **Spis treści**

<b>1. Imię i nazwisko</b>	<b>3</b>
<b>2. Uzyskane tytuły naukowe</b>	<b>3</b>
<b>3. Zatrudnienie oraz zdobyte doświadczenia naukowe</b>	<b>3</b>
<b>4. Wskaźniki bibliometryczne wg bazy Web of Science</b>	<b>3</b>
<b>5. Osiągnięcie habilitacyjne</b>	<b>4</b>
<b>6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych</b>	<b>18</b>

## 1. Imię i nazwisko

Anna Wolska

## 2. Uzyskane tytuły naukowe

magister inżynier

Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, 1997

praca pt. *"Zastosowanie cyfrowych metod filtracji przestrzennej do korekcji wybranych wad zdjęć fotograficznych"* pod kierunkiem dr inż. Macieja Sypka

doktor nauk fizycznych

Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, 2001

praca doktorska pt. *"Badanie struktury elektronowej kryształów półprzewodnikowych z układu Cu-In-Se metodą absorpcji promieniowania rentgenowskiego"* pod kierunkiem prof. dr hab. Rajmunda Bacewicza, wyróżniona decyzją Rady Naukowej Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej

## 3. Zatrudnienie oraz zdobyte doświadczenia naukowe

1997-2001	studia doktoranckie Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej
1998 - obecnie	udział w sesjach pomiarowych (średnio 2-3 razy w roku) w ośrodkach synchrotronowych w Niemczech, Szwecji, Francji
1999 luty-lipiec	stypendium Erazmus-Sokrates w Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie de Paris na uniwersytecie Paris VI, Francja
2002 - obecnie	Instytut Fizyki PAN w Warszawie
2002 - 2005	staż podoktorski w Advanced Light Source sponsorowany przez University of Nevada, Las Vegas (UNLV), Stany Zjednoczone

## 4. Wskaźniki bibliometryczne wg bazy Web of Science

9 - indeks Hirscha

48 - ilość publikacji indeksowanych w bazie Web of Science

243 - ilość cytowań wg bazy Web of Science (stan z 26 kwietnia 2013<sup>1</sup>)

98 - sumaryczny *impact factor* publikacji<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup>Aktualne informacje można znaleźć w serwisie Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/A-5818-2012>

<sup>2</sup>Zastosowano wartości indeksu zgodne z rokiem publikacji każdego z artykułów. Dla prac opublikowanych w latach 2012 i 2013 użyto wartości z roku 2011.

## 5. Osiągnięcie habilitacyjne

Osiągnięciem naukowym wynikającym z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.) zgłoszonym do postępowania habilitacyjnego jest jednotematyczny cykl publikacji złożony z 9 prac. Tematem tego cyklu jest:

### *Lokalna struktura wokół atomów Mn w wydzieleniach w matrycach półprzewodnikowych*

Publikacje wraz z oświadczeniami współautorów i określeniem wkładu habilitantki są zawarte w załączniku 4.

- H-1. **A. Wolska**, K. Lawniczak-Jablonska, M.T. Klepka, M.S. Walczak, A. Misiuk, *"Local structure around Mn atoms in Si crystals implanted with Mn<sup>+</sup> studied using x-ray absorption spectroscopy techniques"* Phys. Rev. B 75 (2007) 113201
- H-2. **A. Wolska**, K. Lawniczak-Jablonska, S. Kret, P.Dłużewski, A. Szczepańska, M.T. Klepka, M.S. Walczak, Y. Lefrais, M. J. Hÿtch, A. Misiuk, *"Atomic order in magnetic inclusion of Mn in Si crystal: XAS and TEM studies"* J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4189
- H-3. **A. Wolska**, M.T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, D. Arvanitis, A. Misiuk *"Structural and magnetic properties of Mn<sup>+</sup> implanted silicon crystals studied using X-ray absorption spectroscopy techniques"* Radiat. Phys. Chem. 80 (2011) 1119
- H-4. **A. Wolska**, K. Lawniczak-Jablonska, M.T. Klepka, R. Jakiela, J. Sadowski, I.N. Demchenko, E. Holub-Krappe, A. Persson, D. Arvanitis *"XANES studies of Mn K and L<sub>3,2</sub> edges in the (Ga,Mn)As layers modified by high temperature annealing"* Acta Phys. Pol. A 114 (2008) 357
- H-5. K. Lawniczak-Jablonska, **A. Wolska**, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J. Z. Domagała, R. Minikayev, D. Wasik, M. T. Klepka, J. Sadowski, A. Barcz, P. Dłużewski, S. Kret, A. Twardowski, M. Kamińska, A. Persson, D. Arvanitis, E. Holub-Krappe, A. Kwiatkowski, *"Structural and magnetic properties of MBE grown MnSb layers on GaAs substrates"* J. Appl. Phys. 106 (2009) 083524
- H-6. **A. Wolska**, M.T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, J. Sadowski, A. Reszka, B.J. Kowalski *"MnSb inclusions in the GaSb matrix studied by X-ray absorption spectroscopy"* Radiat. Phys. Chem. 80 (2011) 1026
- H-7. K. Lawniczak-Jablonska, **A. Wolska**, M.T. Klepka, S. Kret, J. Gosk, A. Twardowski, D. Wasik, A. Kwiatkowski, B. Kurowska, B. J. Kowalski, J. Sadowski *"Magnetic Properties of MnSb Nano-inclusions Formed in GaSb Matrix Directly During MBE Process"* J. Appl. Phys. 109 (2011) 074308
- H-8. **A. Wolska**, K. Lawniczak-Jablonska, M.T. Klepka, A. Barcz, A. Hallen, D. Arvanitis, *"Study of the local environment of Mn ions implanted in GaSb"* Acta Phys. Pol. A 117 (2010) 286
- H-9. **A. Wolska** w "Ion Implantation", edytowanej przez M. Goorsky'ego, InTech (2012) str. 105, <http://www.intechopen.com/books/ion-implantation>

Druga połowa XX wieku może być nazwana erą elektroniki. Urządzenia elektroniczne stają się coraz mniejsze i szybsze. Zgodnie z empirycznym prawem Moore'a zdolność obliczeniowa komputerów (a także stopień integracji układów scalonych) podwaja się w przybliżeniu co 1.5 roku. Coraz szybciej jednak klasyczna elektronika zbliża się do granicy wyznaczonej przez samą naturę. Dalsza miniaturyzacja tranzystorów i komórek pamięci napotka nie tylko na trudności techniczne w ich wykonaniu, ale przede wszystkim na ograniczenia fizyczne powodowane przez zjawiska kwantowe ujawniające się przy przejściu do skali nanometrowej.<sup>3</sup> W celu dalszego rozwoju niezbędna jest jakościowa zmiana w metodach przetwarzania i przechowywania informacji.

Duże nadzieje jako technologia przyszłości budzi elektronika spinowa (spintronika), która zakłada wykorzystanie oprócz ładunku, także spinu elektronu. Oczekuje się, że urządzenia takie będą nie tylko szybsze, ale także bardziej energooszczędne. Jednakże kluczem do sukcesu jest znalezienie odpowiedniego materiału do wytwarzania urządzeń spintronicznych. W takich materiałach struktura pasmowa powinna silnie zależeć od polaryzacji spinu elektronów, wstrzykiwanie spinowo spolaryzowanych elektronów powinno być względnie łatwe, w dodatku powinny one być łatwo integrowalne w typowych obwodach scalonych. Jednak przede wszystkim, jeżeli mają być stosowane komercyjnie, muszą zachowywać swoje własności w temperaturze pokojowej. Materiału takiego jeszcze nie udało się uzyskać, pomimo wieloletnich badań prowadzonych nad różnego typu związkami. Za szczególnie perspektywicznych kandydatów uważane są tzw. półprzewodniki półmagnetyczne czyli magnetycznie rozcieńczone stopy półprzewodnikowe (diluted magnetic semiconductors - DMS). Badania rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych prowadzono w IF PAN już na przełomie lat 70-tych i 80-tych.<sup>4,5</sup> Natomiast w latach 90-tych odkryto ferromagnetyzm w GaAs domieszkowanym manganem<sup>6</sup> co zapoczątkowało wciąż niesłabnące zainteresowanie tym materiałem.

W roku 2000 Dietl i in.<sup>7</sup> teoretycznie obliczyli spodziewane wartości temperatury Curie ( $T_C$ ) dla półprzewodników domieszkowanych 5% manganu. Okazało się, że dla części z nich  $T_C$  może przekroczyć 300 K. Spowodowało to wzrost zainteresowania i zintensyfikowanie wysiłków prowadzących do syntezy nowych materiałów domieszkowanych manganem.

Jednakże wytworzenie materiału o określonych własnościach ferromagnetycznych jest zaledwie pierwszym krokiem. Należy również odkryć źródło ferromagnetyzmu, sprawdzić czy nie leży ono w wytrąceniach bądź zanieczyszczeniach metalami magnetycznymi. Własności materiału zależą od jego struktury, istotna jest więc także jego dokładna charakteryzacja.

---

<sup>3</sup> H. Akinaga, H. Ohno "Semiconductor Spintronics" IEEE Transactions on Nanotechnology 1 (2002) 19

<sup>4</sup> R.R. Galazka "Semimagnetic semiconductors Proc. 14th Int. Conf. on Physics of Semiconductors" (Edinburgh, 1978) ed B L H Wilson (Bristol: Institute of Physics Publishing) 43 (1979) 133

<sup>5</sup> T. Story, R.R. Galazka, R.B. Frankel P.A. Wolff "Carrier-Concentration-Induced Ferromagnetism in PbSnMnTe" Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 777

<sup>6</sup> H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye "(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs" Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 363

<sup>7</sup> T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand "Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors" Science 287 (2000) 1019

Doskonałym narzędziem umożliwiającym określenie lokalnej struktury atomowej wokół danego pierwiastka jest absorpcja promieniowania synchrotronowego. Główną jej zaletą jest selektywność ze względu na rodzaj pierwiastka. Oznacza to, że nawet w najbardziej złożonych związkach poprzez dostrojenie energii wiązki do właściwej krawędzi absorpcji można próbować lokalne otoczenie atomowe jednego wybranego pierwiastka. Do zalet tej techniki należy także to, że nie jest destruktywna i może być stosowana do próbek krystalicznych, mikrokrystalicznych czy amorficznych. W dodatku nowoczesne detektory pozwalają na uzyskanie sygnału nawet dla niskiej koncentracji badanego pierwiastka. Z tej przyczyny, absorpcja rentgenowska znalazła szczególne zastosowanie w badaniach materiałów domieszkowanych i rozcieńczonych. Analiza wyników pomiarów pozwala na uzyskanie informacji o lokalnym otoczeniu nawet w promieniu do 10 Å wokół atomu absorbującego dla dobrze uporządkowanych materiałów, chociaż zazwyczaj wykonuje się dopasowania w zakresie nie większym niż 6 Å. W przypadku materiałów o dużym nieporządku czy też amorficznych zakres dopasowania zmniejsza się do kilku Å, często ograniczając się tylko do pierwszej strefy, wciąż jednak dostarczając unikatowych informacji o koordynacji atomów absorbujących. W czasie pomiarów dane zbierane są dla wszystkich atomów danego pierwiastka oświetlonych wiązką promieniowania synchrotronowego, uzyskuje się więc informację średnią z danego obszaru próbki. Informacja ta jest więc reprezentatywna dla całej próbki. Jeżeli atomy pierwiastka występują w kilku stanach chemicznych, odpowiednia analiza może dostarczyć informacji nt. procentowych zawartości poszczególnych faz krystalograficznych.

Widmo absorpcji rentgenowskiej zwyczajowo dzieli się na dwa zakresy: blisko krawędzi (X-ray Absorption Near Edge Structure - XANES) i strukturę rozciągniętą (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS). Jako teoretyczną granicę pomiędzy zakresami przyjmuje się często ~50 eV powyżej krawędzi, jednak w praktyce zależy to od rodzaju badanego związku oraz typu krawędzi. W przypadku zakresu EXAFS, zwłaszcza dla krawędzi K, analiza jest dosyć dobrze sformalizowana. Wykorzystując jeden w wielu dostępnych programów i dopasowując odpowiedni model można uzyskać informacje o rodzaju i liczbie najbliższych sąsiadów, ich odległości od atomu absorbującego oraz o lokalnym nieporządku. Natomiast informacje o kątach pomiędzy atomami nie są możliwe do odtworzenia. Podstawowym problemem w analizie EXAFS jest znalezienie właściwego modelu oraz fizyczna interpretacja uzyskanych parametrów dopasowania.

Obszar XANES również zawiera informacje o liczbie, typie i odległościach atomów sąsiadujących z atomem absorbera, w dodatku jest bardzo czuły na przestrzenne rozmieszczenie atomów. Jednak wyodrębnienie tych informacji zazwyczaj jest dużo bardziej skomplikowane. Nie ma prostej recepty wskazującej jak analizować widma XANES. Sposób postępowania zależy od badanego materiału, od zasobu informacji, które są dostępne na jego temat oraz od tego jakie informacje chcemy uzyskać. Na przykład porównując położenie krawędzi absorpcji dla danego pierwiastka w badanym związku z położeniem krawędzi dla jego tlenków można określić jego wartościowość. Można także poprzez liniową kombinację widm określić zawartość związków wzorcowych w materiale mieszanym. Inną strategią jest założenie struktury badanego związku,

zbudowanie odpowiedniego modelu, obliczenie widma absorpcji i porównanie go z widmem eksperymentalnym. Strategia ta jeszcze nie jest standardowo wykorzystywana, chociaż zaczyna zdobywać coraz większe zainteresowanie, o czym świadczą intensywne prace kilku grup nad rozwijaniem metod obliczeniowych. Podobnie jak w przypadku zakresu EXAFS, także i tutaj podstawowym wyzwaniem jest znalezienie i zbudowanie odpowiedniego modelu oraz interpretacja wyników, co wymaga doświadczenia i umiejętności oceny uzyskanych wyników.

Kolejną użyteczną techniką jest absorpcja w zewnętrznym polu magnetycznym czyli pomiary dichroizmu magnetycznego (X-ray magnetic circular dichroism - XMCD). Pomiary wykonuje się zmieniając kierunek polaryzacji kołowej promieniowania lub zmieniając kierunek pola magnetycznego przyłożonego do próbki. Obecność pola magnetycznego uaktywnia spinowe reguły wyboru, czego wynikiem są różnice w widmach absorpcji mierzonych dla obu kierunków pola, które ujawniają się dla pierwiastków posiadających moment magnetyczny. XMCD jest jedyną metodą eksperymentalną pozwalającą stwierdzić czy dany pierwiastek jest źródłem własności magnetycznych.

Wymienione tu unikatowe metody wykorzystujące absorpcję promieniowania synchrotronowego zostały zastosowane przeze mnie do wyznaczenia lokalnej struktury wokół atomów Mn w półprzewodnikach.

### *Krzem implantowany manganem*

Badania krzemu implantowanego jonami metali przejściowych i ziem rzadkich rozwijały się już w latach 90-tych XX wieku. Jednakże wykorzystanie jonów manganu wzbudziło żywsze zainteresowanie dopiero w roku 2005, gdy Bolduc i in.<sup>8</sup> pokazali, że krysztaly krzemu implantowane manganem mogą być ferromagnetyczne z temperaturą Curie powyżej 400 K. Co więcej, właściwość ta wydaje się nie zależeć od koncentracji manganu, czy też przeprowadzonych procesów wygrzewania. Autorzy na podstawie badań magnetyzacji proponują model wymiany ferromagnetycznej mediowanej przez dziury, jednak sami podkreślają, że potrzebne są również badania strukturalne, żeby wykluczyć obecność innych faz lub krystalitów. Postulat ten ma szczególne znaczenie w świetle innej pracy, w której Dubroca i in.<sup>9</sup> pokazali, że implantacja krysztalów krzemu jonami niemagnetycznymi takimi jak krzem czy argon również może prowadzić do uzyskania materiału posiadającego pętlę histerezy charakterystyczną dla ferromagnetyków. Prace te wzbudziły także moje zainteresowanie tym materiałem.

Moje badania nad krzemem implantowanym jonami manganu zaczęłam od próbek implantowanych na ciepłe podłoże (kryształ Si wytworzony metodą topienia strefowego) oraz na

---

<sup>8</sup> M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella "Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si" Phys. Rev. B 71 (2005) 033302

<sup>9</sup> T. Dubroca, J. Hack, R. E. Hummel, A. Angerhofer "Quasiferromagnetism in semiconductors" Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 182504

zimne podłoże (kryształ Si wytworzony metodą Czochralskiego).<sup>10</sup> Wyniki zamieściłam w H-1. Jest to pierwsza praca, w której dla tego typu próbek otoczenie lokalne wokół manganu zbadane zostało w sposób bezpośredni, metodą absorpcji rentgenowskiej.

Analiza widm XANES nowych związków wymaga zastosowania różnych strategii dostosowanych do posiadanych danych. W pierwszym kroku korzystając z wzorcowych widm tlenków manganu oraz folii manganowej wykluczyłam obecność tlenków oraz manganu metalicznego. W dalszej analizie wykorzystałam program wykonujący obliczenia widm XANES z pierwszych zasad metodą rozprożeń wielokrotnych w przestrzeni rzeczywistej. Wśród danych wejściowych dla programu należy umieścić pozycje kartezyjskie wszystkich atomów sąsiadujących z atomem centralnym w promieniu co najmniej 7 Å. W swoich obliczeniach wykorzystywałam klaster o promieniu 10 Å, zawierające pozycje 300-400 atomów, w zależności od rozważanej struktury. Sprawdziłam najpierw modele zakładające strukturę uporządkowaną, czyli mangan wbudowany w strukturę krystaliczną krzemu. Na podstawie danych strukturalnych krzemu stworzyłam klaster gdzie centralny atom manganu był w pozycji podstawieniowej oraz kilka klasterów, w których centralny atom Mn zajmował pozycje międzywęzłowe. Uzyskane wyniki nie wykazywały korelacji z danymi eksperymentalnymi, więc w kolejnym kroku przetestowałam modele wydzieleń manganowo-krzemowych. Odnaleziona w literaturze dane strukturalne dla związków  $Mn_xSi_y$  pozwoliły mi stworzyć dla nich klaster i wykonać obliczenia. Przeprowadzone symulacje wykazały, że mangan nie wbudowuje się w matrycę krzemową ani podstawieniowo, ani międzywęzłowo. Wykluczyłam też obecność regularnych wydzieleń  $Mn_xSi_y$ .

W widmach EXAFS w przestrzeni rzeczywistej (FT EXAFS) wyraźnie wyodrębniona była tylko pierwsza strefa co potwierdziło brak uporządkowania dalekiego zasięgu wokół atomów manganu implikowany przez wyniki XANES. Zostało to uwzględnione podczas tworzenia i testowania modeli dopasowania. Analiza pozwoliła na ilościowe określenie lokalnego otoczenia atomów Mn, które okazało się być zależne od procedury implantacji. W próbce implantowanej na ciepłe podłoże w najbliższym otoczeniu oprócz ok. 7 atomów krzemu wykryłam także średnio ok. 1.5 atomu manganu<sup>11</sup>. W próbkach implantowanych na zimne podłoże atomy Mn otoczone są tylko przez od ok. 6 do ok. 7 atomów krzemu. Z badań namagnesowania<sup>12</sup> wynika, że  $T_C$  próbki implantowanej na ciepłe podłoże, gdzie zaobserwowano atomy Mn w otoczeniu atomu centralnego, przekracza 300 K. Dwie pozostałe próbki wykazują słabe uporządkowanie ferromagnetyczne w temperaturach rzędu 5 K.

Zaletą technik XANES i EXAFS jest możliwość zbadania lokalnego otoczenia danego pierwiastka. Jednakże techniki te nie dają informacji o tym czy pierwiastek rozłożony jest

---

<sup>10</sup> Badane przeze mnie próbki krzemu implantowanego jonami manganu wytwarzane były w ITE.

<sup>11</sup> Jest to wartość średnia ilustrująca przypadek, gdzie przykładowo połowa atomów manganu obecnych w materiale sąsiaduje z dwoma, a połowa z jednym atomem manganu, co w sumie daje średnio 1.5 atomu sąsiada manganowego na wszystkie atomy Mn.

<sup>12</sup> A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, B. Surma, W. Osinniy, M. Szot, T. Story, J. Jagielski "Structure and magnetic properties of Si:Mn annealed under enhanced hydrostatic pressure" J. Alloys Compd.423 (2006) 201



równomiernie czy też tworzy wydzielenia. Pomocne są tutaj badania mikroskopowe. Dzięki badaniom HRTEM (high resolution transmission electron microscopy) oraz mapowaniu EELS (electron energy loss spectroscopy) pokazaliśmy, że w próbce implantowanej na ciepłe podłoże mangan grupuje się w wydzieleniach o średnicy ok. 5 nm.

Wyniki analizy EXAFS wskazały na istnienie nieporządku wokół atomów manganu, ale dostarczyły również informacji dotyczących typu, odległości i liczby sąsiednich atomów. Na podstawie tych danych stworzyłam program pozwalający na odpowiednie zmodyfikowanie wyjściowego modelu, którym była struktura MnSi. Uzyskane klastery z wakansjami i z odpowiednio przesuniętymi sąsiednimi atomami Mn umożliwiły wykonanie dokładniejszych symulacji widm XANES, co pozwoliło na ostateczne potwierdzenie tego, że w próbce implantowanej na ciepłe podłoże atomy manganu mają tendencje do grupowania się w klastery Mn-Si o niskiej koncentracji manganu. [H-2]

Bardziej kompleksowe badania zależności pomiędzy procesami technologicznymi, a lokalną strukturą wokół atomów manganu przeprowadziłam na trzech zestawach próbek implantowanych na zimne (wytworzone metodą Czochralskiego) oraz ciepłe podłoże (dwa typy podłoża - wytworzone metodą Czochralskiego i metodą topienia strefowego), a następnie wygrzanych w temperaturach od 275 do 1000 °C w warunkach atmosferycznego lub zwiększonego ciśnienia. [H-3] Nie zaobserwowałam znaczących różnic zależnych od czasu wygrzewania oraz ciśnienia. Kluczowym czynnikiem mającym wpływ na otoczenie lokalne atomów manganu okazała się być temperatura wygrzewania. Analiza widm EXAFS wykazała, że w części badanych próbek wokół atomów Mn wykształciła się tylko pierwsza strefa złożona z atomów krzemu. W próbkach wygrzanych w wyższych temperaturach pojawiła się również druga strefa zawierająca atomy Mn. Wykazałam, że temperatura kształtowania się wydzielen Mn-Si zależy nie od typu lecz od temperatury podłoża podczas implantacji. Dla próbek implantowanych na zimne podłoże druga strefa jest w pełni uformowana już po wygrzaniu w 450 °C, natomiast w próbkach implantowanych na ciepłe podłoże strefa ta częściowo formuje się po wygrzaniu w 600 °C, a w pełni uformowana jest dopiero po wygrzaniu w 800 °C. Utworzone w ten sposób krystality należą do grupy związków określanych jako fazy Nowotnego lub HMS (higher manganese silicides) charakteryzujących się tym, że ich stosunek krzemu do manganu zawiera się w granicach 1.70 do 1.75. W związkach tych stała sieci  $a$  jest bliska 5.5 Å, zaś  $c$  zmienia się od 17 do 118 Å. Natomiast średnie lokalne otoczenie atomów manganu jest na tyle zbliżone, że analiza widm absorpcji nie rozróżnia go.

Badania TEM (Transmission Electron Microscopy) oraz dyfrakcyjne (XRD - X-ray Diffraction), szerzej opisane w pracy doktorskiej P. Romanowskiego,<sup>13</sup> również pokazały, że temperatura podłoża podczas implantacji oraz temperatura wygrzewania są decydującymi czynnikami mającymi wpływ na strukturę materiału. W przypadku próbek implantowanych na zimne podłoże analiza obrazów TEM nie wykryła wydzielen dla próbki wygrzanej w 340 °C, zaś

---

<sup>13</sup> Przemysław Romanowski "Wpływ warunków wygrzewania na strukturę defektową krzemu implantowanego jonami manganu" praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012

jej dyfraktogram nie wykazał dodatkowych refleksów w stosunku do dyfraktogramu próbki "as implanted". Dla próbki wygrzanej w 600 °C w obrazach TEM można wyodrębnić słabo widoczne wydzielenia czemu na dyfraktogramie towarzyszy równie słaby refleks przypisany fazie Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>. W próbce wygrzanej w 800 °C w obrazie TEM można zaobserwować wyraźne wydzielenia o średnich rozmiarach 30 nm, gdzie odległości międzypłaszczyznowe odpowiadają tetragonalnemu Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub>. Mikroanaliza EDX (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) potwierdziła, że w wydzieleniach tych znajdują się atomy manganu. Wykonana przeze mnie analiza EXAFS, dzięki dużej czułości metody, wyraźnie pokazuje, że zarówno w próbce wygrzanej w 600 °C, jak i w 800 °C wykształciły się fazy HMS.

W przypadku próbek implantowanych na ciepłe podłoża (wytworzone obiema metodami), w analizie TEM bardzo małe wydzielenia były już widoczne dla próbek wygrzanych w 340 °C, wydzielenia o rozmiarach 7-15 nm dla wygrzanych w 600 °C oraz 20-30 nm wydzielenia dla wygrzanych w 800 °C. Dyfraktogramy dla tego zestawu próbek pokazują, że faza Mn<sub>4</sub>Si<sub>7</sub> utworzyła się po wygrzaniu w 600 °C, chociaż najsilniejsze refleksy widoczne są dla próbki wygrzanej w 800 °C, co zgadza się z tendencjami wskazanymi przez analizę EXAFS.

Niektóre publikacje wskazują na powiązanie własności ferromagnetycznych z obecnością wydzieleni HMS, przy czym obserwowana jest zależność od wielkości tych wydzieleni. Zhou i in.<sup>14</sup> raportują najsilniejszy ferromagnetyzm dla wydzieleni o średnicy 11 nm, maleje on jednak dla wydzieleni 6-cio i 15-to nanometrowych. Autorzy przypisują to niskiej jakości struktury krystalicznej w pierwszym oraz dominacji własności objętościowych w drugim przypadku. Natomiast Yabuuchi i in.<sup>15</sup> postulują obecność co najmniej dwóch typów wkładów ferromagnetycznych, wskazując że jednym z nich mogą być wydzielenia o wielkości 5-10 nm, przypisując to związkowi HMS gdzie stała sieci c wynosi 4.8 nm (Mn<sub>11</sub>Si<sub>19</sub>) oraz 6.5 nm (Mn<sub>15</sub>Si<sub>26</sub>). W obu pracach wydzielenia obserwowane były za pomocą mikroskopii elektronowej, zaś ich skład określany był z badań EDX lub XRD, natomiast magnetyzacja mierzona była za pomocą SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

Pomiary namagnesowania badanych przeze mnie próbek wykonane w IF PAN wykazały, że własnościami ferromagnetycznymi charakteryzują się próbki wygrzane w niskich temperaturach,<sup>16,17</sup> a więc te, gdzie nie wytworzyły się wytrącenia HMS. W celu zweryfikowania czy źródłem własności magnetycznych obserwowanych w badanych przeze mnie próbkach jest Mn, wykorzystałam metodę XMCD, która pozwala to eksperymentalnie stwierdzić. Pomiary dichroizmu magnetycznego przeprowadziłam na krawędziach L<sub>3,2</sub>-Mn dla próbek wygrzanych w

---

<sup>14</sup> S. Zhou, K. Potzger, G. Zhang, A. Mücklich, F. Eichhorn, N. Schell, R. Grötzschel, B. Schmidt, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender, D. Geiger "Structural and magnetic properties of Mn-implanted Si" Phys. Rev. B 75 (2007) 085203

<sup>15</sup> S. Yabuuchi, Y. Ono, M. Nagase, H. Kageshima, A. Fujiwara, E. Ohta "Ferromagnetism of Manganese-Silicide Nanoparticles in Silicon" Jpn. J. Appl. Phys. 47 (2008) 4487

<sup>16</sup> A. Misiuk, a. Barcz, J. Bak-Misiuk, P. Romanowski, L. Chow, E. Choi "Stress-mediated redistribution of Mn in annealed Si:Mn" Mat. Science and Eng. B 159 (2009) 361

<sup>17</sup> V. Osinniy, A. Misiuk, M. Szot, K. Swiatek, J. Bak-Misiuk, A. Barcz, W. Jung, M. Prujarczyk, T. Story "Magnetic properties of silicon crystals implanted with manganese" Materials Science-Poland 26 (2008) 751

275 °C, dla których zostały zaobserwowane najsilniejsze własności ferromagnetyczne. Badania te nie potwierdziły obecności momentu magnetycznego na atomach manganu w zakresie dostępnych pól magnetycznych i temperatur.<sup>18</sup> Niewykluczone, że dostępne pole było za słabe aby uporządkować kierunki spinów w temperaturze pokojowej. Jednakże podobne wyniki uzyskał także Orlov i in.<sup>19</sup> Przeprowadzone przez nich pomiary XMCD na krawędzi K-Mn dla próbki wygrzanej w 850 °C, w której znajdowały się wydzielienia HMS, również nie wykazały obecności momentu magnetycznego na atomach manganu.<sup>20</sup> Wyniki pomiarów XMCD można również znaleźć w doniesieniu Chowa i in.<sup>21</sup> dla krzemu implantowanego manganem dla czterech rodzajów próbek: "as grown" oraz po wygrzaniu w 300 °C, 700 °C i 1000 °C. W żadnym z tych przypadków nie dało się zaobserwować sygnału dichroicznego.

Wobec często sprzecznych doniesień na temat własności krzemu implantowanego jonami manganu, kwestia źródła obserwowanego ferromagnetyzmu wydaje się być ciągle otwarta. Moje badania wykazały, że różnice w lokalnym otoczeniu wokół atomów manganu nie korelują się w bezpośredni sposób z makroskopowymi własnościami magnetycznymi. Również próby wykrycia metodą XMCD obecności momentu magnetycznego na atomach manganu przyniosły wynik negatywny. Uzyskane wyniki wskazują na to, że ferromagnetyzm obserwowany w temperaturze pokojowej w krzemie implantowanym manganem, nie powstaje dzięki jonom manganu. Analiza wykonana przez Granovsky'ego i in.<sup>22</sup> na podstawie badań własnych oraz dostępnej literatury prowadzi do podobnych konkluzji. Autorzy wnioskuje, że przyczyną obserwowanych własności magnetycznych są raczej strukturalne defekty powstające podczas implantacji. Dodam także, że pomimo poszukiwań nie udało mi się znaleźć żadnego doniesienia literaturowego pokazującego za pomocą pomiarów XMCD istnienie momentu magnetycznego na atomach Mn dla krzemu implantowanego jonami manganu.

---

<sup>18</sup> Wykonałam także pomiary XMCD dla próbek wygrzanych w 450 °C (na podłożach wytworzonych metodą Czochralskiego oraz topienia strefowego) i 650 °C (Czochralski), ale jakoś widm była zbyt niska, żeby można było wyciągnąć konstruktywne wnioski.

<sup>19</sup> A.F. Orlov, A.B. Granovsky, L.A. Balagurov, et al. "Structure, electrical and magnetic properties, and the origin of the room temperature ferromagnetism in Mn-implanted Si" J. Exp. Theor. Phys. 109 (2009) 602

<sup>20</sup> Autorzy nie podali dokładnych warunków eksperymentu. Jednakże przeprowadzili go na stacji ID12 (ESRF), gdzie dostępne pole magnetyczne (6T) jest dużo wyższe niż na stacji I-1011 (MAX-lab), na której ja wykonywałam pomiary (0.1T).

<sup>21</sup> L. Chow, A. Misiuk, C.W. Pao, D.C. Ling, W.F. Pong, J. Bak-Misiuk "Synchrotron radiation study of Mn implanted silicon" Synchrotron Radiation in Natural Science 8 (2009) 25

<sup>22</sup> A. Granovsky, A. Orlov, N. Perov, E. Gan'shina, A. Semisalova, L. Balagurov, I. Kulemanov, A. Sapelkin, A. Rogalev, A. Smekhova "Above Room Temperature Ferromagnetism in Si:Mn and TiO<sub>2-δ</sub>:Co" Journal of Nanoscience and Nanotechnology 12 (2012) 1

### Wytrącenia MnAs

Podczas poszukiwań związków do zastosowań w spintronice, przez długi czas duży nacisk kładziono na badanie materiałów jednofazowych, takich jak  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ .<sup>23,24</sup> Jednakże pomimo wielu wysiłków włożonych w opracowanie właściwej technologii, materiał ten wciąż wykazuje własności ferromagnetyczne tylko poniżej temperatury pokojowej - rekordowe temperatury Curie sięgają 200 K.<sup>25</sup> Co więcej, podczas wzrostu tego materiału często powstają wytrącenia ferromagnetyczne, w wyniku czego otrzymuje się wielofazowy materiał ferromagnetyczny.<sup>26</sup> Powstawanie tych wytrąceń zazwyczaj postrzegane było jako niedoskonałość technologii. Niedoskonałość tę można jednak wykorzystać do wytworzenia systemów magnetycznych czyli *magnetycznych nanokompozytów*. Materiały te złożone są z nanoziaren ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej (jedna faza) zanurzonych w półprzewodnikowej matrycy (druga faza). Matryca półprzewodnikowa z jednej strony powinna stanowić dobre medium spintroniczne, z drugiej zaś strony powinna pozwolić na integrację materiału kompozytowego w konwencjonalnych strukturach półprzewodnikowych i układach scalonych.

Istotną informacją o wytworzonych warstwach  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  jest ustalenie miejsca wbudowania się atomów domieszki, gdyż ma ono wpływ na magnetyczne własności materiału. Atomy Mn podstawiające atomy Ga w matrycy GaAs działają jak akceptory i dają wkład do uporządkowania ferromagnetycznego. Natomiast atomy manganu ulokowane w pozycjach międzywęzłowych są donorami i poprzez kompensację dziur redukują własności ferromagnetyczne. EXAFS dosyć szybko stał się standardową techniką wykorzystywaną przy określaniu otoczenia lokalnego manganu w warstwach  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ,<sup>27</sup> zwłaszcza że pozwala na rozróżnienie pozycji podstawieniowych i międzywęzłowych.<sup>28</sup> Jednakże nie umożliwia on określenia typu pozycji międzywęzłowej (czyli rodzaju najbliższych sąsiadów) co wynika z faktu, że krzywe rozpraszania na atomach galu i arsenu są bardzo podobne.

W większości prac gdzie przedstawiane są wyniki absorpcji rentgenowskiej dla związku  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  zakres XANES nie jest głębiej analizowany lub jest całkowicie pomijany. Moje zainteresowania skoncentrowałam więc przede wszystkim na analizie widm XANES. Badania wydzielen MnAs w matrycy GaAs rozpocząłam od serii próbek  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  gdzie nominalna koncentracja Mn wynosiła 6% i 8%. [H-4] W każdej serii znajdowała się próbka "as grown",

---

<sup>23</sup> T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada "Magnetic and magnetotransport properties of new III-V diluted magnetic semiconductors: GaMnAs" J. Appl. Phys. 81 (1997) 4865

<sup>24</sup> J. Sadowski, J. Domagala, J. Bak-Misiuk, K. Swiatek, J. Kanski, L. Ilver, H. Oscarsson "MBE growth and properties of GaMnAs(100) films" Acta Phys. Pol. A 94 (1998) 509

<sup>25</sup> L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong, S. von Molnár "Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering" Nano Lett. 11 (2011) 2584

<sup>26</sup> K. Ando, A. Chiba, H. Tanoue "Uniaxial magnetic anisotropy of submicron MnAs ferromagnets in GaAs semiconductors" Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 387

<sup>27</sup> R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi, M. Tanaka "Local structures of III-V diluted magnetic semiconductors  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$  studied using extended x-ray-absorption fine structure" Phys. Rev. B 58 (1998) 1100

<sup>28</sup> R. Bacewicz, A. Twarog, A. Malinowska, T. Wojtowicz, X. Liu, J.K. Furdyna "Local structure of Mn in (Ga,Mn)As probed by X-ray absorption spectroscopy" J.Phys. Chem. Solids 66, 2004 (2005).

wygrzana w 500 °C oraz w 600 °C. W założeniu wygrzewanie miało spowodować wytworzenie się wydzielen MnAs, kubicznych dla 500 °C i heksagonalnych dla 600 °C.

Porównanie kształtu widm XANES próbek wygrzewanych z wzorcem MnAs pozwoliło na ustalenie, że rzeczywiście procedura wygrzewania prowadzi do powstawania tego związku.<sup>29</sup> Większą uwagę skierowałam więc na próbki "as-grown". Założyłam trzy możliwe pozycje: Mn podstawiający Ga, a także Mn w pozycji międzywęzłowej w otoczeniu Ga oraz w otoczeniu As. Porównanie obliczonych widm XANES z widmem eksperymentalnym nie wykazało wyraźnych podobieństw do żadnego z nich. Wynika stąd, że atomy manganu ulokowane są przynajmniej w dwóch pozycjach krystalograficznych, co oznacza że zmierzone widmo jest sumą ważoną wkładów od tych pozycji. Rozwikłanie tego jest możliwe, poprzez analizę kombinacji liniowej widm związków wzorcowych. Jednak eksperymentalne otrzymanie takich wzorców jest niemożliwe. Zaproponowałam więc nowe, niestosowane dotąd w literaturze podejście. Zamiast widm wzorców wykorzystałam obliczone przeze mnie widma teoretyczne dla trzech typów położenia manganu: wzorec 1 - wszystkie atomy Mn lokuja się w położeniu podstawieniowym, wzorec 2 - wszystkie atomy Mn znajdują się w położeniach międzywęzłowych mając jako pierwszych sąsiadów Ga, wzorec 3 - wszystkie atomy Mn znajdują się w położeniach międzywęzłowych mając jako pierwszych sąsiadów As. Wykonując kombinację liniową takich widm wzorcowych wykazałam, że mniej niż 50% atomów Mn podstawia atomy Ga, zaś pozostałe lokuja się w pozycjach międzywęzłowych preferując jako najbliższych sąsiadów atomy galu. Wyniki analizy wykonanej przeze mnie dla widm na krawędziach K-Mn potwierdziłam również poprzez analizę krawędzi L<sub>3</sub>-Mn badanych związków pokazując, że na położenie atomów Mn w sieci krystalicznej GaAs czule są nie tylko słabo zlokalizowane stany p, ale również dobrze zlokalizowane stany d.

Miejsce lokowania się manganu w próbkach "as-grown" jest niezwykle istotną informacją gdyż, jak to wykazały dalsze badania, w których również uczestniczyłam, ma ono wpływ na rodzaj wydzielen powstających po wygrzaniu warstwy.<sup>30,31</sup> Wieloletnie badania wydzielen MnAs w matrycy GaAs (nie włączone do dorobku habilitacyjnego) pozwoliły na ustalenie, że krystalizują one w strukturze heksagonalnej oraz w kubicznej strukturze blendy cynkowej i zazwyczaj oba typy występują jednocześnie. W wyniku tego związki GaAs:(Mn,Ga)As w temperaturze pokojowej wykazują własności od ferromagnetycznych do superparamagnetycznych w zależności od wielkości wydzielen, ich struktury, a także zawartości

---

<sup>29</sup> Dokładniejsza analiza próbek wygrzewanych zawarta jest w późniejszych pracach, nie włączonych do dorobku habilitacyjnego.

<sup>30</sup> K. Lawniczak-Jablonska, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J.Z. Domagała, J. Libera, **A. Wolska**, M.T. Klepka, P. Dłuzewski, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski "Structural and magnetic properties of nanoclusters in GaMnAs granular layers" Journal of Solid State Chemistry 184 (2011) 1530

<sup>31</sup> K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, **A. Wolska**, M.T. Klepka, P. Dłuzewski, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J.Z. Domagała, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski "Structural and magnetic properties of GaAs:(Mn,Ga)As granular layers" Phys. Stat. Sol. B 248 (2011) 1609

manganu.<sup>32</sup> Wprowadza to znaczące trudności w kontrolowaniu parametrów wytwarzanego materiału.

W pracy H-4 po raz pierwszy w literaturze tego przedmiotu wykazałam, że analiza widm XANES dostarcza dodatkowych informacji, które pozwalają na rozróżnienie położenia międzywęzłowych z atomami Ga lub As jako najbliższymi sąsiadami, co stanowi uzupełnienie analizy EXAFS. Pozwoliło to określić procentową zawartość atomów manganu w poszczególnych pozycjach krystalograficznych. Obliczenia widm XANES wykonałam metodą rozproszonych wielokrotnych w przestrzeni rzeczywistej. Symulacje wykonane później przez Goncharuk i in.<sup>33</sup> metodą FLAPW (full potential linearized augmented plane wave) w przestrzeni k potwierdziły, że widmo XANES jest czułe na typ pozycji międzywęzłowych niezależnie od wybranej metody obliczeniowej.

### Wytrącenia MnSb

Jeżeli planuje się uzyskać kompozytowy materiał ferromagnetyczny w temperaturze pokojowej, dobrym pomysłem wydaje się być wykorzystanie związku o wysokiej  $T_C$ , czyli na przykład MnSb.  $T_C$  objętościowego MnSb wynosi  $587\text{ K}$ <sup>34</sup>, zaś warstwy  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x$  hodowane na podłożu GaAs mogą osiągnąć  $T_C$  równe  $620\text{ K}$ .<sup>35</sup>

Nasze badania rozpoczęliśmy od materiału wzorcowego czyli cienkich warstw MnSb hodowanych metodą MBE (molecular beam epitaxy) na podłożach GaAs(111) oraz GaAs(100). Przeprowadzona przeze mnie analiza widm XANES i EXAFS na krawędzi K-Mn potwierdziła, że warstwy mają strukturę odpowiadającą strukturze referencyjnego proszku MnSb. Pomiary XMCD przeprowadziliśmy na krawędziach  $L_{3,2}$ -Mn oraz  $M_{5,4}$ -Sb. Wykazały one obecność momentu magnetycznego na atomach Mn i Sb zarówno w niskiej temperaturze (ok.  $100\text{ K}$ ), jak i w pokojowej (ok.  $300\text{ K}$ ). Zastosowanie reguły sum pozwoliło mi na wyznaczenie wartości momentów spinowych i orbitalnych dla manganu w obu temperaturach. Uzyskane w ten sposób wartości zostały następnie skorygowane ze względu na przekrywanie się poziomów Mn  $2p_{1/2}$  i Mn  $2p_{3/2}$ . Kolejna korekcja uwzględniła również wpływ zbyt niskiego pola magnetycznego uniemożliwiającego pomiary w pełnym nasyceniu magnetycznym. W efekcie okazało się, że znaleziona wartość momentu orbitalnego ( $0.45\ \mu_B/\text{atom}$ ) jest znacząco wyższa w stosunku do

---

<sup>32</sup> K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, **A. Wolska**, M.T. Klepka, P. Dłuzewski, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski, K. Sato "The source of room temperature ferromagnetism in granular layers with cubic (Mn,Ga)As clusters" Phys. Status Solidi RRL 5 (2011) 62

<sup>33</sup> N.A. Goncharuk, J. Kučera, L. Smrčka "Pre-edge XANES structure of Mn in (Ga,Mn)As from first principles" Chem. Met. Alloys 2 (2009) 34

<sup>34</sup> A.F. Panchula, C. Kaiser, A. Kellock, S.S. Parkin "Spin polarization and magnetotransport of Mn-Sb alloys in magnetic tunnel junctions" Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1812

<sup>35</sup> H. Akinaga, K. Tanaka, K. Ando, T. Katayama "Fabrication and magneto-optical properties of epitaxial ferromagnetic  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x$  thin films grown on GaAs and sapphire" J. Cryst. Grow. 150 (1995) 1144

przewidywań teoretycznych ( $0.1 \mu_B/\text{atom}$ ). Wydaje się to dosyć istotne, gdyż zwiększony moment orbitalny często oferuje większe możliwości dla magnetycznych aplikacji w zakresie niskowymiarowym, ponieważ jest zazwyczaj powiązany ze wzmocnioną anizotropią magnetyczną powierzchni i międzypowierzchni.

Obrazowanie SEM (scanning electron microscopy) i AFM (atomic force microscopy) wykazało, że nawet w czystej warstwie MBE MnSb nie tworzy gładkiej powierzchni, tylko ma tendencje do formowania wielkich pseudo-wysp i kolumn. Wskazało to na naturalną tendencję materiału do tworzenia wydzieli. [H-5]

Próby uzyskania wydzieli analogicznie jak w przypadku GaMnAs czyli poprzez wygrzewanie warstw nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Po wielu testach jednak udało się wytworzyć wydzielenia MnSb o strukturze heksagonalnej bezpośrednio podczas wzrostu, bez konieczności stosowania dodatkowego wygrzewania. [H-6] Mapowanie EDX (nie pokazane w publikacji) potwierdziło, że atomy manganu lokują się w widocznych wydzieleniach. Wykonana przeze mnie dokładna analiza obrazów SEM wydzieli MnSb hodowanych na podłożach GaSb(100) oraz GaAs(111)A w temperaturach  $450^\circ\text{C}$  i  $520^\circ\text{C}$  wykazała, że ich rozmiar nieco się zwiększa wraz ze wzrostem temperatury podłoża, natomiast kształt silnie zależy od rodzaju podłoża. Wydzielenia na podłożach GaAs(111)A są długie i cienkie, natomiast na podłożach GaSb(100) są krótsze i szersze, kwadratowe lub prostokątne. Zawartość procentowa Mn silnie wpływa na gęstość wydzieli, lecz nie na ich rozmiar. Analiza widm XANES i EXAFS wykazała, że atomy manganu tworzą heksagonalny związek MnSb oraz nie mają tendencji do wbudowywania się w sieć GaSb i tworzenia kubicznego stopu GaMnSb.

Dalsze badania własności magnetycznych wykazały, że zgodnie z przewidywaniami wydzielenia te są ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej. Ponadto zaobserwowaliśmy bardzo interesującą własność wydzieli MnSb, czyli zależność kierunku osi łatwego namagnesowania od typu podłoża, na którym hodowane są warstwy z wydzieleniami. Dla wydzieli na podłożach GaSb(100) kierunek osi łatwego namagnesowania jest bliski  $30^\circ$  (liczone od powierzchni próbki), zaś dla wydzieli na podłożu GaAs(111)A jest on bliski  $70^\circ$ . [H-7] Anizotropię tę obserwowaliśmy zarówno w badaniach XMCD, jak i MFM (magnetic force microscopy).

Pomimo przeprowadzanych prób nie udało się znacząco zmniejszyć rozmiarów wydzieli tworzonych metodą MBE, dlatego podjęliśmy próbę uzyskania małych wydzieli MnSb w matrycy GaSb metodą implantacji. Gdy zaczynaliśmy te badania istniało zaledwie kilka prac dotyczących implantacji Mn do kryształów GaSb.<sup>36</sup> Spowodowało to konieczność przetestowania wielu procedur wytwarzania tych materiałów. Zaczęliśmy od niskich dawek i energii jonów. Już pierwsze testy pozwoliły na dokonanie kilku istotnych obserwacji. Przeprowadzona przeze mnie szczegółowa analiza wyników EXAFS wykazała, że najbliższymi sąsiadami manganu są atomy Ga. Okazało się, że proces implantacji usuwa atomy Sb z matrycy w otoczeniu manganu, a

---

<sup>36</sup> Ch. Chen, N. Chen, L. Liu, J. Wu, Z. Liu, S. Yang, Ch. Chai "Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb grown on GaSb with mass-analyzed low-energy dual ion beam deposition" J. Cryst. Growth 279 (2005) 272 oraz następna referencja

jednocześnie odległości do kolejnych stref galowych skracają się. Powstają w ten sposób obszary Ga-Mn o strukturze kubicznej F-43m, charakterystycznej dla GaSb lecz niespotykanej dla stopu Ga-Mn. [H-8] Badania namagnesowania pokazały, że próbki wykazują słabe własności ferromagnetyczne niezależne od temperatury w zakresie 30 - 300 K. Przeprowadzona przeze mnie analiza może wyjaśnić wyniki pracy Zhanga i in.<sup>37</sup> dla próbek implantowanych niskoenergetycznymi jonami manganu. Za pomocą mikroskopu sił magnetycznych obserwowali oni ferromagnetyczne nano-obszary, podczas gdy wyniki dyfrakcji rentgenowskiej nie wykazały istnienia innej fazy, czyli że struktura tych obszarów zbliżona była do struktury GaSb. Z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że były to właśnie wydzielenia podobne do przeanalizowanych i opisanych przeze mnie w pracy H-8.

W kolejnym etapie testów zastosowano wyższe energie i dawki jonów. Do tego doszły także procesy poimplantacyjne, takie jak wygrzewanie próbek w atmosferze argonu lub parach antymonu. W tym drugim przypadku razem z antymonem został wprowadzony tlen, co spowodowało powstanie tlenków manganu. Wyniki wykazały konieczność zastosowania bardziej złożonych procedur. Zastosowano więc koimplantację jonami gazów szlachetnych. Celem tego było zamorfizowanie matrycy, co miało zapobiec ucieczce atomów Sb. Temperatura podłoża podczas implantacji utrzymywana była na poziomie 80 K. Poza tym, w ramach dodatkowych testów w części próbek oprócz jonów  $Mn^+$  dodatkowo zaimplantowano również jony  $Sb^+$ . Pomiarzy za pomocą spektrometrii masowej jonów wtórnych (secondary ion mass spectrometry - SIMS) wykazały, że założone warunki rzeczywiście zapobiegły ucieczce Sb, a zaimplantowanie dodatkowych jonów  $Sb^+$  miało wpływ na zmianę rozkładu głębokościowego atomów w próbkach. Jednakże procesy te skutkowały również wprowadzeniem dużych ilości tlenu. Analiza widm absorpcyjnych pokazała, że tlen ten przereagował z manganem tworząc jego tlenki. Potwierdziło to, że niezwykle istotna w procesie implantacji jest wysoka próżnia wolna od tlenu, który bardzo łatwo wiąże się z manganem. W następnych testach wykonaliśmy więc próby zabezpieczenia implantowanej powierzchni przed dyfuzją tlenu poprzez pokrycie kryształu warstwą  $Si_3N_4$ . Nie przyniosło to oczekiwanego efektu, ale wskazało dalszą drogę. Kolejne badania doprowadziły do wniosku, że bardziej obiecująca jest implantacja na ciepłe podłoże, gdyż wyższa temperatura sprzyja rekryształizacji matrycy i zamyka kanały, którymi dyfunduje tlen. [H-9]

Badania absorpcji rentgenowskiej, które przeprowadziłam dla wszystkich próbek powstałych w testowych procesach, wyraźnie wskazują na to, że mangan wykazuje większe powinowactwo chemiczne do galu niż do antymonu i wytworzenie wydzieleni  $MnSb$  poprzez implantację jonów  $Mn^+$  w matrycę GaSb może okazać się bardzo skomplikowane, jeżeli nie niemożliwe. Ponadto przedstawiona przeze mnie analiza rozkładów głębokościowych SIMS i wyników absorpcji pokazała, że wnioski o stanie chemicznym danego pierwiastka wyciągane tylko z podobieństwa tych rozkładów nie są uzasadnione. Wykazałam, że metoda absorpcji

---

<sup>37</sup> F. Zhang, N. Chen, Z. Liu, Ch. Chai, S. Yang, J. Yang, J. Wu, L. Lin, F.D. Callaghan, T. Li, C.T. Foxon, C.A. Bates "The Micro-Magnetic Structures of  $M^+$  Ion-Implanted GaSb" Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 3389



promieniowania synchrotronowego dostarcza niepodważalnych dowodów na sposób wiązania atomów domieszki w materiale.

Analiza wydzielen MnSb w matrycy GaSb wykazała, że jest to dobry materiał do uzyskania wydzielen ferromagnetycznych w temperaturze pokojowej. Można go wytworzyć metodą MBE bez konieczności stosowania dodatkowych procedur takich jak na przykład wygrzewanie. W dodatku materiał ten wykazuje anizotropię magnetyczną, której kierunek zależy od rodzaju zastosowanego podłoża. Rodzaj podłoża wpływa również na kształt uzyskanych wydzielen co zostało po raz pierwszy pokazane w pracy H-6. Ponadto wykazaliśmy, że wielkością wydzielen można do pewnego stopnia sterować poprzez dobór temperatury wzrostu.

Prowadzone przeze mnie badania wydzielen Mn w różnych matrycach wykazały, że uzyskanie półprzewodnikowego materiału ferromagnetycznego w temperaturze pokojowej jest możliwe. Potwierdziliśmy, że wykorzystanie związku o wysokiej temperaturze Curie, czyli MnSb, do stworzenia ferromagnetycznych wydzielen jest właściwym wyborem. Analiza absorpcji promieniowania synchrotronowego pozwoliła powiązać zmiany lokalnej struktury wokół atomów manganu z własnościami makroskopowymi badanych materiałów.

Po wielu latach prac nad nowymi materiałami DMS, coraz szersza zaczyna być świadomość, że zanim będzie można je wykorzystać w zastosowaniach praktycznych, niezbędne są dokładne informacje o rzeczywistym rozłożeniu atomów w matrycy i ich wiązaniach chemicznych, a bardzo często są one zupełnie inne od zakładanych teoretycznie. Prowadzi to do powszechniejszego doceniania nowoczesnych technik charakteryzacji materiałów, szczególnie metod synchrotronowych.<sup>38</sup> Moje prace wpisują się w ten trend i są przykładem wskazania nowatorskich zastosowań metod absorpcji promieniowania synchrotronowego do określania położen atomów Mn w matrycach półprzewodnikowych, wykorzystując nie tylko klasyczną już metodę EXAFS, ale również niestandardowe podejście do analizy widm XANES.

Wyniki moich prac zawarłam w publikacjach. Zostałam również zaproszona do napisania rozdziału książki poświęconej implantacji. Poza tym tematyka dotycząca wydzielen na bazie manganu była prezentowana przeze mnie również w postaci seminariów (3), wykładów konferencyjnych (4) oraz na plakatach (13), a także w raportach naukowych z pomiarów synchrotronowych (12).

---

<sup>38</sup> T. Dietl "A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides" Nature Mater. 9 (2010) 965

## 6. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Moja praca magisterska zatytułowana została *"Zastosowanie cyfrowych metod filtracji przestrzennej do korekcji wybranych wad zdjęć fotograficznych"*. Obroniłam ją w styczniu 1997 na wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej i uzyskałam tytuł magistra inżyniera. W marcu 1997 rozpoczęłam studia doktoranckie, również na wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej (w 1999 roku przekształcony w Wydział Fizyki) Politechniki Warszawskiej. W tym czasie skierowałam swoje zainteresowania w stronę fizyki ciała stałego. Przez pierwszy rok studiów zajmowałam się badaniami fotoluminescencji i absorpcji optycznej materiałów Cu-In-Se. W roku 1998 po raz pierwszy zetknęłam się z technikami synchrotronowymi dzięki współpracy, którą nawiązaliśmy z profesorem Krystyną Jabłońską z Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Wtedy też po raz pierwszy wzięłam udział w badaniach absorpcji promieniowania synchrotronowego na synchrotronach DCI i Super-ACO (już nieistniejących) w laboratorium LURE w Orsay pod Paryżem. Wrażenie jakie wywarły na mnie możliwości tej techniki, zaowocowało tym, że niecały rok później w ramach stypendium Sokrates-Erazmus (luty - lipiec 1999) przyjechałam do Laboratoire de Mineralogie-Cristallographie de Paris (Paris VI) do doktora Philippe Saintavita - opiekuna stacji SU-23 na Super-ACO. Dzięki niemu mogłam zapoznać się z codzienną pracą na synchrotronie oraz nowymi technikami bazującymi na absorpcji promieniowania synchrotronowego. Po powrocie do Warszawy nie porzuciłam badań synchrotronowych. W latach 1999, 2000 i 2001 wzięłam udział w trzech sesjach pomiarowych na synchrotronie DORIS (HASYLAB, Niemcy).

Pracę doktorską *"Badanie struktury elektronowej kryształów półprzewodnikowych z układu Cu-In-Se metodą absorpcji promieniowania rentgenowskiego"* obroniłam w grudniu 2001. Została ona wyróżniona decyzją Rady Naukowej Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej. Badania, które zawarłam w swojej pracy doktorskiej opierały się na wynikach przeprowadzonych przeze mnie pomiarów na krawędziach niskoenergetycznych L<sub>3,2</sub>-Se i L<sub>3,2</sub>-Cu (stacja SU-22, Super-ACO) oraz wysokoenergetycznych L<sub>3</sub>-In, L<sub>1</sub>-In, K-Se i K-Cu (stacja A1, DORIS).

Od lutego 2002 zaczęłam pracę w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Od sierpnia 2002 do lipca 2005 byłam na stażu podoktorskim na University of Nevada, Las Vegas oddelegowana do pracy w Advanced Light Source, Berkeley (USA). Moim głównym zadaniem było nadzorowanie budowy oraz testowanie nowego spektrometru emisyjnego. Włączyłam się również w badania prowadzone przez moją nową grupę, dotyczące fotofragmentacji<sup>39</sup> oraz

---

<sup>39</sup> (a) MN Piancastelli, WC Stolte, R Guillemin, **A Wolska**, SW Yu, MM Sant'Anna, DW Lindle *"Anion and cation-yield spectroscopy of core-excited SF<sub>6</sub>"* J. Chem. Phys. 122 (2005) 094312; (b) M. N. Piancastelli, W. C. Stolte, R. Guillemin, **A. Wolska**, D. W. Lindle, *"Photofragmentation of SiF<sub>4</sub> upon Si 2p and F 1s core excitation: Cation and anion yield spectroscopy"* J. Chem. Phys. 128 (2008) 134309

przejsć niedipolowych.<sup>40</sup> W mniejszym zakresie angażowałam się w badania absorpcyjne, mimo to, wykonywałam pomiary dla mojej grupy z IF PAN oraz dla współpracowników z University of Alberta, Edmonton w Kanadzie. Ponadto, pełniłam również obowiązki opiekuna stacji absorpcyjnej podczas sesji pomiarowych zarezerwowanych dla studentów z UNLV i IF PAN. Wyniki tych pomiarów zostały zamieszczone w publikacjach<sup>41,42</sup> oraz pracy magisterskiej.<sup>43</sup>

Po powrocie do IF PAN skoncentrowałam się na technikach absorpcyjnych i zajęłam się tematyką związaną z ferromagnetyzmem w materiałach domieszkowanych manganem. Jednakże nie ograniczyłam się tylko do tych projektów. Poszerzałam swój zakres kompetencji poprzez udział w badaniach innych materiałów np. związków  $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}^{44}$ , wodorków faz Lavesa<sup>45</sup>, chitozanów<sup>46</sup> czy kompleksów metalo-organicznych.<sup>47</sup>

Od roku 1998 należę do Polskiego Towarzystwa Promieniowania Synchrotronowego (PTPS). W roku 2005 stworzyłam oraz zaczęłam prowadzić stronę internetową PTPS i robiłam to nieprzerwanie do jesieni 2011. Od roku 2010 tworzyłam również angielską wersję tej strony.<sup>48</sup> W latach 2008-2011 angażowałam się w prace Towarzystwa jako Członek Zarządu PTPS. W roku 2010 zostałam również członkiem International X-ray Absorption Society (IXAS) - organizacji zrzeszającej naukowców z całego świata zajmujących się technikami absorpcyjnymi.

Byłam sekretarzem międzynarodowej konferencji *9<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS)*, Ameliówka, 15-20 June 2008.

---

<sup>40</sup> (a) O. Hemmers, R. Guillemin, D. Rolles, **A. Wolska**, D.W. Lindle, K.T. Cheng, W.R. Johnson, H.L. Zhou, S.T. Manson "Nondipole effects in the photoionization of Xe 4d(5/2) and 4d(3/2): Evidence for quadrupole satellites" Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 113001; (b) O. Hemmers, R. Guillemin, D. Rolles, **A. Wolska**, D.W. Lindle, E.P. Kanter, B. Krassig, S.H. Southworth, R. Wehlitz, B. Zimmermann, V. McKoy, P.W. Langhoff, "Low-energy nondipole effects in molecular nitrogen valence-shell photoionization" Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 103006

<sup>41</sup> M. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, M. Jablonski, **A. Wolska**, R. Minikayev, W. Paszkowicz, A. Przepiera, Z. Spolnik, R. Van Grieken "Combined XRD, EPMA and X-ray absorption study of mineral ilmenite used in pigments production" Journal of Alloys And Compounds, 401 (2005) 281

<sup>42</sup> E. Piskorska, K. Lawniczak-Jablonska, R. Minikayev, **A. Wolska**, W. Paszkowicz, P. Klimczyk, E. Benko, "Quantitative phase analysis of cubic boron nitride based composites by X-ray absorption near edge structure" Spectrochim. Acta, Part B 62 (2007) 461

<sup>43</sup> Chirantha Prageeth Rodrigo "Synthesis and characterization of strontium fluorapatite" M.Sc. thesis, University of Nevada, Las Vegas 2005

<sup>44</sup> S. Kret, **A. Wolska**, M.T. Klepka, A. Letrouit, F. Ivaldi, A. Szczepańska, J-F. Carlin, N.A.K. Kaufmann, N. Grandjean "TEM and XANES study of MOVPE grown InAlN layers with different indium content" Journal of Physics: Conference Series 326 (2011) 012013

<sup>45</sup> M.T. Klepka, **A. Wolska**, K. Lawniczak-Jablonska, S. Filipek, R. Sato, V. Paul-Boncour, I. Marchuk "EXAFS and XRD investigation of crystal structure in Cr doped  $\text{YMn}_2$  deuterides" Radiat. Phys. Chem. 80 (2011) 1019

<sup>46</sup> M.T. Klepka, K. Lawniczak-Jablonska, **A. Wolska**, A. Slawska-Waniewska, C.A. Rodrigues, A. Debrassi, C. Bordini "Iron location in O-carboxymethyl chitosans determined by X-ray Absorption Spectroscopy" Chem. Phys. Lett. 501 (2011) 523

<sup>47</sup> A. Drzewiecka, A.E. Koziol, M.T. Klepka, **A. Wolska**, H. Przybylinska, S.B. Jimenez-Pulido, K. Ostrowska, M. Struga, J. Kossakowski, T. Lis "Synthesis and structural studies of novel Cu(II) complexes with hydroxy derivatives of benzo[b]furan and coumarin" Polyhedron 43 (2012) 71

<sup>48</sup> Obecnie stworzoną przeze mnie stronę można znaleźć na nowej stronie PTPS w zakładce "old\_version".

Konferencja ta zgromadziła ponad 100 osób z kraju i zagranicy.

Należałam do komitetów programowych konferencji:

- \* VIII Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego, Podlesice, 24-26 września 2009 r.
- \* 10<sup>th</sup> International Symposium and School on Synchrotron Radiation in Natural Science – ISSRNS-10, June 6-11, Szklarska Poręba, 2010
- \* "9. Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego", Warszawa, wrzesień 2011
- \* "11<sup>th</sup> International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science" Kraków - Tyniec, maj 2012

W ramach popularyzowania technik absorpcyjnych współorganizowałam i współprowadziłam warsztaty naukowe: *"Zastosowanie Absorpcji Rentgenowskiej do Określenia Lokalnej Struktury Atomowej i Elektronowej Materiałów"* (13-15 listopada 2006, Warszawa). Uznając, że moje wykłady *"Podstawy fizyczne absorpcji rentgenowskiej"* oraz *"Program FEF - modelowanie widma XANES"* mogą przydać się osobom rozpoczynającym pracę nad analizą danych absorpcyjnych, umieściłam je na mojej stronie internetowej.<sup>49</sup> Jestem również współautorką rozdziału *"Spektroskopia absorpcyjna promieniowania rentgenowskiego"* w skrypcie pt. *"Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych"* pod redakcją B.J. Kowalskiego, W. Paszkowicza oraz E.A. Görlicha. Głównym zadaniem tego wydawnictwa było spopularyzowanie technik synchrotronowych wśród polskich naukowców i studentów, co ma duże znaczenie w świetle budowy polskiego synchrotronu (SOLARIS). W mojej części skryptu (także dostępnej na mojej stronie internetowej) opisałam i pokazałam jak praktycznie rozpocząć analizę danych XANES i EXAFS, co powinno pomóc zarówno osobom początkującym, jak i bardziej zaawansowanym.

Do dydaktyki oraz popularyzacji technik absorpcyjnych można zaliczyć również opiekę nad praktykantką, która uczyła się analizy danych EXAFS opracowując widma zebrane na próbkach zębiny i szkliwa. Wynikiem był raport pt. *"Wykorzystanie absorpcji rentgenowskiej promieniowania synchrotronowego do określenia struktury lokalnej wokół atomów wapnia w szkliwie i zębinie"*. W roku 2011 zaprojektowałam i prowadziłam ćwiczenie *"Świat z perspektywy atomu - wyznaczenie otoczenia wokół wybranego atomu za pomocą promieniowania synchrotronowego"* w ramach warsztatów dla uzdolnionej młodzieży organizowanych przez Krajowy Fundusz na Rzecz Dzieci.

Praca w Instytucie Fizyki nie dostarcza zbyt wielu okazji do pracy dydaktycznej ze studentami. Jednakże metody absorpcji rentgenowskiej dostarczają istotnych informacji, co budzi zainteresowanie także wśród doktorantów. Dzięki temu moje ekspertyzy uzupełniły prace

---

<sup>49</sup> <http://info.ifpan.edu.pl/~wolska/> zakładka "books"

doktorskie Mieczysława Pietrzyka<sup>50</sup>, Andreasa Perssona<sup>51</sup> oraz Przemysława Romanowskiego<sup>52</sup>.

Byłam powoływana jako recenzent przez następujące czasopisma: *Radiat. Phys. Chem.* (3), *Acta Phys. Pol. A* (5), *Phys. Rev. Lett.* (2), *J. Electron. Spectr.* (1), *Physica Status Solidi* (1), *Archives of Metallurgy and Materials* (1).

Od stycznia 2009 do stycznia 2012 byłam kierownikiem Zespołu Spektroskopii Rentgenowskiej i Mikroanalizy w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych w Instytucie Fizyki PAN.

W latach 2007-2010 byłam głównym wykonawcą w granicie "*Magnetyczne kompozyty na bazie MnSb dla nanoelektroniki przyszłości*". Spis grantów, w których byłam wykonawcą zamieściłam w załączniku 6. Od roku 2002 do 2012 byłam kierownikiem 7 projektów na synchrotronach w laboratoriach HASYLAB i MAX-lab oraz pełniłam obowiązki kierownika w trzyletnim projekcie w HASYLAB. Brałam również czynny udział w 11 projektach prowadzonych przez moich współpracowników (spis w załączniku 6). Uzyskanie czasu pomiarowego na synchrotronie oraz jego finansowania ze środków UE wiąże się z obowiązkiem raportowania wyników, co przyczyniło się do powstania 33 raportów naukowych (z czego 3 w trakcie studiów doktoranckich), których jestem współautorką (pełny spis w załączniku 5).

Uzyskane wyniki i ich analiza były prezentowane przeze mnie bądź przez moich współpracowników na międzynarodowych konferencjach w kraju i za granicą, co przełożyło się na 130 wystąpień konferencyjnych ustnych i plakatowych (z czego 10 przed uzyskaniem stopnia doktora). Oprócz 48 publikacji indeksowanych w bazie Web of Science, jestem też współautorką 8 artykułów w czasopismach nie wchodzących do tej bazy. Zostałam również poproszona o napisanie rozdziału w książce "*Ion Implantation*" edytowanej przez Marka Goorsky'ego, który to rozdział wszedł w skład mojego dorobku habilitacyjnego.

Jak już wspomniałam, brałam udział w projektach nie tylko dotyczących wydzieleń związków manganu w półprzewodnikach. Różnorodność tematyki widoczna jest w spisie artykułów oraz prezentacji konferencyjnych (zał. 5). Dla przykładu przedstawię kilka przypadków dobrze ilustrujących zastosowania oraz możliwości absorpcji promieniowania synchrotronowego.

---

<sup>50</sup> Mieczysław Pietrzyk "*Wkład otwartych powłok 3d i 4f do struktury elektronowej wybranych półprzewodników IV-VI z Mn, Gd i Eu*" praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2009

<sup>51</sup> Andreas Persson "*X-ray Absorption Spectroscopy on Nano-Magnet Arrays and Thin Films*" Ph.D. thesis, Uppsala Universitet, Uppsala 2010

<sup>52</sup> Przemysław Romanowski "*Wpływ warunków wygrzewania na strukturę defektową krzemu implantowanego jonami manganu*" praca doktorska, Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa 2012

Przewodzące szkła na bazie tlenków litowo krzemowych są poważnym kandydatem do zastosowania ich jako elektrolitów w cienkich bateriach. Jednakże w temperaturze pokojowej ich przewodnictwo jonowe jest niskie. Zwiększenie przewodnictwa można uzyskać poprzez wprowadzenie domieszek. Własności materiału zależą od jego struktury, dlatego istotnym jest określenie miejsca lokowania się takiej domieszki. Pomiary XANES związków  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  domieszkowanych wanadem wykonaliśmy na krawędzi K wanadu. Analiza prepiku oraz krawędzi oparta na empirycznych regułach zawartych w publikacji Chauranda i in.<sup>53</sup> wykazała, że walencyjność atomów wanadu wynosi +4 lub/oraz +5 co wskazuje na podstawianie atomów krzemu i ewentualną obecność wakansji tlenowych. Teoretyczne widma XANES mają tę zaletę, że dosyć łatwo można obliczyć widmo dla domieszki podstawionej pod atom krzemu lub litu. Wyniki tych obliczeń ostatecznie potwierdziły hipotezę, że atomy wanadu lokują się w podsieci krzemowej.<sup>54</sup>

Podczas pomiarów absorpcji rentgenowskiej dostrajamy energię promieniowania do krawędzi absorpcji danego pierwiastka. Jeżeli jednak pierwiastek ten występuje w postaci różnych związków, otrzymane widmo jest sumą widm dla poszczególnych faz. Analiza EXAFS pozwala na określenie tych faz oraz ich zawartości procentowej. Dobrym przykładem są warstwy  $\text{ZnCoO}$  wyhodowane metodą osadzania warstw atomowych (atomic layer deposition). Metale przejściowe wprowadza się do  $\text{ZnO}$  w celu uzyskania materiału ferromagnetycznego mogącego znaleźć zastosowanie w spintronice. Własności magnetyczne uzyskanych warstw różnią się, co jest w korelacji z wynikami badań absorpcji rentgenowskiej. Próbkę  $\text{ZnCoO}$ , w których atomy Co są wbudowane w podsieć Zn tworząc jednorodną warstwę nie wykazują własności ferromagnetycznych. Natomiast dla próbek wykazujących ferromagnetyzm, pomiędzy dwiema sferami koordynacyjnymi charakterystycznymi dla  $\text{ZnO}$ , pojawia się dodatkowy pik, który zidentyfikowałam jako wkład od metalicznego Co. Analiza EXAFS wykazała, że w tych próbkach ok. 1/4 atomów Co wytrąciła się w postaci metalicznej zmieniając własności magnetyczne próbek. Nie zaobserwowaliśmy zależności pomiędzy pojawianiem się wydzielenia, a wartością koncentracji atomów kobaltu w warstwie.<sup>55,56</sup>

Zastosowaniem, które obecnie wydaje mi się najciekawsze, i któremu planuję poświęcić więcej uwagi, jest wykorzystanie pełnego potencjału metod XANES i EXAFS do określenia

---

<sup>53</sup> P. Chaurand, J. Rose, V. Briois, M. Salome, O. Proux, V. Nassif, L. Olivi, J. Susini, J.-L. Hazemann, J.-Y. Bottero "New Methodological Approach for the Vanadium K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure Interpretation: Application to the Speciation of Vanadium in Oxide Phases from Steel Slag" J. Phys. Chem. B 111 (2007) 5101

<sup>54</sup> W. Paszkowicz, **A. Wolska**, M.T. Klepka, S. abd el All, and F.M. Ezz-Eldin, "Combined x-ray diffraction and absorption study of crystalline vanadium-doped lithium disilicate" Acta Physica Polonica A 117 (2010) 315

<sup>55</sup> **A. Wolska**, M.T. Klepka, B.S. Witkowski, M.I. Łukasiewicz, E. Guziejewicz, M. Godlewski "X-ray absorption fine structure investigation of the low temperature grown  $\text{ZnCoO}$  films" Acta Phys. Pol. A 121 (2012) 883

<sup>56</sup> M.I. Łukasiewicz, A. Wójcik-Głodowska, E. Guziejewicz, **A. Wolska**, M.T. Klepka, P. Dłużewski, R. Jakiela, E. Łusakowska, K. Kopalko, W. Paszkowicz, Ł. Wachnicki, B.S. Witkowski, W. Lisowski, M. Krawczyk, J. W. Sobczak, A. Jabłoński, M. Godlewski "ZnO, ZnMnO and ZnCoO films grown by atomic layer deposition" Semiconductor Science and Technology 27 (2012) 074009

sposobu wiązania metalu w kompleksach biologicznych. Sposób koordynacji ligandów do jonu centralnego może wpływać na aktywność biologiczną badanych związków. Analiza EXAFS określa odległości, typ oraz liczbę najbliższych sąsiadów. Obszar XANES, w przeciwieństwie do zakresu EXAFS jest bardzo czuły na przestrzenną aranżację sąsiednich atomów. Dzięki temu, obliczenia widm XANES dla modeli wskazanych przez EXAFS pozwalają wybrać najbardziej prawdopodobny z nich. Wnioski uzyskane dzięki korelacji wykorzystanych metod badawczych z pogranicza chemii i fizyki pozwalają na przedstawienie pełnego opisu strukturalnego badanego związku.

Wraz ze współpracownikami z Instytutu stworzyliśmy grupę zajmującą się takimi badaniami. Jedna z naszych ostatnich publikacji<sup>57</sup> stanowi doskonały przykład możliwości tego typu analizy. Pokazaliśmy tam trzy kompleksy Cu(II) z pochodnymi kwasu fenoksyoctowego oraz benzoowego i dzięki analizie danych EXAFS i XANES wykazaliśmy, że dla każdego z nich otoczenie atomów miedzi różni się tworząc geometrię płaskiego kwadratu, piramidy tetragonalnej oraz bipiramidy tetragonalnej.

Część prac nad kompleksowaniem nowych związków wykonujemy w Instytucie Fizyki PAN. Wyniki, które zaprezentowaliśmy do tej pory wzbudziły duże zainteresowanie dzięki czemu otrzymaliśmy propozycje współpracy z ośrodkami naukowymi w Lublinie, Poznaniu i Wrocławiu. Obecnie staramy się o granty pozwalające wyposażyć nasze laboratorium chemiczne oraz stworzyć dedykowany warsztat badawczy.

Wykorzystanie rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej do badań metaloorganiki jest nowym zastosowaniem tej metody, doskonale pokazującym jej wszechstronność. Równolegle z poszerzaniem granic jej zastosowań, udoskonalane są też metody analizy danych. Powstały i rozwijane są programy umożliwiające dopasowywanie widm XANES co otwiera jeszcze więcej możliwości, które planuję wykorzystać podczas kontynuowania pracy w tym nurcie badań.

Anne Wolska

---

<sup>57</sup> M.T. Klepka, A. Drzewiecka, **A. Wolska**, W. Ferenc "XAS studies on Cu(II) complexes with derivatives of phenoxyacetic and benzoic acids" Chem. Phys. Lett. 553 (2012) 59