



„Określenie zmian lokalnej struktury w warstwach $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ wokół atomów Mn zachodzących przy wygrzewaniu termicznym w zakresie $250 - 450\text{ }^\circ\text{C}$ ”

mgr Pavlo Konstantynov

Rozprawa doktorska

wykonana w Środowiskowym Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektromikroskopowych

Pod kierunkiem: dr hab. Iraidy N. Demchenko

Warszawa 2019

Podziękowania

Dziękuję mojemu Promotorowi **dr hab. Iraidzie Demchenko** za opiekę naukową, wszechstronną pomoc oraz za zaufanie i pomoc w trudnych chwilach.

Bardzo dziękuję **prof. dr. hab. Wojtkowi Paszkowiczowi** za liczne dyskusje naukowe oraz cenne uwagi, otrzymane w czasie pracy nad doktoratem.

Dziękuję **dr. hab. Januszowi Sadowskiemu** za wyhodowanie epitaksjalnych warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ do przeprowadzenia badań, wyniki których zostały przedstawione w niniejszej pracy.

Dziękuję prof. **dr. hab. Maciejowi Sawickiemu** za przeprowadzenie pomiarów właściwości magnetycznych oraz liczne dyskusje.

Dr. Yevgenowi Melikhov oraz **Yevgenowi Syryanyy** dziękuję za liczne dyskusje oraz wszechstronną pomoc w trakcie realizacji pracy doktorskiej.

Dr Renacie Ratajczak za pomoc w interpretacji danych RBS\PIXE/c oraz liczne dyskusje.

Dr. Jarosławowi Domagale za przeprowadzenie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz naukowe dyskusje.

Dr. Romanowi Minikayev za przeprowadzenie pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej oraz naukowe dyskusje.

Dr. Tomaszowi Wojciechowskiemu za przeprowadzenie pomiarów EDX oraz **dr. Rafałowi Jakiele** za przeprowadzenie pomiarów SIMS.

Dorobek naukowy autora

Lista prac naukowych:

- Y. Melikhov, **P. Konstantynov**, J. Domagala, J. Sadowski, M. Chernyshova, T. Wojciechowski, Y. Syryanyy, I.N. Demchenko, „Thermally activated decomposition of (Ga,Mn)As thin layer at medium temperature post growth annealing”, Journal of Physics: Conference series, Volume: 712, 012114 (2016).
- I.N. Demchenko, W. Lisowski, Y. Syryanyy, Y. Melikhov, I. Zaytseva, **P. Konstantynov**, M. Chernyshova, M.Z. Cieplak, „Use of XPS to clarify the Hall coefficient sign variation in thin niobium layers buried in silicon”, Appl. Surface Sci. Volume: 399, 32 (2017).
- I.N. Demchenko, Y. Melikhov, **P. Konstantynov**, R. Ratajczak, A. Turos, E. Guziewicz, „Resonant Photoemission Spectroscopy study on the contribution of the Yb4f states to the electronic structure of ZnO”, Acta Physica Polonica A, 133(4), 907 (2018).
- I.N. Demchenko, Y. Syryanyy, Y. Melikhov, L. Nittler, L. Gladczuk, K. Lasek, L. Cozzarini, M. Dalmiglio, A. Goldoni, **P. Konstantynov**, M. Chernyshova, “X-ray photoelectron spectroscopy analysis as a tool to assess factors influencing magnetic anisotropy type in Co/MgO system with gold interlayer”, Scripta Materialia, Volume: 145, 1 (2017).
- Iraida N. Demchenko, Yevgen Melikhov, Yevgen Syryanyy, Irina Zaytseva, **Pavlo Konstantynov**, Maryna Chernyshova, „Effect of Argon Sputtering on XPS Depth-Profiling Results of Si/Nb/Si”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volume: 224, 17 (2018).
- I.N. Demchenko, Y. Syryanyy, M. Zięba, R. Minikayev, E. Łusakowska, M. Wiater, **P. Konstantynov**, T. Wojtowicz, and T. Story, „XPS study of Te-protected surface of Sn_{1-x}Mn_xTe topological crystalline insulator”, Acta Physica Polonica A, 134(4), 937 (2018).
- I.N. Demchenko, R. Ratajczak, Y. Melikhov, **P. Konstantynov**, E. Guziewicz, „Valence band of ZnO:Yb probed by resonant photoemission spectroscopy”, Materials Science in Semiconductor Processing, Volume: 91, 1 (2019).

Wystąpienia konferencyjne:

- **P. Konstantynov**, Y. Syryanyy, Y. Melikhov, J. Domagala, J. Sadowski, M. Chernyshova, I.N. Demchenko, „Application of molecular dynamics simulations to interpret X-ray absorption spectra”, XII Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego KSUPS'17 – 4–7 września 2017, Gdańsk – *prezentacja ustna*.
- Iraida N. Demchenko, Yevgen Melikhov, **Pavlo Konstantynov**, Renata Ratajczak, Andrzej Turos, Elżbieta Guziewicz, „Valence-change-induced Fano resonance: RPES of Yb implanted ZnO”, XII Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego KSUPS'17 – 4–7 września 2017, Gdańsk – *plakat*.

- **P. Konstantynov**, Y. Melikhov, J. Domagala, J. Sadowski, M. Chernyshova, T. Wojciechowski, Y. Syryanyy and I.N. Demchenko, „Thermally activated decomposition of (Ga,Mn)As thin layers at medium temperature post growth annealing”, 16th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure, Karlsruhe, Germany 23-28.08 2015 – *plakat*.
- „Interpretation of XAFS in (Ga,Mn)As thin layers at medium temperature post growth annealing using molecular dynamics simulations”, Y. Melikhov, **P. Konstantynov**, Y. Syryanyy, J. Domagala, S. Kret, M. Chernyshova and I.N. Demchenko, European Materials Research Society 2016 Fall Meeting, Warsaw, Poland, 19–22 września 2016 – *plakat*.
- I.N. Demchenko, M. Chernyshova, **P. Konstantynov**, J. Domagala, Y. Melikhov, J. Sadowski, „XAFS investigations of local structural changes in (Ga,Mn)As thin layers at low temperature postgrowth annealing”, 12th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science” 15-20 czerwca 2014, Warszawa – *plakat*
- „The MD simulations for the interpretation of thermally activated decomposition of (Ga,Mn)As thin layers at medium temperature post growth annealing”, Y.Melikhov, **P. Konstantynov**, J. Domagala, J. Sadowski, S. Kret, M. Chernyshova , R. Minikayev, M. Sawicki and I.N. Demchenko, The 13th International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS'2016), 13-18 czerwca, 2016, Ustroń, Poland – *plakat*.

Nagrody: Dyplom za najlepszą prezentację ustną pt. „Application of molecular dynamics simulations to interpret X-ray absorption spectra”, **P. Konstantynov**, Y. Syryanyy, Y. Melikhov, J. Domagala, J. Sadowski, M. Chernyshova, I.N. Demchenko, wygłoszonej na konferencji „XII Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego KSUPS'17” – 4–7 września 2017, Gdańsk Warszawa, Polska.

Staż naukowy: 3-miesięczny wyjazd służbowy na synchrotron ALBA (Barcelona, Hiszpania) – pogłębienie wiedzy w dziedzinie Spektroskopji Absorbcji Rentgenowskiej.

Lista skrótów:

DMS - Diluted Magnetic Semiconductors
DW - Debye-Waller factor
EDS – Energy Dispersive Spectrometry
EDX – Energy Dispersive X-ray Analysis
FT – Fourier Transform
HRXRD – High-Resolution X-Ray Diffraction
LT – Low Temperature
MBE – Molecular Beam Epitaxy
MC – Monte Carlo
MD – Molecular Dynamics
MD-XAFS – Molecular Dynamics? X-Ray Absorption Fine Structure
MP – Transition Metal
MS – Multiple Scattering
PIXE – Particle-Induced X-ray Emission or Proton-induced X-ray emission
PS – Promieniowanie Synchrotronowe
RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry
RHEED – Reflection High-Energy Electron Diffraction
SIMS – Secondary Ion Mass Spectrometry
SQUID – Superconducting QUantum Interference Device
SS – Single Scattering
SSH – Snapshot
UFF – Universal Force Field
XAFS – X-ray Absorption Fine Structure spectroscopy
XRD – X-ray Diffraction

Spis treści

1. Wstęp	11
2. Subtelna struktura widm absorpcji promieniowania rentgenowskiego jako metoda badania struktury lokalnej	23
2.1. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z ciałem stałym	23
2.2. Rejestracja widm XAFS.....	24
2.3. Układ pomiarowy na przykładzie stacji eksperymentalnych i811 w MaxLab (Szwecja) oraz CLÆSS w ALBA (Hiszpania).....	32
2.4. Podstawy teorii XAFS	37
2.5. Wyodrębnienie oscylacji EXAFS z widm absorpcji rentgenowskiej	45
2.6. Wyznaczenie parametrów strukturalnych z widm EXAFS z wykorzystaniem teorii wielokrotnych rozprożeń.....	46
2.7. Od klasycznego podejścia do MD-EXAFS	52
3. Zastosowanie klasycznej dynamiki molekularnej do analizy widm EXAFS	55
3.1. Wprowadzenie do programu GULP.....	55
3.2. Przygotowanie uśrednionych konfiguracji strukturalnych do symulacji widm EXAFS.....	58
4. Opis komplementarnych metod wykorzystywanych dla charakteryzacji badanego układu	60
4.1. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX).....	60
4.2. Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)	64
4.3. Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (XRD)	66
4.4. Nadprzewodnikowe urządzenie interferencyjne (SQUID)	69
4.5. Spektroskopia wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) oraz emisja promieniowania X wzbudzanego przez cząstki (PIXE) z wykorzystaniem zjawiska kanalowania	72
5. Warstwy $Ga_{1-x}Mn_xAs$: przygotowanie, wyniki, oraz interpretacja.....	75
5.1. Wytwarzanie warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ oraz procedura usuwania podłoża.....	75
5.2. Jakościowa analiza widm XAFS wraz z wynikami badań XRD, SIMS, EDX, oraz SQUID	79
5.3. Ilościowa analiza MD-EXAFS wraz z wynikami badań XRD oraz SQUID	85
5.3.1. Próbkki „po wzroście” oraz wygrzane w temperaturze 250°C	85
5.3.2. Próbkki wygrzewane w temperaturach 350 oraz 450°C	90
5.4. Wyniki RBS/c oraz PIXE/c.....	96
6. Wnioski.....	107

1. Wstęp.

Podczas ostatnich dekad potrójny roztwór stały $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, w którym jony Mn obsadzają pozycje Ga (Mn_{Ga}) w matrycy GaAs, stał się kanonicznym półprzewodnikiem ferromagnetycznym. Materiały, które łączą w sobie właściwości półprzewodnikowe oraz ferromagnetyczne, znane są od wielu lat [1], jednak $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ należy do niewielkiej klasy materiałów, w których ferromagnetyzm uwarunkowany jest oddziaływaniem wymiennym pomiędzy spinem jonów metali przejściowych (atom Mn_{Ga} jest nośnikiem momentu magnetycznego o wartości $5 \mu\text{B}$ na skutek wspólnej orientacji spinów elektronów na wypełnionej do połowy powłoce 3d) oraz obecnością wolnych nośników w sieci półprzewodnika GaAs. Ten rodzaj oddziaływania pomiędzy nośnikami ładunku i jonami magnetycznymi metali przejściowych, rozcieńczonych w półprzewodnikowej matrycy, po raz pierwszy został opisany w 1986r. dla wąskopasmowego półprzewodnika PbSn/MnTe grupy IV-VI [2]. Następnie, do opisu oddziaływania pomiędzy swobodnymi nośnikami a jonami metali przejściowych, został skutecznie użyty model RKKY, który (w zależności od koncentracji jonów metali przejściowych i wolnych nośników w materiale) wykazuje zachowanie zarówno ferromagnetyczne, paramagnetyczne, jak i w postaci szkła spinowego. W 1996r. została opublikowana praca Ohno i in. [3], w której autorzy opisali pierwszą obserwację uporządkowania ferromagnetycznego w potrójnym $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Stwierdzono, iż dla cienkich warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, wyhodowanych za pomocą MBE, udało się osiągnąć stosunkowo wysoką temperaturę przejścia ferromagnetyk - paramagnetyk z temperaturą Curie, T_C , około 110 K. Warstwa ta zawierała 5.3 at.% manganu, a koncentracja dziur w pasmie walencyjnym została oszacowana na poziomie 10^{20} cm^{-3} [3]. Wynik ten wywołał ogromne zainteresowanie półprzewodnikami domieszkowanymi różnego rodzaju metalami przejściowymi, gdzie kationy metali przejściowych mają czworościenne otoczenie. Później, został opracowany i użyty model do opisanie ferromagnetyzmu na podstawie teorii Zenera (stworzonej w latach 50 XX wieku) [4], a wyniki zostały opublikowane w artykule [5]. Model ten nie tylko opisuje właściwości magnetyczne $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (np. temperaturę Curie lub anizotropię magnetyczną), ale pozwala również przewidywać (z dość wysoką wiarygodnością w niektórych przypadkach) wartość T_C dla innych półprzewodników z grup III-V oraz IV-VI, takich jak GaN i ZnO domieszkowanych manganem i zawierających wystarczającą ilość nośników typu p . Możliwość takiego przewidywania spowodowała znaczny wzrost zainteresowania społeczności naukowej tego typu

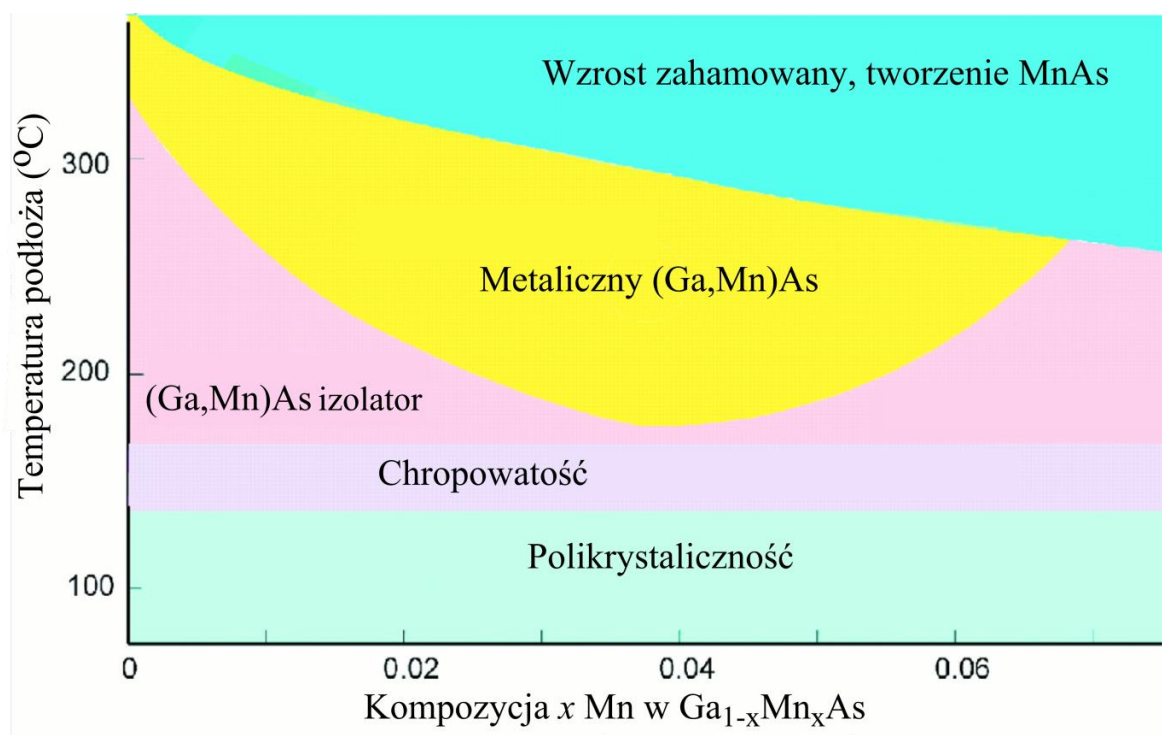
materiałami, w skutek czego duża ilość grup naukowych podjęła badania materiałów półprzewodnikowych, domieszkowanych nie tylko Mn, ale również innymi metalami przejściowymi, takimi jak Co, Cr, Fe, V, Ni [6] [7] [8] [9] [10]. Niedługo potem pojawiło się wiele doniesień o nabyciu przez półprzewodniki właściwości ferromagnetycznych na skutek domieszkowania pierwiastkami metali przejściowych. Najbardziej znanymi przykładami takich materiałów są GaN, domieszkowany Mn [11] oraz ZnTe, domieszkowany Cr [7]. W późniejszych pracach teza ta nie została potwierdzona [12, 13, 14]. Okazało się, że za obserwowane właściwości ferromagnetyczne odpowiedzialne są nanowytrącenia, zawierające tylko jony metali przejściowych, lub ich połączenia z pierwiastkami matrycy półprzewodnikowej. Obecnie znanych jest kilka przykładów rozcieńczonych półprzewodników ferromagnetycznych, np. PbSnMnTe [2], GeMnTe [15] i GaMnAs [16] (również InMnAs [16], GaMnSb [17], InMnSb [18], GaMnP [19] oraz mocno domieszkowanych półprzewodników typu *p*, takich jak II-Mn-VI [20] [21]) z dobrze ustalonym mechanizmem uporządkowania ferromagnetycznego indukowanego przez nośnik. Najwyższa temperatura T_C została zaobserwowana dla GeMnTe i GaMnAs (blisko 200 K dla obu materiałów [15], [22], jednak $Ga_{1-x}Mn_xAs$ jest najszerzej badany i najlepiej znanym ze względu na dobrze opracowane metody wytwarzania oraz technologiczne znaczenie związków opartych na GaAs.

Dobrze znany jest fakt, że równowagowa rozpuszczalność Mn w półprzewodnikach grupy A_3B_5 nie jest wysoka [23]. W związku z tym, synteza rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych (DMS), bazujących na $(A^3Mn)B^5$, odbywa się z użyciem nierównowagowych metod hodowania, do których należy MBE. Wzrost materiału DMS typu $(A^3Mn)B^5$ w komorze MBE zwykle odbywa się w trybie niskotemperaturowym (LT) (patrz rysunek 1.1.1) [23] [3] [24]. Użycie takiego trybu związane jest z tym, że obniżenie temperatury wzrostu do 200-350°C z jednej strony pozwala przekroczyć próg rozpuszczalności równowagowej Mn, a z drugiej strony pozwala uniknąć segregacji wtórnych faz krystalicznych, takich jak MnAs lub GaMn₃.

Związek $Ga_{1-x}Mn_xAs$ powstaje na skutek wprowadzenia jonów Mn do matrycy LT-GaAs. Niskotemperaturowy wzrost $Ga_{1-x}Mn_xAs$ skutkuje pojawieniem się defektów punktowych, charakterystycznych dla LT-GaAs. Najbardziej licznymi defektami o stężeniu do 0.5 at.% w LT-GaAs są tzw. „antisites” As (As_{Ga}), czyli atomy As zajmujące pozycje atomów Ga. Mimo licznej obecności defektów tego typu w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ oszacowanie ich koncentracji jest dość trudnym zadaniem. Metody optyczne, używane do

pomiaru As_{Ga} w LT-GaAs [31], nie mogą być zastosowane do badań $Ga_{1-x}Mn_xAs$ na skutek słabych właściwości optycznych materiału. Podobnie jak dla LT-GaAs, stężenia innych defektów, takich jak wakans Ga, są o kilka rzędów wielkości mniejsze. Stężenie wakansów Ga w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ zostało zmierzone przez Tuomisto i in. [25], a jego wartość została określona na poziomie 10^{18} cm^{-3} , co odpowiada koncentracji mniej niż 0.01 at %.

Specyficznym defektem punktowym w przypadku $Ga_{1-x}Mn_xAs$ jest atom Mn, ulokowany w pozycji międzywęzłowej (Mn_I). Obecność tego defektu została po raz pierwszy opisana teoretycznie w pracy [26], oraz eksperymentalnie udowodniona w pracach grupy Prof. Furdyny z Uniwersytetu Notre Dame [27]. Międzywęzłowy Mn może lokować się w GaAs w pozycjach o różnym otoczeniu: zarówno atomów As jak i atomów Ga [28]. Niedawne badanie metodą EXAFS wykazało, że usytuowanie Mn_I w otoczeniu Ga jest bardziej preferowane [29].



Rysunek 1.1.1. Schemat fazowy ilustrujący zależność między parametrami wzrostu (temperatura podłoża i stężenie Mn) a właściwościami $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wyhodowanymi za pomocą MBE. Wysokie stężenie Mn przekraczające granice rozpuszczalności zostało wprowadzone przez wzrost w stanie nierównowagi (non-equilibrium) w niskiej temperaturze [24].

Zarówno Mn_I jak i As_{Ga} są podwójnymi donorami w matrycy GaAs, co oznacza, że defekty te efektywnie kompensują nośniki typu p , których źródłem jest Mn ulokowany

w pozycjach Ga (Mn_{Ga}). Zgodnie z modelem pola średniego Zenera [4], temperatura T_C jest proporcjonalna do koncentracji Mn_{Ga} oraz ilości wolnych nośników ładunku:

$$T_C \sim [Mn_{Ga}]p^{1/3} \quad (1.1.1)$$

Z powodu efektu kompensacji na skutek obecności defektów As_{Ga} i Mn_I , koncentracja „netto” nośników typu p obliczana jest za pomocą równania:

$$p = [Mn_{Ga}] - 2([As_{Ga}] + [Mn_I]) \quad (1.1.2)$$

Zgodnie z (1.1.1) i (1.1.2) warunkiem osiągnięcia maksymalnej wartości T_C jest zarówno maksymalizacja stężenia Mn_{Ga} , jak i minimalizacja stężenia defektów As_{Ga} i Mn_I . Te dwa warunki w rzeczywistości są sprzeczne, ponieważ zwiększenie zawartości Mn w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wymaga obniżonej temperatury wzrostu [16]. Niska temperatura wzrostu sprzyja jednak powstaniu punktowych defektów [30]. Istnieje zatem stężenie Mn, które zapewnia kompromis pomiędzy tymi dwiema tendencjami. Badania eksperymentalne wskazują na to, że maksymalna zawartość Mn wynosi około 12% at. Maksymalna zawartość Mn, osiągnięta do tej pory w jednorodnym $Ga_{1-x}Mn_xAs$, wynosi 20% [31], jednak wzrost warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ o tak wysokiej zawartości Mn jest możliwy tylko dla bardzo cienkich warstw (do około 15 nm). W przypadku warstw grubszych, występuje segregacja MnAs z tendencją do gromadzenia się Mn na powierzchni wzrostu. Jak wspomniano wyżej, stężenie defektu kompensującego As_{Ga} może sięgać do około 0.5%. [32]. Natomiast, maksymalnie około 20% od zawartości atomów Mn w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ może znajdować się w pozycjach międzywęzłowych.

Bezpośrednie oszacowanie koncentracji defektów As_{Ga} i Mn_I w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ jest bardzo trudne. Oba te defekty znacznie zwiększają stałą sieciową $Ga_{1-x}Mn_xAs$. W przypadku As_{Ga} zwiększenie stałej sieciowej jest znane z wcześniejszych badań LT-GaAs [33]. Natomiast, w pracy [34] opisany został model teoretyczny dla Mn_I oraz Mn_{Ga} , który pozwala wyeliminować udział obu defektów w zmianach parametru stałej sieciowej $Ga_{1-x}Mn_xAs$. Według tego modelu obydwa defekty zwiększają parametr sieci krystalicznej zgodnie ze wzorem:

$$a_{GaMnAs}(x, y, z) = a_0 + 0.02x + 0.69y + 1.05z \quad (1.1.3)$$

gdzie a_0 – parametr stałej sieciowej GaAs; x, y, z – stężenie odpowiednio Mn_{Ga} , As_{Ga} oraz Mn_I , znormalizowane do ogólnej liczby pozycji Ga. Na przykład w pracy [35] zastosowano wzór (1.1.3) do warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wyhodowanych przy zachowanym stałym nominalnym stężeniu Mn_{Ga} , wynoszącym 4% (oszacowanym z pomiaru RHEED)

i różnych stężeniach defektów As_{Ga} (co zostało osiągnięte poprzez zmianę stosunku przepływów As_2/Ga w procesie wzrostu) w każdej kolejnej hodowanej warstwie $Ga_{1-x}Mn_xAs$, i oszacowano stężenia defektów As_{Ga} i Mn_I . Wyniki tej pracy przedstawiono w Tabelicy 1.I. Jak widać, całkowita koncentracja tzw. defektów kompensujących jest na poziomie 1% we wszystkich trzech warstwach $Ga_{0.96}Mn_{0.04}As$. Oznacza to, że zostało skompensowanych 50% akceptorów Mn_{Ga} , ponieważ As_{Ga} i Mn_I są podwójnymi donorami. Obliczenia te są w zgodzie z oszacowaną z pomiarów SQUID wartością T_C ($\sim 40K$), która jest znacznie niższa od przewidywanej według wzoru (1.1.1).

Jak wspomniano wyżej, koncentracja defektów As_{Ga} może być kontrolowana poprzez sterowanie stosunku przepływów As/Ga podczas wzrostu w komorze MBE. Wiadomo również, że podniesienie temperatury podczas wzrostu LT-GaAs powoduje obniżenie koncentracji As_{Ga} . Z kolei zjawisko segregacji fazy MnAs narzuca maksymalnie możliwą temperaturę wzrostu. Tak, w pracy [35] wykazano, że dla maksymalnie możliwej temperatury wzrostu T_g musi być dobrany minimalny stosunek As/Ga .

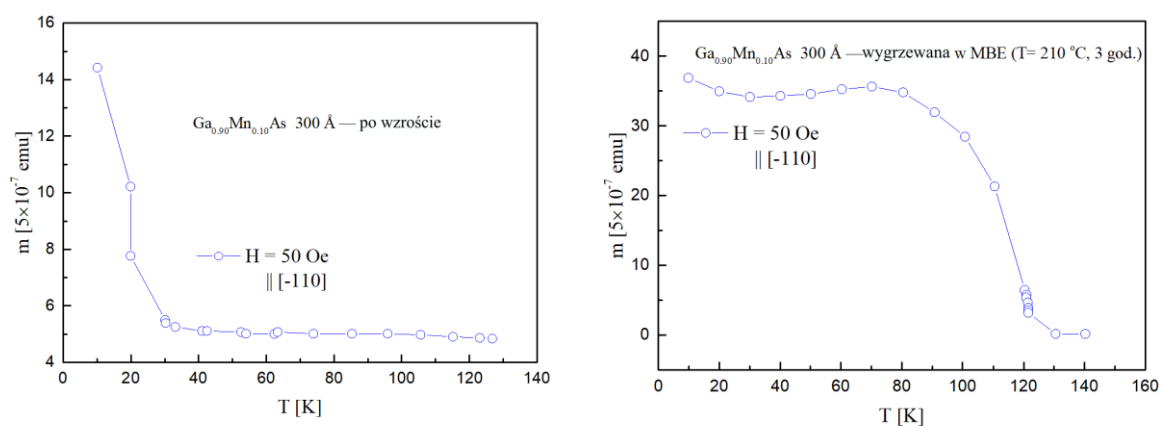
Tablica 1.I. Koncentracja defektów As_{Ga} i Mn_I w warstwach $Ga_{0.96}Mn_{0.04}As$, wyhodowanych przy różnych wartościach stosunku przepływów As_2/Ga [35].

Próbka (warstwa)	As_2/Ga	x_{Mn} [%]	$a_{(LTGaAs)}$ [Å]	$a_{(GaMnAs)}$ [Å]	As_{Ga}	Mn_I
#1	2	4	5.6549	5.66408	0.20	0.82
#2	5	4	5.6551	5.66035	0.23	0.70
#3	9	4	5.6560	5.66325	0.35	0.64

Defekt typu As_{Ga} w LT-GaAs oraz $Ga_{1-x}Mn_xAs$ zachowuje stabilność poniżej temperatury $\sim 400^\circ C$. W przeciwieństwie do As_{Ga} , defekt typu Mn_I można usunąć z $Ga_{1-x}Mn_xAs$ poprzez zastosowanie niskotemperaturowego wygrzewania po zakończeniu procesu wzrostu. Na skutek wygrzewania słabo związany międzywęzłowy Mn dyfunduje do powierzchni, gdzie ulega pasywacji w wyniku reakcji z tlenem [36] lub łączy się z innymi reaktywnymi pierwiastkami (np. As z warstwy amorficznej, którą przykryty jest $Ga_{1-x}Mn_xAs$ tuż po wzroście [37]). Pierwszy proces jest powolny (do 100 godz.) i powoduje spore zwiększenie T_C (z 60–100 K dla warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ po wzroście do 170–190 K po wygrzewaniu). Wygrzewanie z użyciem warstwy amorficznego As (warstwy pasywującej) pozwala skrócić wymagany czas wygrzewania (do 1–3 godz.), a w przypadku wystarczająco cienkich warstw powierzchnia wygrzewanego $Ga_{1-x}Mn_xAs$ zachowuje uporządkowanie, co umożliwia kontynuację wzrostu

epitaksjalnego. Efektywność procedury wygrzewania po wzroście została potwierdzona poprzez pomiary właściwości magnetycznych (rysunek 1.1.2), które wykazały wzrost T_C z 30 K do 130 po 3 godz. wygrzewania.

Ponieważ w pozycji międzywęzłowej Mn występuje jako podwójny donor i częściowo kompensuje akceptory „ Mn_{Ga} ”, proces wygrzewania powoduje dwukrotny trzykrotny wzrost koncentracji dziur. W tym przypadku znacznie wzrasta również wartość nasycenia momentu magnetycznego, ponieważ Mn_I ma tendencję do oddziaływania antyferromagnetycznego z Mn_{Ga} . To prowadzi do kompensacji części momentów magnetycznych związanych z Mn w pozycjach podstawieniowych [28].

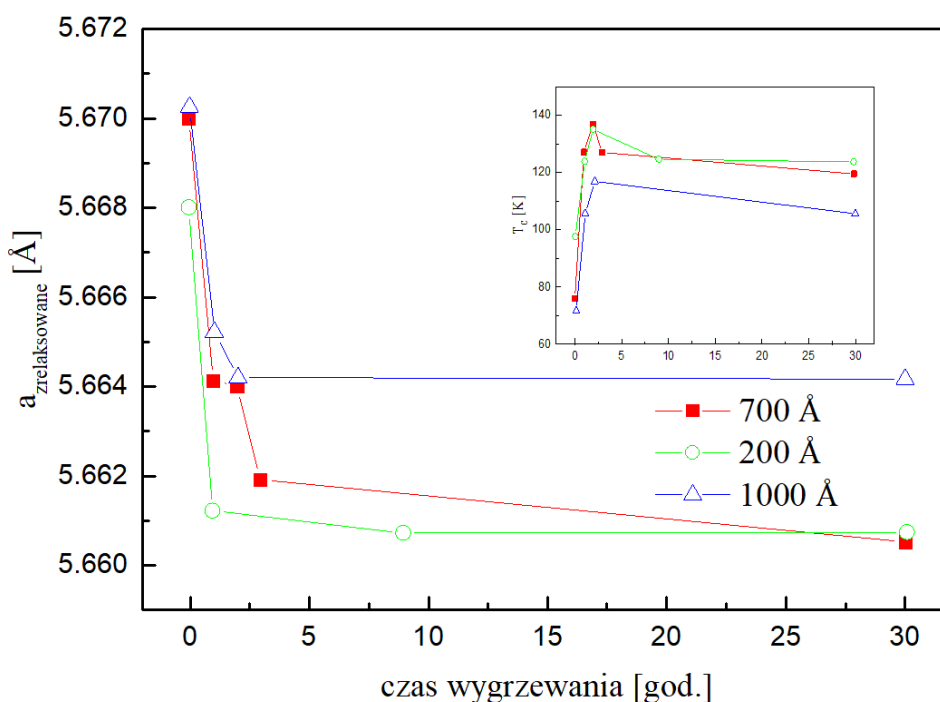


Rysunek 1.1.2. Zależność temperaturowa momentu magnetycznego, mierzonego za pomocą metody SQUID: (a) – przed wygrzewaniem, (b) – po wygrzewaniu z użyciem pasywującej warstwy As [35].

Poza właściwościami magnetycznymi i transportowymi, procedura wygrzewania po procesie wzrostu wpływa również na parametry sieci krystalicznej materiału. Domieszkowanie GaAs manganem powoduje niewielkie zwiększenie stałej sieciowej. Zgodnie ze wzorem (1.1.3), główny wpływ na stałą sieciową mają atomy Mn znajdujące się w pozycji międzywęzłowej. Jednak eksperyment wykazuje, że wpływ Mn w pozycji Ga jest większy od obliczanego zgodnie z modelem przedstawionym w pracy [38]. Oznacza to, że niskotemperaturowe wygrzewanie po wzroście musi prowadzić do zmniejszenia stałej sieciowej, co zostało zaobserwowane w eksperymencie (patrz Rozdział 5.2, rysunek 5.2.2).

Warto podkreślić, że wygrzewanie $Ga_{1-x}Mn_xAs$ po wzroście jest skuteczne tylko w przypadku cienkich warstw [36], [37]. Dla wydajnego wygrzewania grubość warstwy nie może znacząco przekraczać 1000 Å. Zostało to wyjaśnione poprzez utworzenie się

przypowierzchniowej warstwy blokującej dalszą dyfuzję międzywęzłowego Mn do powierzchni. W przypadku wygrzewania w powietrzu efekt ten nie jest w pełni zrozumiały, gdyż nie jest dobrze znana struktura utlenionej warstwy na powierzchni $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Wygrzewanie w próżni warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, pokrytej amorficznym As, prowadzi do wytworzenia cienkiej warstwy MnAs (rzędu 1-2 mono-warstw) w postaci fazy o strukturze blendy cynkowej [39]. Pojawienie się wytrąceń MnAs na powierzchni obserwowane jest również dla warstw o wysokim stężeniu Mn_I [40].



Rysunek 1.1.3. Ewolucja stałej sieciowej w trakcie wygrzewania warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ pokrytych amorficznym As o różnej grubości (temperatura wygrzewania 200°C). Na wstawce przedstawione są wyniki pomiarów SQUID z zaobserwowanymi zmianami T_c [35].

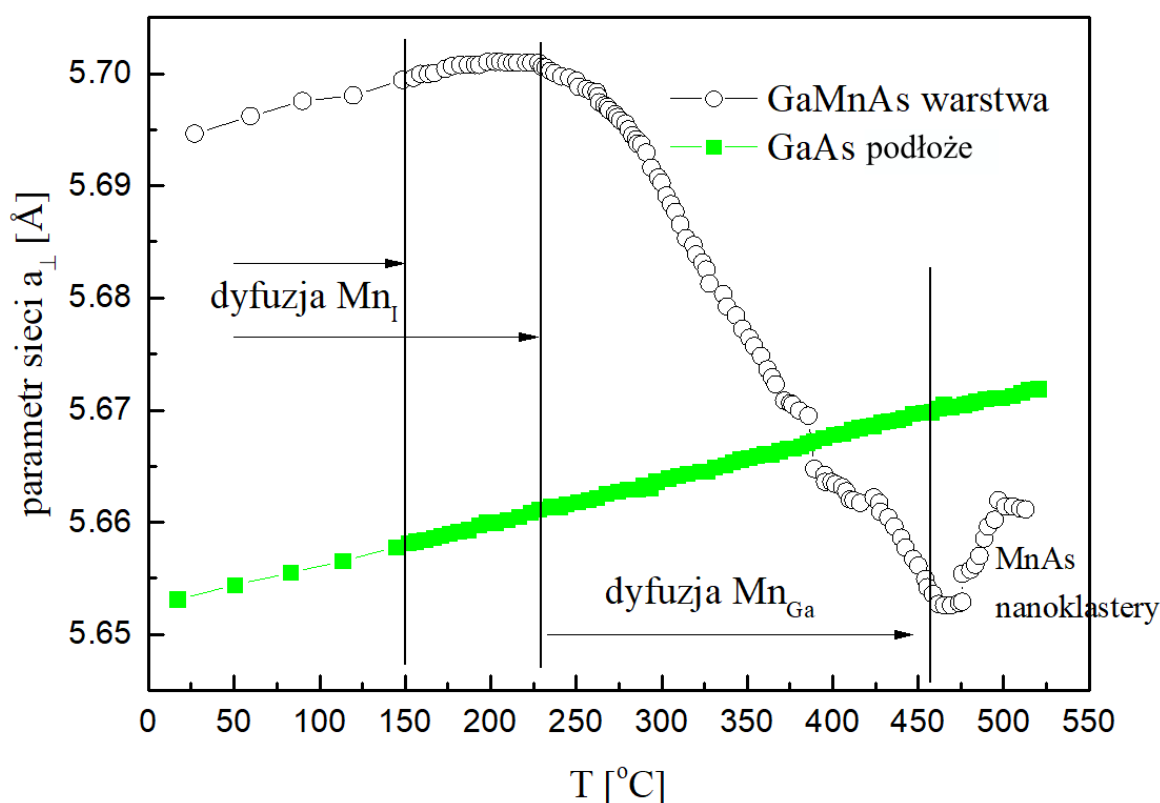
Procesy fizyczne, zachodzące w $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ podczas wygrzewania używanego do poprawienia właściwości magnetycznych oraz transportowych, nie są do dziś w pełni zrozumiałe. Znany jest dobrze fakt, że po osiągnięciu stanu optymalnego, kontynuacja wygrzewania w dłuższym czasie lub w wyższych temperaturach powoduje pogorszenie się właściwości magnetycznych, między innymi prowadzi do obniżenia temperatury Curie oraz wzrostu oporu warstwy. Na dzień dzisiejszy, mechanizmy odpowiedzialne za pogorszenie właściwości magnetycznych nie są do końca wyjaśnione i, prawdopodobnie, są związane z dodatkowym procesem dyfuzji dotyczącym wyjścia atomów Mn z pozycji Ga. Dyfuzja Mn_{Ga} zachodzi nawet przy niskich temperaturach. Niezbędne jest zatem kontrolowanie właściwości $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ podczas wygrzewania. Na rysunku 1.1.3

pokazana jest ewolucja stałej sieciowej warstw $\text{Ga}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{As}$ o różnych grubościach (200, 700 oraz 1000 Å) [35]. Badane warstwy po zakończeniu procesu wzrostu zostały pokryte amorficznym As, a następnie po ekstrakcji z komory MBE -wygrzane w atmosferze powietrza.

Autorzy pracy [35] sugerują, że wzrost temperatury Curie dla warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ po zastosowaniu niskotemperaturowego wygrzewania skorelowany jest z obniżeniem stałej sieciowej (rysunek 1.5.5). Potwierdza to przewidywaną teoretycznie silną zależność stałej sieciowej od koncentracji międzywęzłowych atomów Mn. Z przedstawionych na rysunku danych można wywnioskować, że wygrzewanie słabiej wpływa na grubsze warstwy. Warstwa o grubości 1000 Å wykazuje zarówno mniejszy wzrost T_C jak i mniejsze obniżenie parametru sieci krystalicznej w trakcie wygrzewania. Autorzy pracy [35] wnioskują, że wynika to, prawdopodobnie, z nasycenia warstwy przypowierzchniowej związkami MnAs lub tlenkiem manganu, co blokuje przepływ międzywęzłowego Mn z głębszych obszarów warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ku jej powierzchni.

Ponieważ $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ jest związkiem metastabilnym, który zaczyna degradować w temperaturach niewiele wyższych od temperatury wzrostu, optymalne wygrzewanie niskotemperaturowe po zakończeniu wzrostu jest procesem czułym pod względem własności magnetycznych. Rozszerzenie zakresu wygrzewania do temperatur powyżej 300°C prowadzi do dyfuzji Mn, ulokowanego w pozycjach Ga, i tworzenia się wzbogaconych manganem klastrów, otoczonych matrycą GaAs. Wskazuje na to zachowanie parametru sieci krystalicznej warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ podczas wygrzewania w większym zakresie temperatur. Rysunek 1.1.4 z [35] reprezentuje wyniki pomiarów parametru sieci dla pokrytej amorficznym As warstwy $\text{Ga}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{As}$ o grubości 1500 Å podczas wygrzewania w zakresie temperatur od 50 do 550°C. Jako referencja została użyta stała sieciowa podłoża GaAs(100), a_{GaAs} , która była mierzona równolegle i wykazywała monotoniczny wzrost wraz ze wzrostem temperatury. Parametr sieci warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (a_{GaMnAs}) zachowuje się inaczej. W niskich temperaturach wygrzewania do 170°C a_{GaMnAs} rośnie podobnie do a_{GaAs} , wykazując typowe zachowanie ze wzrostem temperatury. W zakresie 170–230°C a_{GaMnAs} zmienia się słabiej w porównaniu do a_{GaAs} . Po przekroczeniu wartości 230°C temperatury wygrzewania, wartość a_{GaMnAs} zaczyna spadać w funkcji temperatury. Obserwowana zmiana stałej sieciowej w zakresie temperatur wygrzewania 170-230°C została wyjaśniona w pracy [35] poprzez dyfuzję międzywęzłowych atomów Mn w kierunku powierzchni próbki.

Dalsze wygrzewanie do około 450°C wykazuje gwałtowny spadek a_{GaMnAs} . Za takie zachowanie może być odpowiedzialny proces dyfuzji atomów Mn znajdujących się w pozycjach podstawieniowych. Przy wygrzewaniu w temperaturze powyżej 470°C parametr sieci ponownie zaczyna wzrastać. Przyczyna obserwowanego zachowania stałej sieciowej w opisanym wyżej zakresie temperaturowym jak dotąd nie została zidentyfikowana. Wiadomo, natomiast, że po wygrzewaniu w wyższych temperaturach w $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ obserwowane jest formowanie nanoklasterów MnAs, które wykryte zostały za pomocą mikroskopii transmisyjnej [41] [42] [43] [44] [45] [46]. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie rozmiaru nanoklasterów z 2–5 do 10–50 nm. Lokalne naprężenia w matrycy GaAs, wywołane obecnością wytrąceń, są częściowo relaksowane tworząc przy tym defekty typu dyslokacji.



Rysunek 1.1.4. Zmiany parametru sieci krystalicznej warstwy $\text{Ga}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{As}$ o grubości 1500 Å (kółka) oraz podłoża GaAs(100) (kwadraty), mierzone *in situ* podczas wygrzewania [35].

Z powyższego łatwo jest wywnioskować, że dla badanego materiału jedną z przeszkód w osiągnięciu T_C w pobliżu temperatury pokojowej jest segregacja faz krystalicznych, która powstaje na skutek wygrzewania w temperaturach powyżej 500°C. W tym kontekście interesujące jest zrozumienie przyczyn wpływających na zmiany stałej

sieciowej warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ w zakresie temperatur 250–450°C oraz odpowiadającej za to modyfikacji struktury lokalnej naokoło atomów Mn (w wyżej określonym zakresie temperaturowym). Jest to szczególnie ważne, gdyż właściwości fizyczne badanego materiału DMS rozpatrywane są jako mocno uzależnione od lokalnego otoczenia, długości i kąta wiązań, wartościowości oraz symetrii krystalograficznej jonów magnetycznych. Wynika stąd, że do badania takich systemów najbardziej nadaje się metoda EXAFS. Potencjalnym zastrzeżeniem przy rozważaniu informacji, która może być uzyskana za pomocą lokalnych technik badawczych (takich jak EXAFS), jest to, że, bez względu na selektywność i określenie otoczenia wokół wybranego pierwiastka, zbierany sygnał będzie charakteryzował uśrednione otoczenie naokoło atomu absorbującego. Tak, więc, jeżeli atomy domieszki w matrycy podstawowej ułożone są w pozycjach sieci mających różne otoczenie (lub uczestniczą w tworzeniu nowej fazy) sygnał EXAFS będzie odzwierciedlał uśredniony sygnał od wszystkich rodzajów domieszek. Dlatego tylko skrupulatna analiza widm EXAFS może ujawnić obecność określonych domieszek (w tym możliwych faz z domieszką związanych) pod warunkiem, że stężenia tych domieszek pozwalają na ich rozróżnienie.

W minionym dziesięcioleciu badania materiałów DMS były intensywnie prowadzone za pomocą techniki EXAFS [32], [34] – [47], [48], [49]. Ogólnie, prace te można podzielić na trzy kategorie: (i) raporty o właściwościach ferromagnetycznych (ferrimagnetycznych) oraz skorelowane z widmami EXAFS, interpretowanymi jako wskaźnik obecności jonów manganu wyłącznie w pozycjach podstawieniowych lub jako dowód braku klasterów [39]- [42], [44], [46], [48], [49]; (ii) prace o paramagnetycznych właściwościach wraz z odpowiednią interpretacją danych EXAFS [52] oraz (iii) obserwacje uporządkowania magnetycznego (ferromagnetyczne, ferrimagnetyczne lub antyferromagnetyczne) związanego z obecnością dodatkowej fazy w widmach EXAFS [34], [47]. Istnieją również badania, które dotyczą głównie ewolucji strukturalnej badanego DMS jako funkcji koncentracji domieszek lub temperatury wygrzewania po wzroście [32]. Niektóre prace dotyczące wygrzewania w temperaturach 500–600°C zostały wykonane w laboratoriach Instytutu Fizyki PAN [45], [50], [51]. Podsumowując wyniki otrzymane w tych pracach można wnioskować, że przy koncentracji $x \geq 0.04$ po wygrzewaniu warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ w temperaturze 500°C i powyżej, większość atomów Mn tworzy aglomeraty o strukturze typu NiAs i średnicy 5-10 nm [45], [50], [51]. Jako przykład badań struktury lokalnej DMS w funkcji koncentracji Mn można podać prace

[52] i[29], w których zostały podjęte próby oszacowania zawartości Mn_I w warstwach w zależności od nominalnej koncentracji Mn w próbce.

Zastosowanie klasycznej metody EXAFS rozpoczyna się od zbudowania startowego modelu (modeli) pozycji atomów oraz ich rodzaju w kilku najbliższych strefach koordynacyjnych naokoło wybranego atomu. Następnie, na podstawie takiego modelu (bazującego często na strukturze próbki wzorcowej) generowane są ścieżki rozpraszania „atom centralny”–„sąsiedzi” używane następnie przy dopasowaniu widm [1], [2], [20]. Dalej, dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów wykorzystywane jest do określenia odległości międzyatomowych, ilości oraz rodzaju atomów oraz określenia parametru zaburzeń struktury (czynnik Debye-Waller). Ta klasyczna metoda staje się mocno skomplikowana przy odległościach przekraczających pierwszą strefę koordynacyjną gdy badany układ jest wielofazowy. Związane jest to ze wzrostem liczby ścieżek rozpraszania wraz z odległością od absorbującego atomu. Problem ten spotęgowany jest również przez wpływ wielokrotnych ścieżek rozpraszania fotoelektronów, które dodają kolejną złożoność w trakcie analizy ilościowej. Na przykład, pewne orientacje kątowe zbiorów atomów (zwłaszcza układów współliniowych) prowadzą do istotnego zwiększenia rozpraszania fotoelektronów poprzez efekt ogniskowania. Taka analiza szybko staje się zbyt złożona. Proponowana w tej pracy analiza widm EXAFS przy użyciu dynamiki molekularnej (MD-EXAFS) pomimo tego, że jest czasochłonna, znacznie usprawnia ten proces, ponieważ porównuje dane eksperymentalne bezpośrednio z widmami obliczonymi eliminując proces dopasowania. Cały zestaw ścieżek pojedynczego oraz wielokrotnego rozpraszania od absorbującego atomu do około czterech-pięciu stref koordynacyjnych jest traktowany zgodnie z modelem startowym, a więc w pełni odpowiada za zaburzenia atomowe (statyczne i dynamiczne) oraz asymetrię lub anharmoniczność rozkładu dla wszystkich atomów uwzględnionych w symulacji. W klasycznym podejściu analiza widm EXAFS, rozumiana jako próba dekonwolucji tych wkładów strukturalnych, jest zbyt skomplikowana. Widmo końcowe reprezentuje sygnał będący superpozycją kilka różnych rodzajów domieszki (inaczej: domieszki o różnym otoczeniu). Przy takim podejściu rozróżnienie wkładów sygnałów pochodzących od atomów jednego typu (w tej pracy atomów Mn) ale należących do różnych faz (mających różne otoczenie) jest zadaniem nietrywialnym. W przypadku, kiedy proponowany model dla symulacji MD stanowi zbiór oczekiwanych faz, a generowane na jego podstawie

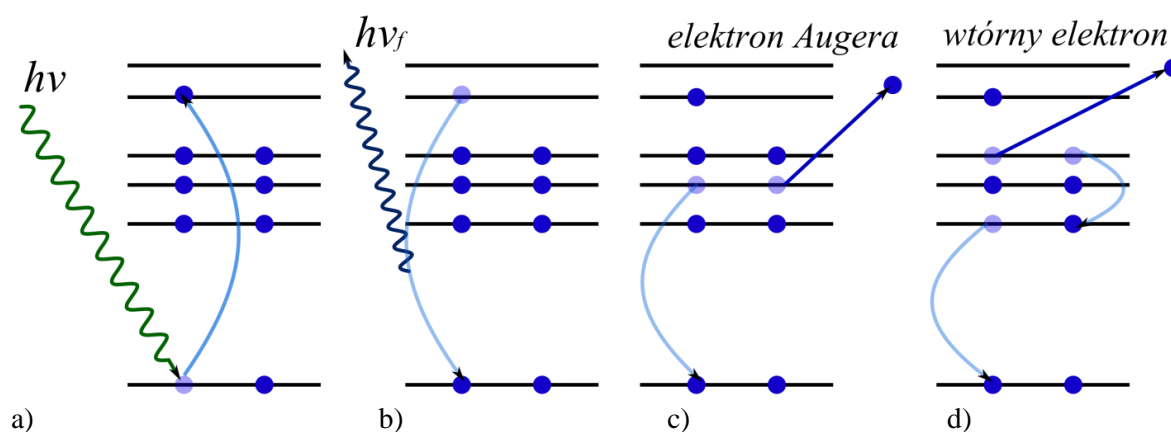
widmo MD-EXAFS dokładnie odtwarza widmo eksperymentalne, mamy możliwość zweryfikować słuszność proponowanego modelu wielofazowego.

Wracając do roboczej hipotezy autorów pracy [35] dotyczącej zmiany stałej sieciowej w funkcji temperatury wygrzewania (rysunek 1.1.4), warto podkreślić, że do dziś nie została ona potwierdzona za pomocą innych badań. Pytanie dotyczące modyfikacji lokalnej struktury wokół Mn w GaAs w wyniku wygrzewania w zakresie temperaturowym $\sim 350\text{--}450^\circ\text{C}$ pozostaje otwarte. Jedną z nieniszczących metod badawczych dającą możliwość charakteryzacji zmian struktury lokalnej naokoło wybranego pierwiastka, zachodzących na skutek zmiany temperatury wygrzewania, jest absorpcyjna spektroskopia rentgenowska. W ramach badań przeprowadzonych w niniejszej pracy, zbadano ewolucję struktury lokalnej naokoło Mn w warstwach $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, wygrzewanych w zakresie temperatur $250\text{--}450^\circ\text{C}$. Głównym celem pracy było sprawdzenie efektywności użycia połączenia spektroskopii absorpcji rentgenowskiej z obliczeniami dynamiki molekularnej (MD), jako alternatywy dla klasycznej analizy EXAFS w przypadku badania bardziej skomplikowanych struktur (o wysokim nieporządku strukturalnym).

2. Subtelna struktura widm absorpcji promieniowania rentgenowskiego, jako metoda badania struktury lokalnej

2.1. Oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z ciałem stałym

Promieniowanie elektromagnetyczne oddziałuje z materią na różne sposoby. Oddziaływanie to obejmuje zarówno procesy wzbudzenia, relaksacji atomu, jak i rozpraszania [53]. W wyniku efektu fotojonizacji zachodzącego pod wpływem promieni rentgenowskich (gdy energia fotonu jest równa lub większa od energii wiązania elektronu na powłoce rdzeniowej), powstaje fotoelektron, który pochłaniając energię padającego fotonu zostaje „wyrzucony/uwolniony” z poziomu rdzeniowego. Wzbudzony atom ulega następnie relaksacji (zazwyczaj w ciągu kilku femtosekund od momentu absorpcji) poprzez kilka znanych mechanizmów, prowadząc do powstania fotonów fluorescencji, elektronów Augera lub elektronów wtórnych, jak pokazano schematycznie na rysunku 2.1.1.



Rysunek 2.1.1. Schematyczna reprezentacja procesu absorpcji promieniowania rentgenowskiego zachodzącego w pojedynczym atomie (a) (tzw. ekscytacja) oraz procesów występujących podczas relaksacji atomu: (b) - fluorescencja, (c) - emisja elektronu Augera, (d) - emisja elektronu wtórnego.

Wypełnienie dziury rdzeniowej na wewnętrznej powłoce przez elektron z powłoki zewnętrznej prowadzi do **fluorescencji** promieniowania rentgenowskiego charakterystycznej dla materiału pochłaniającego, patrz Rysunek 2.1.1 b). Warto podkreślić, że zjawisko to jest procesem radiacyjnym oraz dominującym dla poziomów rdzeniowych o energiach ≥ 10 keV oraz pierwiastków o wysokiej liczbie atomowej Z (szczegóły można znaleźć w referencji [53]).

Drugim ważnym zjawiskiem po absorpcji fotoelektrycznej jest **efekt Augera**. W procesie tym wakans rdzeniowy wypełniany jest przez elektron z wyższej powłoki

elektronowej, przy czym jednocześnie atom uwalnia/emituje dodatkowy elektron, zwykle z tej samej (wyższej) powłoki (patrz Rysunek 2.1.1 c)). Efekt Augera jest zatem procesem nieradiacyjnym. Przejścia Augera zachodzą z dużym prawdopodobieństwem, szczególnie w przypadku lekkich elementów lub/i przy niskich energiach.

Kolejny nieradiacyjny proces polega na powstaniu **elektronów wtórnych** (patrz Rysunek 2.1.1 d)). W procesie tym elektrony Augera, lub emitowane fluorescencyjne fotony rentgenowskie, w trakcie opuszczenia atomu mogą w skutek oddziaływania z elektronami z zewnętrznych powłok elektronowych spowodować emisję tych ostatnich poza atom. Każdy ze wspomnianych powyżej procesów może być wykorzystany w trakcie pomiarów widm absorpcji rentgenowskiej.

2.2. Rejestracja widm XAFS

Absorpcyjna spektroskopia rentgenowska (ang.: X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) jest unikatową techniką spektroskopową, która pozwala na wyznaczenie lokalnej atomowej/elektronowej struktury wokół wybranego pierwiastka w próbkach o różnym stanie skupienia (tzn. w fazie stałej, ciekłej bądź gazowej). Jedną z głównych zalet metody XAS jest możliwość jej wykorzystania zarówno do badań systemów o wysokim stopniu uporządkowania (mono, polikrystaliczne materiały) jak i do systemów słabo lub nieuporządkowanych (struktury niskowymiarowe, materiały amorficzne, roztwory, gazy molekularne) [54]. Warto również podkreślić, że do zalet tej techniki należy jej selektywność ze względu na rodzaj badanego pierwiastka, wysoka czułość (na poziomie ppm) i stosunkowo krótki czas pomiaru (zarejestrowanie widma eksperymentalnego zajmuje od kilku milisekund do kilkudziesięciu minut) przy wykorzystaniu promieniowania synchrotronowego (PS).

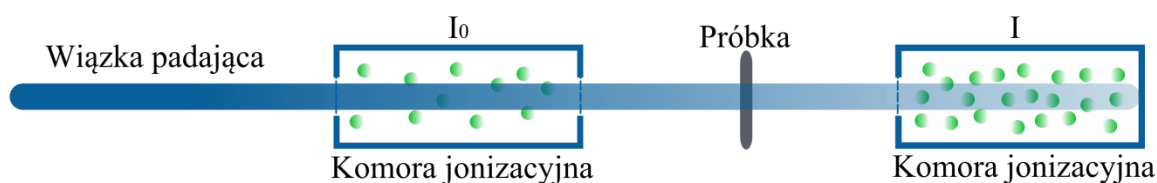
Metoda XAS polega na rejestracji zmian współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego w funkcji energii wiązki padającej. Istnieją bezpośrednie oraz pośrednie sposoby detekcji współczynnika absorpcji, μ . Do bezpośrednich należy tryb **transmisyjny**, a mianowicie pomiar natężenia wiązki promieniowania rentgenowskiego przechodzącego przez badaną homogeniczną próbkę (o koncentracji badanego pierwiastka powyżej 10%) o grubości x . Zgodnie z prawem Lamberta-Beera, osłabienie monochromatycznej wiązki promieniowania padającego na taką próbkę opisywane jest wzorem:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (2.2.1)$$

gdzie I_0 – natężenie promieniowania padającego, I – natężenie osłabionej wiązki, x – grubość oświetlanej próbki, $\mu(E)$ – współczynnik absorpcji próbki dla padającej wiązki o określonej energii E . Konsekwentnie, mierząc natężenia I_0 oraz I , jesteśmy w stanie wyznaczyć współczynnik absorpcji $\mu(E)$, który można przedstawić następująco:

$$\mu(E)x = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.2.2)$$

W celu rejestracji sygnału przed oraz po osłabieniu wiązki pierwotnej przez badaną próbkę, jako detektory używane są komory jonizacyjne wypełnione gazem szlachetnym lub mieszkanką gazową. Skład jest dobierany tak, by w pierwszej komorze wiązka traciła nie więcej niż 10-20% pierwotnej intensywności, zaś w drugiej - 80-90% [55]. Schemat pomiaru rejestracji widma absorpcji w trybie transmisyjnym przedstawiono na rysunku 2.2.1. Pierwsza z komór umieszczana jest przed próbką w celu pomiaru natężenia promieniowania padającego na próbkę - I_0 , druga, z kolei, za badanym obiektem w celu pomiaru natężenia wiązki osłabionej, I . Obydwa detektory znajdują się w linii wiązki promieni rentgenowskich. W celu kontrolnego wyznaczenia położenia energetycznego krawędzi absorpcji (sprawdzenia stabilności wiązki padającej), można dodatkowo umieścić próbkę referencyjną za drugą komorą oraz użyć odpowiednio trzeciej komory jonizacyjnej do rejestracji sygnału referencyjnego.



Rysunek 2.2.1. Schemat pomiaru transmisyjnego.

Do przeprowadzenia pomiarów widm XAFS bardzo ważne jest duże natężenie strumienia promieniowania rentgenowskiego. Wysoka intensywność niezbędna dla dokładnych pomiarów uzyskiwana jest tylko za pomocą źródła PS. W układach laboratoryjnych EXAFS intensywność I_0 jest niewielka (strumień wiązki promieniowania charakterystycznego ma natężenie 10^4 - 10^5 foton/s). Za pomocą tych układów aktualnie można badać tylko widma EXAFS w próbkach z wysoką koncentracją badanych atomów. Czas pomiaru widma jest jednak bardzo długi.

Wykonując synchrotronowe pomiary absorpcyjne należy zwracać uwagę na dwa problemy: obecność wyższych harmoniczných w zmonochromatyzowanej wiązce oraz

niejednorodność próbki. Promieniowanie wyższych harmonicznych jest absorbowane przez próbkę o wiele słabiej niż promieniowanie głównej harmonicznej, co prowadzi do podwyższonej intensywności I dla tej częstości i zaniżonych wartości liczb koordynacyjnych otrzymanych z analizy widm EXAFS. Aby zmniejszyć natężenie wyższych harmonicznych, monochromator dwukrystaliczny jest lekko rozstrajany oraz druga komora jonizacyjna jest wypełniana odpowiednią mieszanką gazów tak, by absorbowała ~80-90% kwantów głównej harmonicznej. W trakcie pomiarów próbek opisywanych w niniejszej pracy nie mieliśmy do czynienia z tym problemem.

W przypadku próbek o wysokim stężeniu badanego pierwiastka sygnał XAFS należy mierzyć w trybie transmisji. Dla uzyskania dobrej statystyki dla sygnału I (równania 2.2.1–2.2.2), potrzebna jest wystarczająca transmisja przez próbkę. Przy $x = \log(I_0/I)$ grubość próbki x jest zazwyczaj dobierana tak, aby $\mu x \approx 2.5$ w obszarze powyżej krawędzi absorpcji lub skoku krawędziowego $\Delta\mu(E)x \approx 1$ [56]. Tak, na przykład, w przypadku tlenku manganu (MnO) długość absorpcji (ang.: absorption length) wynosi około $6 \mu\text{m}^1$. Warto podkreślić, że dla wielu stabilnych tlenków metali x wynosi często kilkadziesiąt mikronów. W celu otrzymania dobrego stosunku sygnał/tło, grubość badanej próbki musi wynosić około dwóch długości absorpcji [55]. Oprócz wymaganej grubości, dla pomiarów transmisji, próbka musi być jednorodna i wolna od porów/otworków (ang: pinholes). W przypadku proszku, rozmiar krystalitów (ang.: grain) nie może być znacznie większy od długości absorpcji. Niejednorodność próbki również prowadzi do niepoprawnego pomiaru I . Na przykład, w sproszkowanych próbkach nanoszonych na nośnik słabo absorbujący promieniowanie rentgenowskie praktycznie zawsze istnieją mikro kanaliki/otworki, przez które promieniowanie przechodzi prawie nie ulegając absorpcji. Jak wspomniano powyżej, modelowe obliczenia pokazują, że dla zmniejszenia błędu systematycznego, który powstaje z powodu niejednorodności próbki, pomiary należy przeprowadzać na próbkach o grubości spełniającej warunek $\Delta\mu(E)x \sim 1$. Jeżeli powyżej opisane warunki mogą być spełnione (co czasami jest trudne do zrealizowania), pomiar transmisji jest bardzo łatwy do wykonania i daje doskonałe wyniki. Ten tryb pomiarowy jest zwykle odpowiedni dla materiałów o stężeniu badanego pierwiastka

¹ $\rho_{\text{MnO}} = 5.37 \text{ gr/cm}^2$; $M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g/mol}$; $M_{\text{O}} = 15.99 \text{ g/mol}$;
 $M_{\text{W}} = 54.94 \text{ g/mol} + 15.99 \text{ g/mol} = 70.93 \text{ gr/mol}$; $\sigma_{\text{Mn}} = 437.5 \text{ cm}^2/\text{g}$; $\sigma_{\text{O}} = 15.6 \text{ cm}^2/\text{g}$;
 $f_{\text{Mn}} = 54.94/70.93 = 0.775$; $f_{\text{O}} = 15.99/70.93 = 0.225$;
 $\mu = 5.37 \text{ g/cm}^3 \cdot (0.775 \cdot 437.5 \text{ cm}^2/\text{g} + 0.225 \cdot 15.6 \text{ cm}^2/\text{g}) = 1839.6/\text{cm} = 0.18/\text{micron}$. Konsekwentnie,
długość absorpcji = $1 \mu\text{m}/0.18 = 5.56 \text{ microns}$.

powyżej 10%. W tej pracy za pomocą metody transmisyjnej zostały zbadane próbki wzorcowe, tj. folia manganu oraz tlenki manganu.

Przygotowanie próbek spełniających wyżej opisane wymagania często napotyka wiele problemów. Na przykład, jeśli próbka jest za cienka lub koncentracja badanego pierwiastka jest poniżej 10%, wyodrębnienie współczynnika absorpcji jest bardzo trudne, lub wręcz niemożliwe, ze względu na bardzo mały stosunek sygnał/tło. Z tego powodu pomiary badanych próbek $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{GaAs}(100)$ były przeprowadzane za pomocą innej metody pomiarowej, której opis przedstawiony jest poniżej.

Kiedy rejestracja widma XAFS w trybie transmisji jest niemożliwa, używane są tzw. techniki pośrednie. W przypadku odpowiednio grubej próbki lub próbki o niskim stężeniu badanego pierwiastka, na przykład na poziomie *ppm*, preferowane jest monitorowanie fluorescencji rentgenowskiej (rysunek 2.2.2). W tym przypadku rejestrowane jest promieniowanie fluorescencyjne powstające przy radiacyjnym wypełnieniu dziury rdzeniowej w powłoce elektronowej atomu wzbudzonego po opuszczeniu atomu przez fotoelektron. Do rejestracji fluorescencji wykorzystywane są detektory scyntylicyjne, półprzewodnikowe oraz fotodiody. Detektory scyntylicyjne są proste, lecz charakteryzują się słabą energetyczną zdolnością rozdzielczą, która nie pozwala efektywnie oddzielić sygnał fluorescencji od promieniowania Comptonowskiego (rozpraszania niesprężystego) oraz Rayleigha (rozpraszania sprężystego) emitowanego z tej samej próbki. Detektory półprzewodnikowe wymagają chłodzenia do niskich temperatur, ale charakteryzują się wysoką energetyczną zdolnością rozdzielczą umożliwiającą separacji linii fluorescencyjnej i tła promieniowania rozproszonego. W tym trybie detekcji współczynnik absorpcji jest proporcjonalny do stosunku natężenia fluorescencji rentgenowskiej i natężenia wiązki padającej:

$$\mu(E) \propto I_f/I_0 \quad (2.2.3)$$

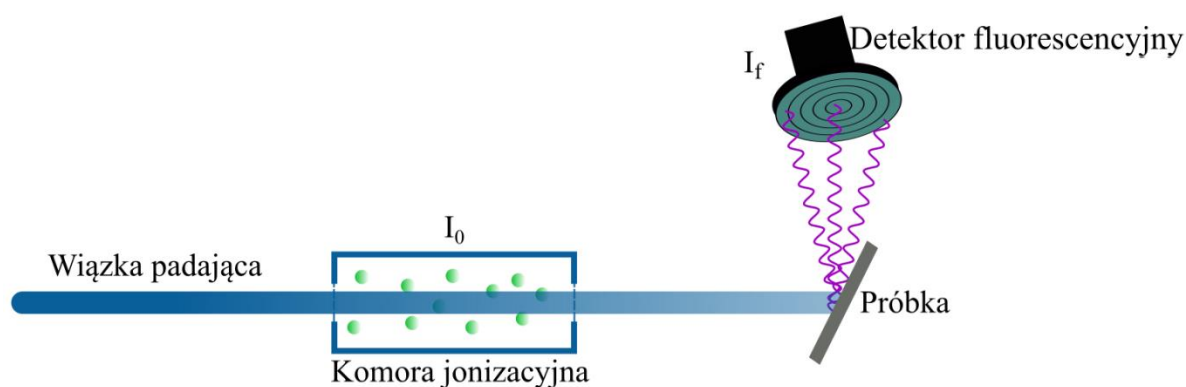
gdzie I_f – natężenie sygnału fluorescencyjnego [57]. Głównym źródłem tła w tym trybie detekcji jest promieniowanie pochodzące zarówno od sprężystego jak i niesprężystego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na atomach próbki, które wpływa niekorzystnie na stosunek sygnał/tło. W związku z tym należy dążyć do zmniejszenia poziomu tła. Służą do tego m.in. specjalne filtry ustawiane przed detektorem, które odcinają tło, ale przepuszczają promieniowanie fluorescencyjne. Może zostać użyty również dodatkowy monochromator krystaliczny wydzielający linię fluorescencji. Ważna jest też tzw. „dyskryminacja energetyczna”, potencjalnie pozwalająca na całkowite

tłumienie piku rozpraszania oraz innych niepożądanych linii fluorescencji, jak również na rejestrację wyłącznie linii fluorescencji badanego pierwiastka [57]. Dyskryminacja energetyczna znacznie tłumi natężenie tła i zwiększa stosunek sygnał/tło. Warto podkreślić, że fluorescencja emitowana jest izotropowo, natomiast w pomiarach celem jest zebranie jak najwięcej sygnału docelowego. Rozpraszanie promieniowania przez próbkę jest anizotropowe, ponieważ synchrotronowe promieniowanie rentgenowskie jest spolaryzowane liniowo w płaszczyźnie orbity synchrotronu (bardziej szczegółowo jest opisane to w następnym rozdziale). Prowadzi to do znacznego tłumienia rozpraszania sprężystego pod kątem 90° w stosunku do wiązki padającej w płaszczyźnie poziomej. W związku z powyższym, za zwyczaj detektor fluorescencyjny umieszczany jest pod kątem 90° , natomiast badana próbka - pod kątem 45° w stosunku do wiązki padającej. W takiej geometrii wpływ rozpraszania sprężystego na rejestrowany sygnał fluorescencyjny jest najmniejszy [57].

Do rejestracji widm fluorescencyjnych w trakcie pomiaru widm EXAFS przedstawionych w niniejszej pracy zostały wykorzystane detektory fluorescencyjne, które opisane są w następnym rozdziale. Zarejestrowane przez detektor tło na zmierzonych widmach promieniowania rentgenowskiego było odcinane elektronicznie po pomiarze. Zliczane były tylko kwanty odpowiadające linii $K_{\alpha,\beta}$ manganu.

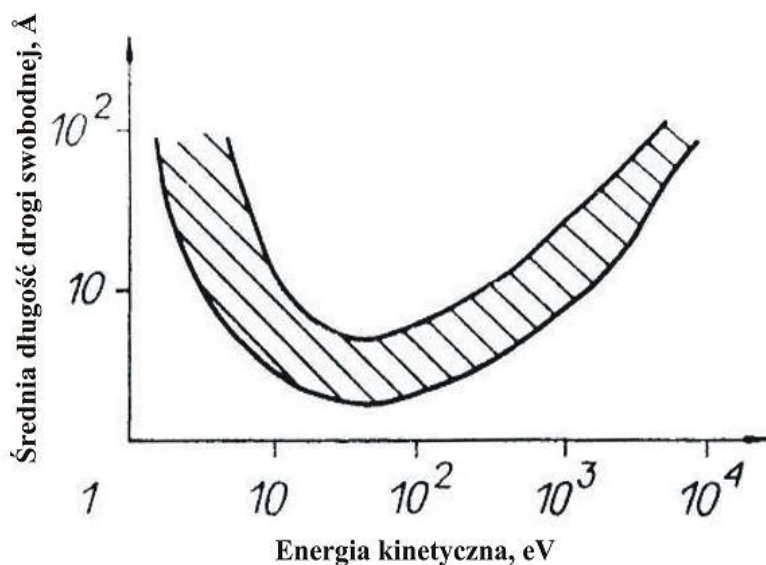
Jak wspomniano wyżej, główną zaletą fluorescencyjnego trybu detekcji jest jego wysoka czułość, co zapewnia możliwość przeprowadzenia eksperymentu przy koncentracji pierwiastka absorbującego w próbce na poziomie 10^{-4} % [57]. W przypadku cienkich warstw lub rozcieńczonych próbek (kiedy absorpcja na atomie centralnym jest dużo mniejsza w porównaniu z absorpcją na innych atomach w obszarze próbki) intensywność sygnału fluorescencyjnego jest proporcjonalna do współczynnika absorpcji badanego atomu centralnego. W przypadku grubych próbek (o wysokiej koncentracji badanych atomów) ma miejsce samoabsorpcja, która zniekształca widmo fluorescencyjne EXAFS [58] i która powinna być uwzględniona w trakcie obróbki danych eksperymentalnych. W warunkach idealnych, jak np. dla bardzo rozcieńczonej próbki, współczynnik absorpcji promieniowania rentgenowskiego, $\mu(E)$, jest proporcjonalny do liczby fotonów fluorescencyjnych emitowanych z próbki. W próbce grubej o wysokim stężeniu badanego pierwiastka średnia głębokość absorpcji (ang.: mean absorption depth) zmienia się wraz z energią padającego fotonu, E , co zmienia prawdopodobieństwo, że foton fluorescencyjny zostanie ponownie zaabsorbowany przez próbkę. Innymi słowy,

gdy fotony fluorescencyjne „poruszają się” w kierunku powierzchni próbki aby wyjść z materiału, w trakcie tej drogi mogą one być ponownie zaabsorbowane przez centra absorbujące. Ponieważ wiązka promieni X jest znacznie osłabiana na grubej próbce, intensywność fluorescencji, a co za tym idzie, oscylacje XAFS mogą być tłumione z powodu tego efektu. Warto podkreślić, że dla grubych próbek o dużym stężeniu badanego pierwiastka oscylacje EXAFS mogą nie być wcale obserwowane. W przypadku próbek badanych w niniejszej pracy, warstwa $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (uwzględniając stężenie manganu w matrycy GaAs) spełniała wymagania dotyczące warunków detekcji fluorescencyjnej.



Rysunek 2.2.2. Schemat pomiaru fluorescencyjnego.

Podsumowując można powiedzieć, że metoda fluorescencji rentgenowskiej jest bardzo czułą techniką pomiarową, za pomocą której należy badać próbki o niskiej koncentracji badanych atomów (np. cienkie warstwy). Czułość tej metody rejestracji widm XAFS silnie zależy od stosunku przekrojów czynnych absorpcji badanych atomów i atomów matrycy. Jest to technika pomiarowa, w której sygnał jest zbierany z objętości próbki (rzędu ułamków lub kilku μm). Za pomocą tej metody można badać próbki o dowolnych rozmiarach uwzględniając w razie potrzeby efekt samoabsorpcji.



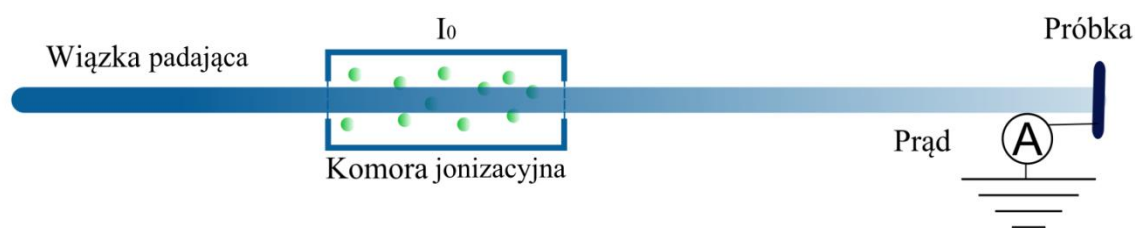
Rysunek 2.2.3. Zależność średniej długości drogi swobodnej elektronów od ich energii kinetycznej dla ciał stałych.

Do badania powierzchni za pomocą metody XAFS rejestracja widm metodą transmisji oraz fluorescencji jednak nie jest przydatna, ponieważ do zmierzonego sygnału dają wkład nie tylko atomy powierzchniowe, ale również atomy z objętości próbki. Dlatego w badaniach warstw powierzchniowych i przypowierzchniowych zazwyczaj analizowane są spektralne zależności strumienia wtórnych cząstek naładowanych, które powstają w wyniku absorpcji kwantów rentgenowskich. Mogą to być: 1) elektrony Augera o energii rzędu kilkuset eV powstające przy nieradiacyjnym wypełnieniu dziury w powłoce elektronowej atomu wzbudzanego; 2) powolne elektrony, które powstają przy hamowaniu szybkich fotoelektronów w materiale; 3) jony desorbujące z powierzchni próbki pod wpływem promieniowania rentgenowskiego. Z powodu małej drogi swobodnej naładowanych cząstek w materiale wszystkie metody bazujące na rejestracji takich cząstek dają informację o atomach warstw powierzchniowych (rzędu kilku lub kilkuset Å).

Zależność pomiędzy natężeniem wtórnych naładowanych cząstek a przekrojem czynnym fotojonizacji ma skomplikowany charakter i nie jest dokładnie znana. Zakłada się, że natężenie naładowanych cząstek jest proporcjonalne do przekroju czynnego fotojonizacji badanej powłoki atomowej. Do analizy widm XAFS założenie to jest wystarczające, ponieważ przedmiotem naszego zainteresowania nie są wartości bezwzględne przekrojów czynnych lecz ich zmiany względne.

Układ do badań SEXAFS (ang.: surface EXAFS) jest analogiczny do schematu rejestracji fluorescencji, ale zamiast detektora fluorescencyjnego używane jest urządzenie do rejestracji wtórnych cząstek naładowanych. Do rejestracji elektronów Augera wykorzystywany jest analizator, który selekcjonuje elektrony o energii odpowiadającej charakterystycznym dla analizowanego atomu elektronom Augera.

Prąd elektronów mierzony jest za pomocą próżniowego powielacza elektronowego, przy czym do badań własności powierzchniowych do próbki przykładany jest dodatkowy dodatni (hamujący) potencjał elektrostatyczny, który pozwala wyeliminować z rejestracji elektrony o najniższych energiach mających stosunkowo dużą ($\sim 100 \text{ \AA}$) długość drogi swobodnej w próbce. Średnia długość drogi swobodnej elektronów w materii jest mała (rysunek 2.2.3). W związku z czym prawie wszystkie elektrony Augera i fotoelektrony powstające w objętości materiału tracą swoją energię na drodze do powierzchni w procesach rozpraszania typu: elektron-elektron, elektron-plazmon, elektron-fonon i innych procesach rozpraszania niesprężystego oraz rekombinacji z dziurami, na skutek czego nie docierają one do powierzchni. To powoduje, że rejestracja elektronów Augera pozwala badać tylko przypowierzchniowe obszary warstw o grubości 5-10 \AA [59], a pomiary całkowitego lub częściowego prądu lawiny elektronowej dają informację, w zależności od pierwiastkowego składu matrycy, o warstwach o grubości od kilku do kilkuset \AA [60]. Warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ będące przedmiotem niniejszej pracy nie były dotychczas badane za pomocą opisanego trybu detekcji.



Rysunek.2.2.4. Schemat pomiaru detekcji prądu elektronowego.

Podsumowując, w metodzie tej należy zwracać szczególną uwagę na stopień przewodnictwa badanych próbek. W przypadku złego przewodnictwa próbki należy ją dobrze okleić taśmą przewodzącą, lub napylić warstwę pierwiastka, który charakteryzuje się dobrym przewodnictwem (na przykład warstwa węgla lub złota). Oczywiście, ważne jest, aby pierwiastek ten nie zaburzał interpretacji widma. W tym modzie pomiarowym preferowane jest badanie próbek z wysoką koncentracją badanych atomów w próbce.

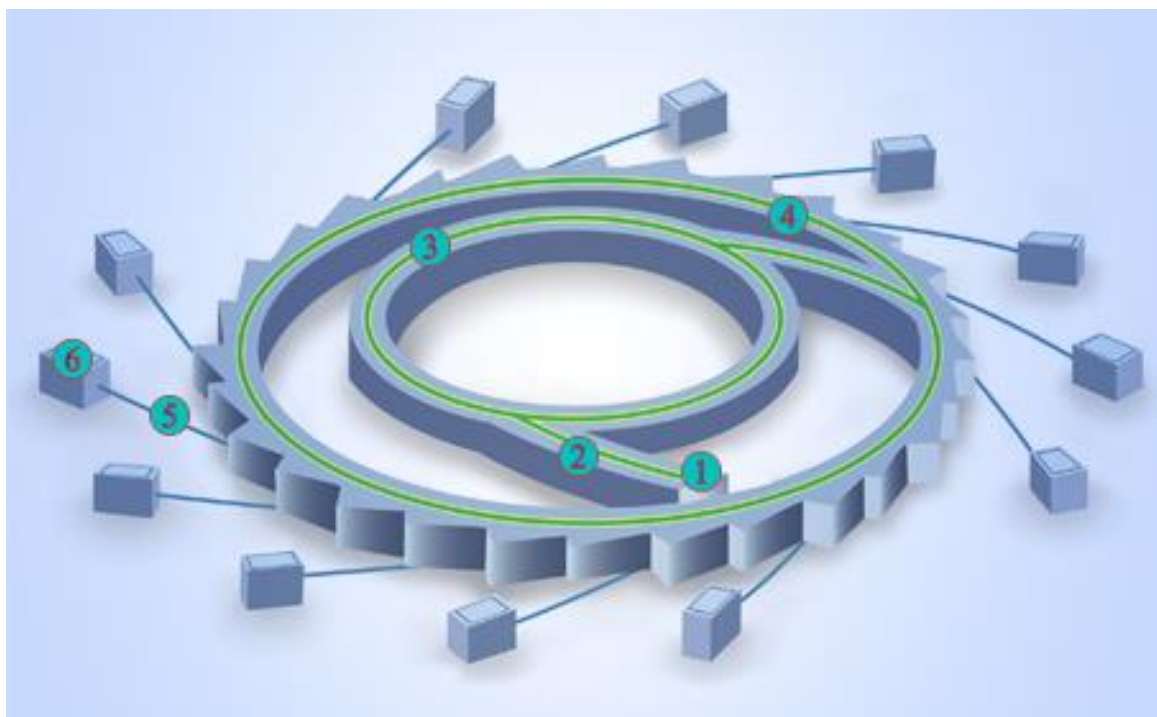
2.3. Układ pomiarowy na przykładzie stacji eksperymentalnych i811 w MaxLab (Szwecja) oraz CLÆESS w ALBA (Hiszpania)

Jak opisano powyżej, metoda absorpcji rentgenowskiej polega na pomiarze natężenia promieniowania przed i po oddziaływaniu z badaną próbką w funkcji energii padającego promieniowania. Szczegółowa analiza widm XAFS dostarcza unikatowych informacji o strukturze elektronowej i atomowej badanego materiału. W celu przeprowadzenia pomiarów widm niezbędne jest silne źródło promieniowania rentgenowskiego o odpowiedniej długości fali, dobry monochromator pozwalający na krokową (precyzyjną) zmianę energii promieniowania, oraz odpowiednio dobrany system detekcji promieniowania po oddziaływaniu z materiałem. Poszczególne elementy eksperymentu absorpcyjnego zostaną omówione na przykładzie stacji eksperymentalnych na synchrotronach ALBA oraz MaxLab, gdzie przeprowadzone zostały pomiary przedstawione w niniejszej pracy.

Generalnie, istnieją dwa typy źródeł promieniowania rentgenowskiego wykorzystywane do badań XAFS. Są to lampy rentgenowskie oraz źródła promieniowania synchrotronowego. W obu źródłach natura powstawania promieniowania jest taka sama, jest to powszechnie znane promieniowanie hamowania emitowane przez naładowaną cząstkę przy jej ruchu z przyspieszeniem. W lampie rentgenowskiej promieniowanie powstaje w skutek hamowania padających na anodę szybkich elektronów, a w synchrotronie w skutek zakrzywienia wiązki elektronów (pozytonów), przez magnesy odchylające, które formują jej orbitę. Do podstawowych własności PS, które czynią go nieocenionym narzędziem w spektroskopii promieni X, należą: wysoka kolimacja wiązki, szeroki zakres długości fali (od podczerwieni do promieni X), duże natężenie – około 10^8 razy większe niż natężenie promieniowania hamowania w lampach rentgenowskich, liniowa polaryzacja w płaszczyźnie orbity cząstki emitującej promieniowanie, polaryzacja kołowa poniżej lub powyżej ww. orbity, impulsowa struktura czasowa PS.

Schemat synchrotronu przedstawiony jest na rysunku 2.3.1. Elektrony są wstrzykiwane ze specjalnego generatora do akceleratora liniowego, gdzie zostają wstępnie przyspieszone (do energii ok. 300 MeV). Następnie wiązka elektronów zostaje przyspieszona do pełnej końcowej energii (zazwyczaj do 1.5-3 GeV) w akceleratorze kołowym (ang.: booster) i wprowadzona do pierścienia akumulującego, gdzie następuje dokładne uformowanie wiązki. Energie elektronów podtrzymuje wnęka rezonansowa, a kształt wiązki jest zapewniony przez odpowiednią sieć magnesów. Wiązki PS są

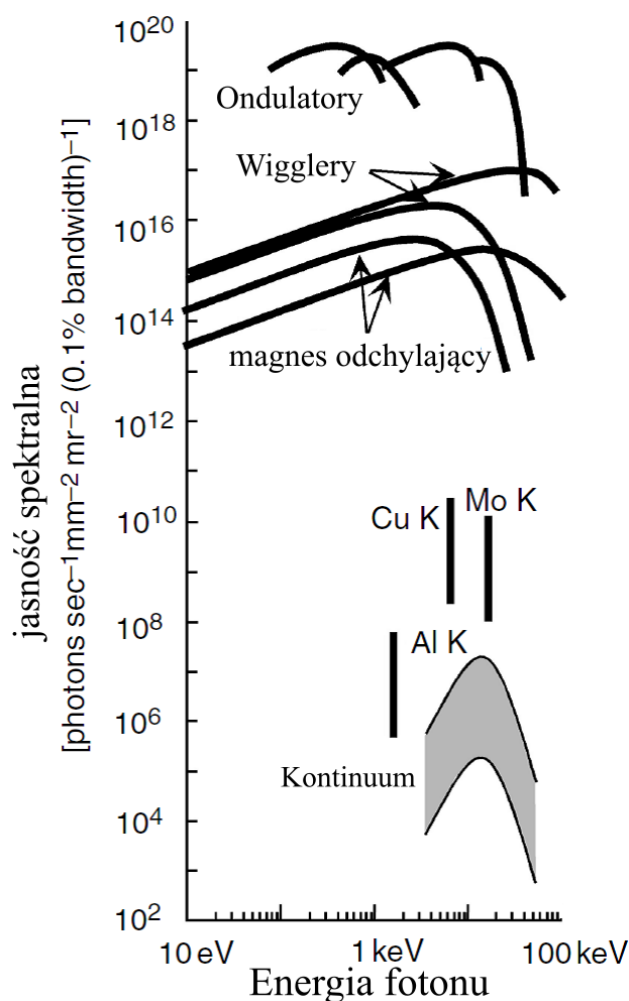
emitowane w odcinkach pierścienia akumulującego, w których następuje zakrzywienie toru elektronów, oraz są wyprowadzane do różnych linii eksperymentalnych. W zależności od potrzeb zawierają one monochromatory, kolimatory oraz inne elementy optyczne służące do uzyskania wiązki promieniowania o parametrach potrzebnych dla odpowiedniej techniki pomiarowej. Linia taka kończy się stacją eksperymentalną wyposażoną w aparaturę niezbędną do prowadzenia konkretnych badań, w przypadku niniejszej rozprawy doktorskiej, pomiarów XAFS.



Rysunek 2.3.1. Schemat synchrotronu: 1 – źródło elektronów; 2 – akcelerator liniowy (ang.: linear accelerator); 3 – akcelerator kołowy (ang.: booster ring); 4 - pierścień akumulacyjny (ang.: storage ring); 5 – linia (ang.: beamline); 6 – układ pomiarowy (ang.: endstation). [61].

Jak wspomniano wyżej, magnesy odchylające (ang.: bending magnets) [54] przyczyniają się do powstawania PS. Proste odcinki pierścienia akumulującego są wykorzystywane do umieszczania wigglerów lub undulatorów, które w zasadniczy sposób zwiększają intensywność emitowanego promieniowania (nawet o kilka rzędów wielkości w porównaniu do natężenia wiązki fotonów generowanej na zakrzywieniach orbit elektronowych) oraz stopień jego kolimacji. Urządzenia te stanowią okresowy układ magnesów stałych lub nadprzewodzących o odpowiedniej geometrii nadającej naładowanej cząstce dodatkowe przyspieszenie poprzeczne, nie powodując przy tym odchylenia toru wiązki poza te urządzenia. Charakterystykę emitowanego promieniowania określają takie parametry jak rozłożenie magnesów i wartość indukcji

wytwarzanego pola magnetycznego. Dokładny opis przedstawiony jest w pracy [43]. W skrócie można to opisać tak, że wiggler formuje szeroką wiązkę promieniowania niekoherentnego (ang.: incoherent) charakteryzującego się zwiększoną intensywnością i ciągłym widmem energii, rozciągającym się do znacznie wyższych energii promieni X w porównaniu do magnesu zakrzywiającego. Następnie, undulator kształtuje wiązkę promieniowania koherentnego (ang.: coherent), którego natężenie jest wzmacniane do 10 000 razy, ale tylko dla określonych energii. Porównanie widm PS emitowanego z magnesu odchylającego, wigglera i undulatorów przedstawiono na rysunku 2.3.2.

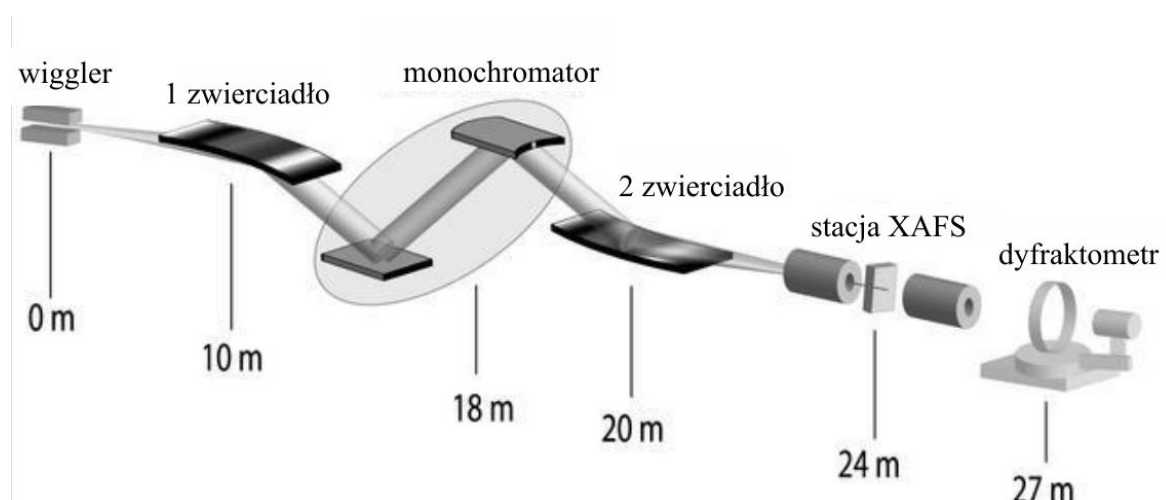


Rysunek 2.3.2. Porównanie widm promieniowania synchrotronowego emitowanego z magnesu odchylającego, wigglera i undulatorów na synchrotronie ALS (Berkeley Lab, USA) [62].

W oparciu o ww. charakterystyki dla konkretnej techniki eksperymentalnej wybierane jest źródło (magnes odchylający, wiggler, lub undulator) najlepiej dostosowane do potrzeb eksperymentu.

Poniżej przedstawiono krótki opis układów pomiarowych na przykładzie stacji badawczych i811 (MaxLab, Szwecja) [63] oraz CLÆSS (ALBA, Hiszpania) [64] gdzie przeprowadzono pomiary XAFS dla warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ będących podstawą tej pracy.

Stacja i811 (Wycofana z eksploatacji w 2015 r.): Źródłem wiązki promieni X na tej stacji był wielopolowy wiggler (Rysunek 2.3.3). Do pionowej kolimacji wiązki oraz usunięcia składowych harmonicznych wyższego rzędu w układzie pomiarowym służyło zwierciadło, wyprodukowane z czystego krzemu i pokryte warstwą rodu o grubości 200 Å. Natomiast, do poziomej kolimacji wiązki służyło zwierciadło z materiału ceramicznego Zerodur© (szkło ceramiczne z glinokrzemianem zawierającym lit). Pomiędzy zwierciadłami znajdował się podwójny monochromator krystaliczny Si(111). Roboczy zakres energii tego monochromatora wynosił od 2.4 do 12 keV. Po przejściu ścieżki optycznej, składającej się z opisanych wyżej zwierciadeł i monochromatora, skupiona wiązka monochromatyczna trafiała na stanowisko eksperymentalne dla pomiarów XAFS lub XRD (w zależności od celu eksperymentu). Na potrzeby tej pracy wykorzystana została stacja XAFS.

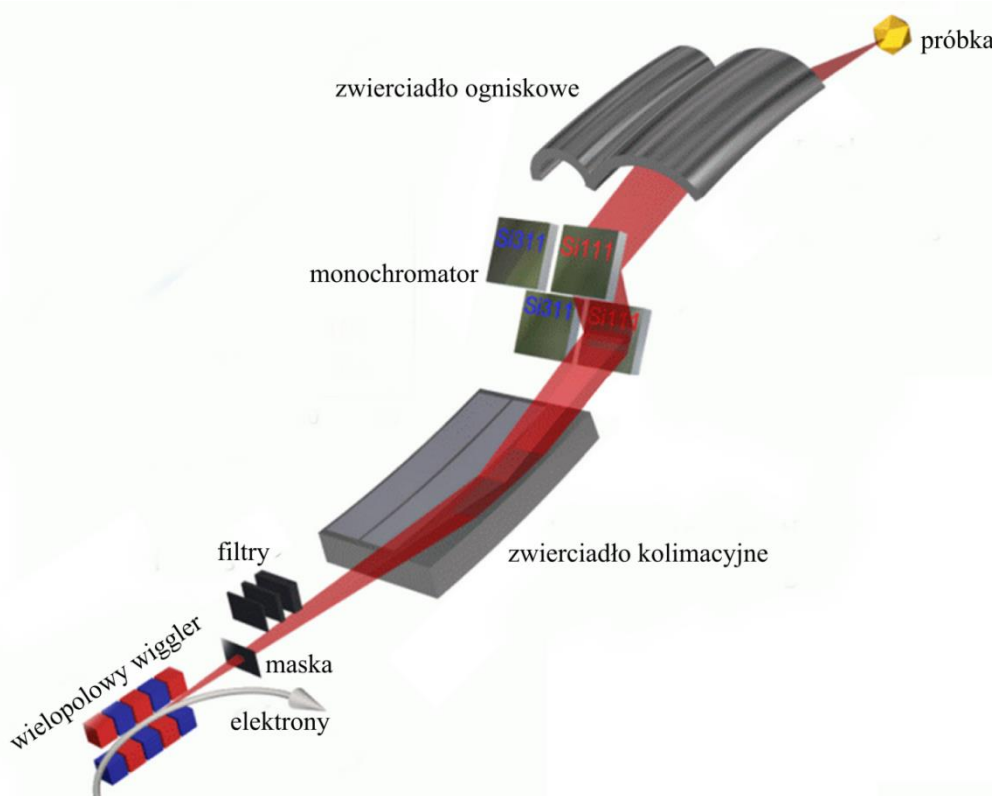


Rysunek 2.3.3. Podstawowa koncepcja optyczna linii I811 (MaxLab, Szwecja).

Na wejściu stacji eksperymentalnej rozmiar wiązki był kontrolowany za pomocą szczelin poziomych oraz pionowych. Typowy rozmiar wiązki na powierzchni próbki wynosił 0.5 mm w pionie oraz 1 mm w poziomie. Do detekcji natężenia promieniowania rentgenowskiego podczas pomiarów XAS w trybie transmisyjnym dla próbek referencyjnych (metalowa folia Mn oraz tlenki manganu) użyto trzech komór jonizacyjnych (Oxford-Danfysik) o długości 0.2 m wypełnionych mieszankami gazowymi 30% He/70% N_2 (pierwsza komora do pomiaru I_0) oraz 91% N_2 /9% Kr (druga

komora do pomiarów folii metalowej Mn w trybie transmisyjnym). Sygnał z komór jonizacyjnych rejestrowany był za pomocą amperomierza Keithley 428 i później konwertowany na sygnał cyfrowy za pomocą konwertera analogowo-cyfrowego MADC 2508 (Hytec Electronics). Sygnał emisji fluorescencyjnej był rejestrowany za pomocą energo-dyspersyjnego półprzewodnikowego detektora Vortex 90-EX (silicon-drift). Aktywna powierzchnia na pojedynczym elemencie detektora wynosiła 50 mm². Maksymalna liczba zliczeń detektora wynosiła 3×10⁵ na sekundę, a jego rozdzielczość - 140 eV dla linii K_α Mn. Pomiarzy XAFS przeprowadzono w temperaturze ciekłego azotu.

Stacja CLÆSS: Źródłem wiązki promieni X na tej stacji jest wielopolowy wiggler o długości 1m, który generuje promieniowanie o energii w zakresie 2.4–63.2 keV. Pierwszym elementem optycznym tej linii badawczej jest trzypasmowe (Rh, Pt i Si) zwierciadło kolimacyjne. Wiązka niemonochromatycznego światła ze zwierciadła kolimacyjnego trafia do podwójnego krystalicznego monochromatora (FMB-Oxford) Si(111). Po monochromatorze na ścieżce optycznej znajduje się toroidalne zwierciadło ogniskowe. Składa się ono z dwóch U-kształtnych części pokrytych odpowiednio Rh oraz Pt, przeznaczonych do pomiarów w wysoko i niskoenergetycznych zakresach. Zwierciadło pozwala skupić wiązkę do rozmiarów 100×200 μm² na powierzchni próbki.



Rysunek 2.3.4. Podstawowa koncepcja optyczna linii CLAESS (Barcelona, Hiszpania).

Do pomiarów XAFS w trybie transmisyjnym na tej linii badawczej użyto również trzech komór jonizacyjnych. Podobnie jak na stacji i811, komory były wypełnione mieszkankami gazowymi He/N₂ oraz N₂/Kr przy ciśnieniu 10⁵ Pa.

Sygnał fluorescencyjny z próbki rejestrowany był za pomocą półprzewodnikowego detektora firmy Amptek XR-100SDD o rozdzielczości energetycznej 140 eV (FWHM) dla linii K_α Mn. Powierzchnia robocza diody wynosiła 25 mm². Pomiary XAFS przeprowadzono w temperaturze 90 K.

2.4. Podstawy teorii XAFS

Spektroskopia XAFS jest oparta na rejestracji współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego w funkcji energii wiązki padającej - $\mu(E)$. Na rysunku 2.4.1 przedstawiono przykładowe widmo XAFS dla warstwy Ga_{1-x}Mn_xAs dla krawędzi K manganu. W obszarze poza krawędzią absorpcji, w której obserwowana jest struktura subtelna, rozróżniane są dwie części: obszar XANES (ang.: X-ray absorption near edge structure), który rozciąga się do energii ~50 eV powyżej krawędzi absorpcji, oraz obszar EXAFS (ang.: extended X-Ray absorption fine structure) rozciągający się do wysokich energii (~1000 eV powyżej krawędzi absorpcji).

Warto podkreślić, że zakres XANES dostarcza unikatowych informacji o odpowiednich udziałach rzutowanych gęstości stanów w całkowitej gęstości stanów pasma przewodnictwa. Kształt widm XANES zależy od rodzaju i koordynacji atomów wokół badanego atomu absorpcji. Wówczas położenie krawędzi dostarcza informacji o stopniu utlenienia absorbującego atomu, ponieważ zmiana ładunku zlokalizowanego na danym atomie wpływa na jej położenie [65]. Z kolei EXAFS dostarcza cennych informacji o odległościach i liczbie najbliższych sąsiadów w określonych strefach koordynacyjnych wokół atomu absorbującego oraz o stopniu nieuporządkowania strukturalnego/termicznego (czynnik Debye-Wallera). Informacje te, określające tzw. strukturę lokalną materiału, są nadzwyczaj ważne przy bardziej szczegółowym opisie kryształów, cienkich warstw i materiałów amorficznych.

Widmo XAFS ogólnie charakteryzuje się spłaszczoną, malejącą przy wyższych energiach intensywnością (rysunek 2.4.2). W sytuacji gdy energia padających fotonów jest wystarczająco duża aby przerzucić elektron z głębszego poziomu rdzeniowego do nieobsadzonego stanu wzbudzonego lub kontinuum (tj. powyżej progu absorpcji), obserwowany jest gwałtowny wzrost intensywności współczynnika absorpcji. Wzrost ten

oznaczany jest jako krawędź absorpcji (krawędź K manganu w tej pracy). Na krawędzi absorpcji, $E_{krawędź}$, energia kinetyczna elektronu (E_k) jest zdefiniowana jako E_0 , często określana jako energia punktu zerowego. Dla jakiegokolwiek energii powyżej krawędzi absorpcji, E_k jest zapisywana za pomocą wzoru:

$$E_k = h\nu - E_{wiązania} \quad (2.4.1)$$

W podejściu kwantowo mechanicznym emitowany fotoelektron może być opisany rozchodzącą się falą sferyczną o długości:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}; k = \sqrt{\left(\frac{8\pi^2 m}{h^2}\right)(h\nu + E_0 - E_{krawędź})} \quad (2.4.2)$$

gdzie k - wektor falowy, m – masa elektronu, h – stała Plancka.

Ponieważ, współczynnik absorpcji promieniowania X, $\mu(E)$, opisuje przejście między dwoma stanami kwantowymi (początkowym: z fotonem, elektronem rdzeniowym i bez fotoelektronu; oraz końcowym: bez fotonu, z dziurą rdzeniową i powstałym fotoelektronem), może on być opisany za pomocą złotej reguły Fermiego:

$$\mu(E) = C |\langle \psi_f | \hat{e}r | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu), \quad (2.4.3)$$

gdzie: \hat{e} - wektor polaryzacji kwantu rentgenowskiego, a r - wektor wodzący (położenia) elektronu. Z równania (2.4.3) wynika, że współczynnik absorpcji jest proporcjonalny do prawdopodobieństwa przejścia zdefiniowanego przez element macierzy. Ponieważ elektron rdzeniowy jest bardzo ściśle związany z atomem absorbującym, obecność sąsiedniego atomu nie wpłynie na stan początkowy (nie zostanie on zmieniony). Z drugiej strony, stan końcowy będzie zależał od sąsiedniego atomu, ponieważ fotoelektron będzie w stanie go „doświadczyć”. W konsekwencji funkcja falowa stanu końcowego f będzie się składała z dwóch głównych części, rozchodzącej się i rozproszonej wstecz fali elektronowej:

$$\psi_f = \psi_{wychodząca} + \psi_{rozproszona\ wstecz} \quad (2.4.4)$$

Interferencja między tymi dwiema funkcjami falowymi stanu końcowego powoduje widoczną subtelną strukturę w widmie absorpcyjnym przedstawioną na rysunku 2.4.1. Na tym rysunku przedstawiona jest również schematyczna reprezentacja efektu fotoelektrycznego dla oddziaływania fotonu rentgenowskiego z próbką emitującą fotoelektron o energii kinetycznej podanej w równaniu (2.4.1). Ilustruje on również opis emitowanego elektronu za pomocą fali sferycznej, która rozpraszając się na sąsiednich atomach tworzy fale rozpraszane wstecz. Fala wychodząca i wstecznie rozproszona powoduje konstruktywną (w fazie) bądź destruktywną (w przeciw fazie) interferencję.

Innymi słowy, współczynnik absorpcji wykazuje ciekawą strukturę ponieważ funkcja falowa stanu końcowego jest modulowana na skutek interferencji. W rezultacie współczynnik absorpcji powyżej krawędzi absorpcji określany jest jako:

$$\mu_{całkowity} = \mu_0[1 + \chi], \quad (2.4.5)$$

gdzie μ_0 reprezentuje tło atomowe. Wówczas χ tworzy oscylacyjną część całkowitej absorpcji opisującą „odziaływanie” emitowanego oraz rozproszonego na sąsiednich atomach elektronu i jest nazywana funkcją EXAFS. Ponieważ część oscylacyjna jest tworzona przez interferencję między falami wychodzącymi i wstecznie rozproszonymi, χ zawiera informacje o lokalnej strukturze wokół atomu absorbującego.

W przypadku pojedynczego rozpraszania (wykorzystując przybliżenie „plane-wave”) przyjęto, że elektron jest rozproszony tylko jeden raz zanim wróci do atomu absorbującego. Funkcję χ można przedstawić jako sumę poszczególnych prążków interferencyjnych (fal sinusoidalnych) rozproszonych na wszystkich sąsiednich atomach:

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^{\text{powł.koord.}} A_j(k) \sin\Phi_j(k) \quad (2.4.6)$$

Równanie (2.4.6) wskazuje na to, że formuła EXAFS składa się z dwóch głównych części, amplitudy $A_j(k)$ i funkcji sinusoidalnej opisującej proces interferencji. Argument funkcji sinusoidalnej, $\Phi_j(k)$, wyrażany jest poprzez odległości międzyatomowe atom absorbujący - atom rozpraszający oraz współczynnik fazowy.

$$\sin\Phi(k) = \sin[2kR_j - \phi_j(k)],$$

$$\phi_j(k) = 2\phi_{\text{absorber}}(k) + \phi_{\text{rozproszony}}(k).$$

Szczegółowo to podejście jest przedstawione w [66]. Z kolei amplituda $A_j(k)$ zawiera liczbę koordynacyjną (N) oraz współczynnik nieuporządkowania (σ), który jest fluktuacją R_j spowodowaną ruchem termicznym lub/i zaburzeniem strukturalnym:

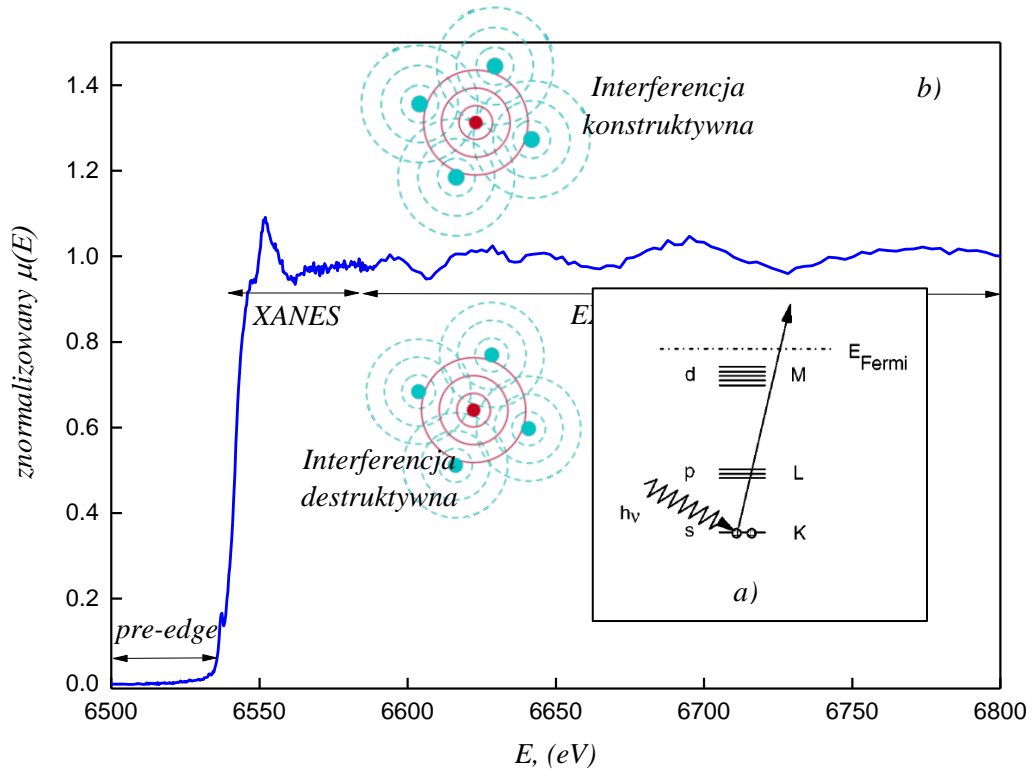
$$A_j(k) = \frac{N_j}{kR_j^2} S_0^2 F_j(k) e^{-2k^2\sigma^2} e^{-2R_j/\lambda k}, \quad (2.4.7)$$

gdzie $F_j(k)$ jest amplitudą wstecznego rozpraszania charakterystyczną dla danego pierwiastka. Warto podkreślić, że absorbowany kwant promieniowania rentgenowskiego może zarówno zjonizować atom (tworząc fotoelektron i dziurę w powłokach elektronowych), jak i wprowadzić atom (molekułę) do stanu wzbudzonego. Takie procesy, tak zwane shake-up i shake-off, zmniejszają energię fotoelektronu o wartość energii wzbudzenia i doprowadzają do zniekształcenia struktury subtelnej, które ujawnia się przede wszystkim w redukcji amplitudy oscylacji. Takie zmniejszenie amplitudy

zwykle jest uwzględniane w równaniu EXAFS przez wprowadzenie współczynnika S_0^2 , który zazwyczaj zmienia się w zakresie od 0.6 do 1. W widmach absorpcyjnych często obserwowane są wielokrotne wzbudzenia związane z jednoczesnym powstawaniem dwóch fotoelektronów.

Ponadto, skutkiem wzbudzeń wielokrotnych jest zanikanie jednoelektronowych i jednodziurowych stanów powstających w trakcie fotojonizacji. Przy wyprowadzaniu równania (2.4.5) stany fotoelektronu i dziury rdzeniowej uważane były za stacjonarne, choć faktycznie mają one skończony czas życia (τ_e, τ_h) a więc i skończoną szerokość energetyczną $\Gamma_e = \hbar/\tau_e$ dla fotoelektronu oraz $\Gamma_h = \hbar/\tau_h$ dla dziury rdzeniowej (zasada nieoznaczoności). Wpływ procesów zaniku jednocząstkowych stanów na przekrój czynny fotojonizacji może być uwzględniony za pomocą przemnożenia wyrażeń, które znajdują się pod znakiem sumy w (2.4.6), przez $e^{-\Gamma R_j/k}$ lub $e^{-2R_j/\lambda}$. Gdzie $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_h$, a $\lambda = 2k/\Gamma$ - efektywna długość drogi swobodnej uwzględniająca nie tylko długość drogi swobodnej fotoelektronu, ale i skończoną szerokość poziomu dziur.

Rozpatrzmy teraz wpływ nieporządku strukturalnego na widma EXAFS. Równanie (2.4.5) wyprowadzone zostało dla stałej konfiguracji sąsiednich atomów wokół centrum absorpcyjnego, opisaną zbiorem odległości R_j oraz iloczynów skalarnych $\hat{e}R_j$. Bez uwzględnienia drgań cieplnych w monokryształach zbiory te są jednakowe dla wszystkich ekwiwalentnych atomów, a w polikryształach, na skutek różnej orientacji ziaren, kąty pomiędzy \hat{e} i R_j są różne dla różnych atomów zjonizowanych w poszczególnych ziarnach. W amorficznych i ciekłych substancjach różnią się także długości wektorów R_j . Taki rozrzut parametrów nazywany jest nieporządkiem strukturalnym. Dodatkowe zmiany rozpatrywanych parametrów wywołane są przez drgania cieplne atomów. Ponieważ charakterystyczny czas procesu fotojonizacji ($\sim 10^{-16}$ s) jest dużo mniejszy od okresu drgania atomów ($\sim 10^{-13}$ s), ruch cieplny (nieporządek temperaturowy) będzie się przejawiał w widmach EXAFS podobnie jak nieporządek strukturalny. Udziały ruchu cieplnego atomów (nieporządku termicznego) i nieporządku strukturalnego rozróżnić można tylko badając zmiany w widmach EXAFS przy różnych temperaturach. Obniżenie temperatury pomiarowej powoduje redukcję całkowitego czynnika DW na skutek obniżenia jego części termicznej.

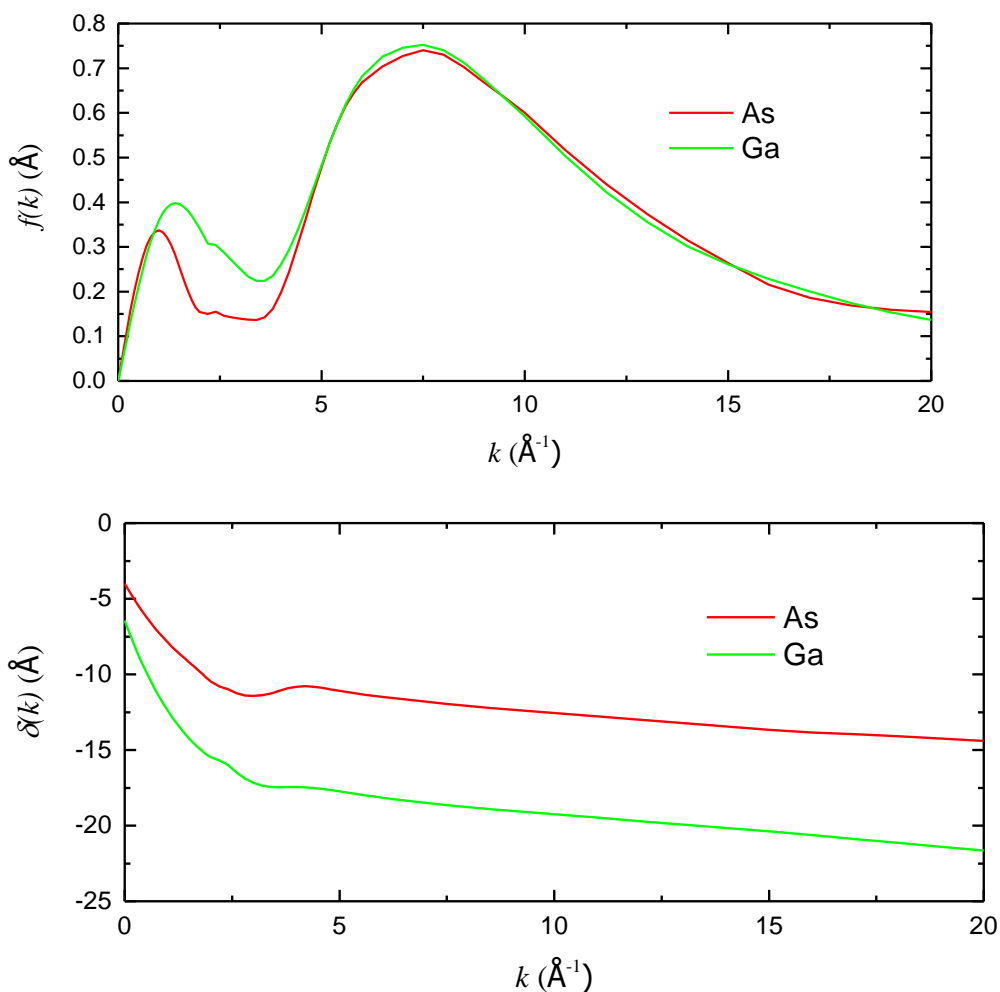


Rysunek 2.4.1. (a) schematyczna reprezentacja efektu fotoelektrycznego; (b) widmo XAFS wraz z reprezentacją zjawiska prowadzącego do powstania oscylacji cienkiej struktury: konstruktywna (w fazie: u góry) lub destruktywna (w przeciw fazie: na dole) interferencja między wychodzącą falą fotoelektronową i rozproszoną na powłokach sąsiednich atomów.

Zakładając, że amplituda fluktuacji odległości międzyatomowych jest niewielka, a ich funkcja rozkładu ma kształt Gaussowski, uśrednienie po współrzędnych sąsiednich atomów oraz kątach między \hat{e} i R_j prowadzi do następnego równania opisującego funkcję EXAFS w próbce izotropowej:

$$\chi(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j S_0^2}{R_j^2} |f_j(k, \pi)| e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} \sin[2kR_j + \phi_j(k)], \quad (2.4.8)$$

gdzie N_j – ilość atomów w strefie koordynacyjnej j , R_j – promień tej strefy, f_j – amplituda wstecznego (o kącie π) rozpraszania, λ – efektywna długość drogi swobodnej fotoelektronu, a σ_j^2 – czynnik DW, który charakteryzuje średnią kwadratową amplitudę odchylenia od średniej jej wartości dla atomów rodzaju j wywołanym strukturalnym i cieplnym nieporządkiem.



Rysunek 2.4.2. Amplituda (górny) oraz faza (dolny) rozproszenia fotoelektronu dla pierwiastków As ($Z = 33$) i Ga ($Z = 31$).

Jak widać z równania (2.4.8), analiza widm EXAFS pozwala otrzymać informację o odległościach, liczbie sąsiadów oraz amplitudzie drgań cieplnych (lub wielkości statycznego nieporządku) atomów w kilku najbliższych strefach koordynacyjnych wokół atomu absorpcyjnego. Oprócz tego, pozwala ona również na określenie typu atomu w najbliższym otoczeniu atomu absorpcyjnego. Wynika to z faktu, że różne atomy charakteryzują się różną zależnością amplitud i faz rozproszenia od wielkości k .

Na rysunku 2.4.2 przedstawiono amplitudę i fazę wstecznego rozpraszania jako funkcji wektora falowego fotoelektronu dla pierwiastków Ga i As. W tej pracy w zakresie analizy funkcji EXAFS ($4\text{--}11.5 \text{\AA}^{-1}$), zależności te były bardzo podobne dla obu pierwiastków na skutek bliskości liczby atomowej Z (czyli konfiguracji elektronowej). Warto podkreślić, że zastosowanie równania (2.4.8) do systemów charakteryzujących się nie Gaussowską funkcją rozkładu fluktuacji (z silnym anharmonizmem lub dla

materiałów amorficznych) może prowadzić do poważnych błędów w określeniu liczb koordynacyjnych [67].

Jak wspomniano wcześniej, w przybliżeniu harmonicznym dla ruchu termicznego funkcja EXAFS bazująca na uwzględnieniu pojedynczych rozproszeń opisywana jest za pomocą równania (2.4.8). Natomiast, w przypadku słabego zaburzenia można ją sparametryzować za pomocą rozkładu tzw. kumulantów [68] [69]:

$$\begin{aligned} \chi_2^l(k) = \sum_i S_0^2 \frac{N_i}{kR_i^2} f_i^l(\pi, k, R_i) \exp\left(-2\sigma_i^2 k^2 + \frac{2}{3} C_{4i} k^4 \right. \\ \left. - \frac{4}{45} C_{6i} k^6\right) \sin\left[2kR_i - \frac{4}{3} C_{3i} k^3 + \frac{4}{15} C_{5i} k^5 \right. \\ \left. + \varphi_i^l(\pi, k, R_i) + 2\delta_c^l(k)\right] \exp\left[\frac{2R_i}{\lambda(k)}\right], \end{aligned} \quad (2.4.8a)$$

gdzie C_{3i} , C_{4i} , C_{5i} oraz C_{6i} są kumulantami rozkładu uwzględniającymi efekty anharmoniczne; $f_i^l(\pi, k, R_i)$ oraz $\varphi_i^l(\pi, k, R_i)$ – amplitudy i fazy wstecznego rozpraszania fotoelektronu na atomach w i -tej strefie koordynacyjnej odpowiednio. W skrócie kumulanty pierwszego oraz drugiego rzędu odpowiadają za średnią długość wiązania oraz jej odchylenie od pozycji równowagi: $C_1 = \langle R \rangle$; $C_2 = \langle (R - \langle R \rangle)^2 \rangle = \sigma^2(T)$. Kumulanty wyższych rzędów odpowiadają za odchylenie kształtu piku od kształtu Gaussowego: $C_3 = \langle (R - \langle R \rangle)^3 \rangle$ oraz $C_4 = \langle (R - \langle R \rangle)^4 \rangle - 3\langle (R - \langle R \rangle)^2 \rangle^2$. Na widmach $|FT(R)|$ kumulanty C_1 oraz C_2 wpływają na pozycję piku oraz jego szerokość, a kumulanty C_3 i C_4 wpływają na kształt piku (asymetrię oraz spłaszczenie (ang.: flatness), odpowiednio). Użycie kumulantów wyższego rzędu pozwala uwzględniać strukturalny nieporządek lokalny w badanym materiale. Jednak, w 2001 roku Filipponi [70] pokazał, że wykorzystanie teorii kumulantów dla materiałów o wysokim stopniu nieporządku strukturalnego (statycznego) jest wątpliwe ze względu na to, że dla takiego rodzaju materiałów ciężko jest określić moment rozkładu $\rho(R)$.

W obszarze XANES, gdy energia fotoelektronów jest stosunkowo mała, a droga swobodna jest duża, muszą być koniecznie uwzględnione efekty rozpraszania wielokrotnego, tzn. udział w interferencji fal rozproszonych kolejno na dwóch albo większej liczbie atomów. To znacznie utrudnia obliczenia subtelnej struktury widma ze względu na szybki wzrost liczby ścieżek rozpraszania. Amplituda fal ulegających wielokrotnemu rozproszeniu jest zazwyczaj mała, jednak gdy liczba ścieżek rozpraszania dla konkretnej strefy koordynacyjnej jest duża (lub mamy do czynienia z kolinearnymi

(ang.: collinear) ścieżkami rozpraszania), intensywność tego sygnału może stać się porównywalna z intensywnością jednokrotnego rozpraszania, dlatego efekty wielokrotnego rozpraszania powinny być uwzględniane również przy opracowaniu widm EXAFS, co znacznie komplikuje analizę ilościową.

2.5. Wyodrębnienie oscylacji EXAFS z widm absorpcji rentgenowskiej

Pierwszym krokiem w analizie widm XAS jest wyodrębnienie z nich oscylacji EXAFS. W tym celu w naszej grupie od lat używany jest program ATHENA, który wykorzystuje algorytm AUTOBK dla wyznaczenia tła i normalizacji danych doświadczalnych $\mu(E)$. Algorytm ten został dokładnie opisany w pracy [71]. Program AUTOBK wydziela oscylacyjną część EXAFS, $\chi(k)$, z eksperymentalnego widma absorpcyjnego. Funkcja $\chi(E)$ jest definiowana jako:

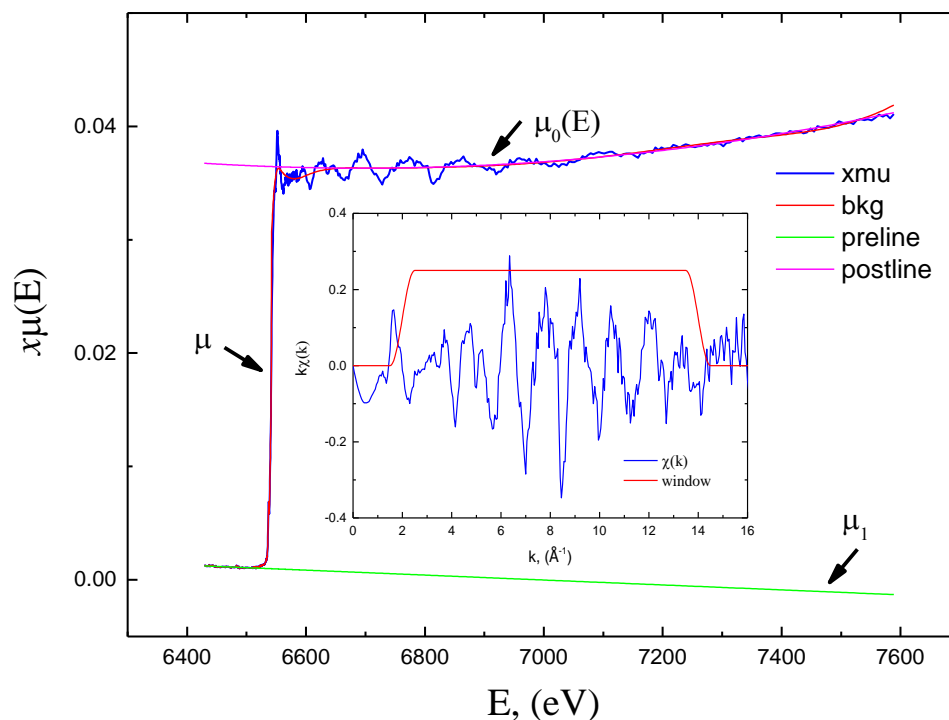
$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)},$$

gdzie E_0 jest energią krawędzi absorpcji; $\mu(E)$ – eksperymentalnym współczynnikiem absorpcji próbki; $\mu_0(E)$ – współczynnikiem absorpcji odizolowanego atomu; $\Delta\mu_0 = \mu_0 - \mu_1$, gdzie μ_1 jest współczynnikiem absorpcji powstającej w wyniku innych procesów poza fotojonizacją badanej powłoki elektronowej atomu (np. jonizacji wyżej położonych poziomów elektronowych, jonizacji innych pierwiastków, rozpraszania). Warto podkreślić, że współczynnik $\mu_0(E)$ nie może być wyznaczony eksperymentalnie, ponieważ nie jest współczynnikiem absorpcji odizolowanego atomu w fazie gazowej i może być określony przez stany elektronowe odizolowanego atomu absorpcyjnego w badanym związku. Dzięki normalizacji współczynnika absorpcji do wielkości skoku absorpcji na krawędzi $\Delta\mu_0(E_0)$, wyznaczona w taki sposób funkcja $\chi(k)$ odnosi się do absorpcji jednego atomu. Zwykle, oscylacje χ wyrażane są jako funkcje wektora falowego fotoelektronu k :

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar}} (E - E_0) \approx 0.51\sqrt{(E - E_0)}$$

W celu wyodrębnienia $\chi(k)$ z eksperymentalnie otrzymanego współczynnika absorpcji $\mu(E)$, określone są parametry $\mu_0(E)$, $\mu_1(E)$ i E_0 (rysunek 2.5.1). Wartość E_0 wyznaczana jest powszechnie w punkcie przegięcia krawędzi absorpcji, który odpowiada położeniu maksimum pierwszej pochodnej funkcji $\mu(E)$. W celu określenia tła $\mu_1(E)$ wykorzystywana jest ekstrapolacja $\mu(E)$ z obszaru $E < E_0$ do obszaru $E > E_0$. Przy tym $\mu_1(E)$ jest określany/definiowany zazwyczaj w postaci funkcji liniowej lub wielomianu innego stopnia za pomocą metody najmniejszych kwadratów. Największych trudności przy wyodrębnieniu funkcji $\chi(k)$ dostarcza wyznaczanie funkcji $\mu_0(E)$. Najczęściej funkcja $\mu_0(k)$ wyznaczana jest za pomocą łączenia kilku funkcji wielomianowych. Zakres

dopasowania funkcji $\mu_0(k)$ dzielony był na równe obszary, a zmiana kształtu μ_0 osiągnięta była poprzez zmianę położenia początkowego punktu k_{min} oraz zmianę kryterium minimalizacji różnicy $\mu(E) - \mu_0(E)$. W niniejszej pracy, w ramach programu ATHENA do aproksymacji tła atomowego $\mu_0(E)$ wykorzystywane były wielomiany 3 stopnia.



Rysunek 2.5.1. Wyznaczanie funkcji $\chi(k)$ dla warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

2.6. Wyznaczenie parametrów strukturalnych z widm EXAFS z wykorzystaniem teorii wielokrotnych rozprożeń

Program Artemis umożliwia ilościową analizę danych EXAFS w oparciu o wyznaczone teoretycznie ścieżki rozpraszania za pomocą programu FEFF.

Widmo EXAFS można przedstawić w postaci sumy sygnałów poszczególnych ścieżek rozpraszania:

$$\chi(k) = \sum_{\Gamma} \chi_{\Gamma}(k) = S_0^2 \sum_{\Gamma} \frac{NF_{eff}}{kR^2} e^{\frac{-2R}{\lambda}} \sin(2kR + \phi_{eff} + \phi_c) e^{-2k^2\sigma^2}, \quad (2.6.1)$$

gdzie suma jest liczona po wszystkich ścieżkach pojedynczych oraz wielokrotnych rozprożeń oraz:

- k – wektor falowy fotoelektronu;
- $\chi(k)$ – sygnał EXAFS;
- F_{eff} – efektywna amplituda wstecznego rozpraszania (ang.: the effective curved-wave backscattering amplitude);

- ϕ_c – całkowite przesunięcie fazowe atomu centralnego;
- ϕ_{eff} – przesunięcie fazowe na atomie rozpraszającym;
- S_0^2 – całkowity współczynnik strat atomu centralnego (ang.: the total central atom loss factor);
- λ – średnia droga swobodna fotoelektronu (ang.: the photoelectron mean free path);
- σ^2 – czynnik Debye-Wallera;
- R – długość wiązania (w przypadku jednokrotnych rozproszeń);
- N – liczba sąsiadów.

Takie parametry jak F_{eff} , λ , ϕ_{eff} , ϕ_c obliczane są za pomocą programu FEFF; natomiast pozostałe parametry S_0^2 , N , R , σ^2 - wyznaczane są w trakcie dopasowania. Oscylacje EXAFS otrzymane bezpośrednio po odjęciu tła i normalizacji zawierają informację o wszystkich strefach koordynacyjnych wokół atomu centralnego. Aby wyznaczyć oscylacje pochodzące od konkretnej strefy koordynacyjnej dokonywano transformacji Fouriera sygnału EXAFS z przestrzeni liczb falowych k do przestrzeni odległości R :

$$\tilde{\chi}(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^w \chi(k) e^{i2kr} dk, \quad (2.6.2)$$

gdzie wielkości k_{min} i k_{max} w tym równaniu określają przedział, w którym odbywa się analiza danych eksperymentalnych, przy tym wartość k_{max} ograniczona jest przez górną granicę danych eksperymentalnych, a wartość k_{min} wybierana jest tak, żeby udział w $\chi(k)$ od struktury bliskiej krawędzi absorpcji (XANES) był minimalny. Dla struktury w obszarze blisko krawędzi absorpcji, gdzie energia fotoelektronów jest niewielka, prosty model sprężystego jednoelektrodowego rozpraszania nie jest odpowiedni. Zazwyczaj wartość $k_{min} = 2.5 \div 4.0 \text{ \AA}^{-1}$, a wartość k_{max} określana jest na podstawie stosunku sygnał/tło, i znajduje się zwykle w zakresie $10.0 \div 16.0 \text{ \AA}^{-1}$. Mnożnik k^w jest wprowadzany w celu kompensacji zmniejszania się oscylacji χ wraz ze wzrostem k (zwykle $w = 1-3$).

W widmie w przestrzeni R widoczne są piki, które odpowiadają kolejnym strefom koordynacyjnym (rysunek 2.6.1). Położenia pików przesunięte są w kierunku niższych wartości R z powodu przesunięcia fazowego fali opisującej fotoelektron. Najczęściej, dla dalszej analizy wykorzystywany jest moduł transformaty Fouriera $\tilde{\rho}(R) = \{[Re(\tilde{\chi}(R))]^2 + [Im(\tilde{\chi}(R))]^2\}^{1/2}$. Rzadziej analizowana jest jego część urojona $Im(\tilde{\chi}(R))$, ponieważ jest ona bardziej podatna na zniekształcenia wnoszone do transformaty Fouriera funkcji $\chi(k)$ przez wartości graniczne transformaty. Wpływ

wartości granicznych można opisać w ramach funkcji okna $W(k)$. Po wprowadzeniu funkcji okna (na przykład Hanning)²,

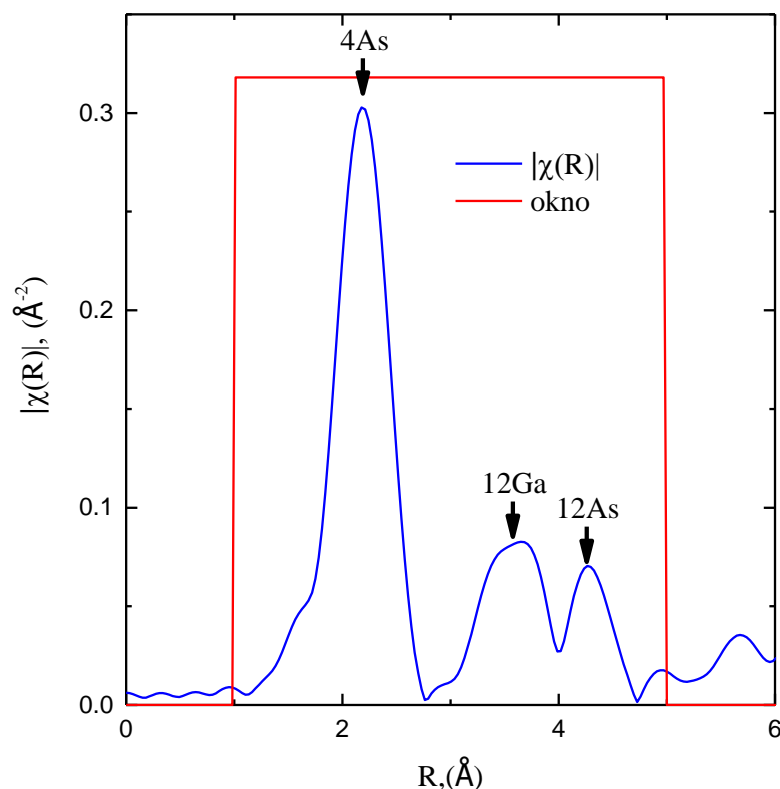
$$W(k) = \begin{cases} \sin^2\left(\frac{\pi(k - k_{min} + \frac{Dk1}{2})}{2Dk1}\right), & k_{min} - Dk1/2 \leq k < k_{min} + Dk1/2 \\ 1.0, & k_{min} - Dk1/2 \leq k < k_{max} - Dk2/2 \\ \cos^2\left(\frac{\pi(k - k_{max} + \frac{Dk2}{2})}{2Dk2}\right), & k_{max} - Dk2/2 \leq k < k_{max} + Dk2/2, \end{cases} \quad (2.6.3)$$

równanie (2.6.2) można zapisać w postaci:

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty k^w \chi(k) W(k) e^{i2kR} dk \quad (2.6.4)$$

Rysunek 2.6.1 przedstawia moduł transformaty Fouriera dla widma pokazanego na rysunku 2.5.1. Piki oznaczone numerami 1, 2, 3 odpowiadają pierwszej, drugiej i trzeciej strefie koordynacyjnej wokół atomu centralnego Mn. Jeśli analizowana struktura charakteryzuje się stosunkowo niedużym nieporządkiem oraz w rozpatrywanej strefie koordynacyjnej znajduje się jeden rodzaj atomów, to analizę danych można rozpocząć już na tym etapie. W przypadku gdy znane są struktury wzorcowe lub badany jest szereg struktur podobnych, porównując widma w przestrzeni R można uzyskać dość dokładną (rzędu 0.01 Å) informację o względnych odległościach atomów (położenia pików), liczbie najbliższych sąsiadów (powierzchnia pod pikiem) oraz współczynnika Debye-Wallera (szerokość pików) w porównywanych strukturach [72].

² $Dk1$ i $Dk2$ są parametrami zmiany kształtu okna w zakresie niskich oraz wysokich wartości k przy FT z przestrzeni k do R .



Rysunek 2.6.1. Moduł transformaty Fouriera dla widma pokazanego na rysunku 3.5.1.

Po wybraniu odpowiedniej strefy koordynacyjnej (zakresu odległości w widmie transformaty Fouriera) wykonywano odwrotną transformatę Fouriera z przestrzeni R do przestrzeni k . Odwrotna transformata określona jest wyrażeniem:

$$\tilde{\chi}(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \chi(R)W(R)e^{-i2kR}dR. \quad (2.6.5)$$

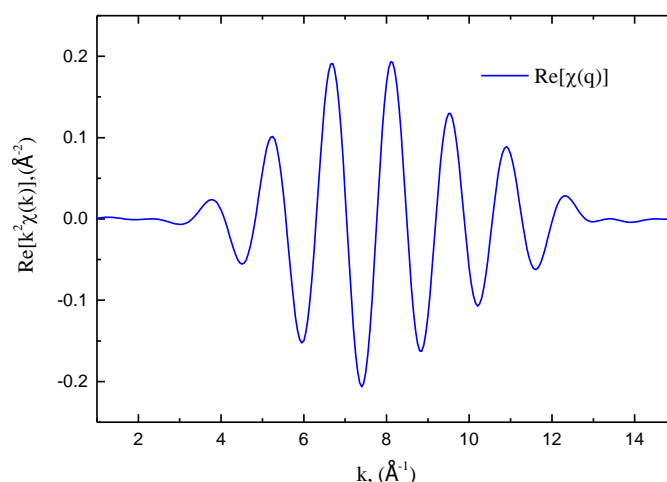
Po wykonaniu tej operacji otrzymywany był wyizolowany sygnał EXAFS dla określonej liczby stref koordynacyjnych (w naszym przypadku trzech, patrz rysunek 2.6.2).

Nie zawsze udaje się wyodrębnić pojedynczą strefę koordynacyjną. Jeżeli dwie bliskie strefy koordynacyjne w przestrzeni R prowadzą do dwóch nakładających się pików, nie powinno się wyodrębniać poszczególnych pików. Natomiast należy wybrać zakres długości zawierający obie strefy i przeprowadzić dopasowanie dla dwóch stref koordynacyjnych jednocześnie.

W użytym modelu zakładana była zmienność parametrów N , R , σ oraz S_0^2 i poszukiwane były takie ich wartości, przy których funkcja χ przybiera wartości minimalne:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i}{\varepsilon_i} \right)^2, \quad (2.6.6)$$

gdzie f_i – funkcja do minimalizacji (jest to różnica pomiędzy danymi eksperymentalnymi a sumarycznym modelowym widmem EXAFS), która składa się z rzeczywistej i urojonej części FT albo odwrotnej transformaty; ε_i – nieokreśloność w funkcji do minimalizacji (szumy); N – ilość punktów oszacowania funkcji [73]. Minimum funkcji było szukane za pomocą algorytmu Levenberga-Marquardta [74] [75] [76]. Dokładniejszy opis tego programu znajduje się w pracy [77], natomiast informacje dotyczące programu ARTEMIS można znaleźć na stronie internetowej [78].



Rysunek 2.6.2. Zależność $k^2 \cdot \chi(k)$, w której zachowana jest informacja o pierwszych trzech strefach koordynacyjnych.

Ważnym etapem opracowania wyników eksperymentalnych za pomocą programu ARTEMIS jest analiza błędów. Kryterium dopasowania jest minimalizacja funkcji χ^2 (równanie 2.6.6). Dla prawidłowego określenia takiej funkcji konieczne jest poprawne określenie szumów ε w danych doświadczalnych. Pracując w przestrzeni transformacji Fourierowskiej trudno jest zdefiniować relacje pomiędzy szumem, który można oszacować z widma (jako pierwiastek z liczby zliczeń lub za pomocą technik doświadczalnych), a błędem wprowadzanym przez filtr Fourierowski. Dokładna analiza błędów jest nieodzowna w celu określenia kryterium jakości otrzymanego dopasowania oraz oszacowania wielkości błędu dla najlepszych parametrów dopasowania.

Program ARTEMIS zawiera automatyczną procedurę, która określa szum w analizowanych danych z różnicy otrzymanej dla transformowanych danych Fouriera pomiędzy 15 a 25 Å. W taki sposób otrzymywane wartości χ_v^2 (kwadrat funkcji χ dzielonej przez liczbę swobodnych parametrów ν) są o wiele większe niż 1, i nawet dla

najlepiej prezentujących się dopasowań nie pozwalają na prawidłową analizę. Taka sytuacja może wynikać zarówno z niedokładnego oszacowania błędu jak i rzeczywistej niedokładności dopasowania. Ten problem można rozwiązać wprowadzając czynnik R w celu określenia jakości dopasowania, który jest definiowany jako:

$$R = \frac{\sum_i^N \{[Re(f_i)]^2 + [Im(f_i)]^2\}}{\sum_i^N [Re(dane)]^2 + [Im(dane)]^2}, \quad (2.6.7)$$

gdzie R jest miarą sumy kwadratów niedopasowania częściowego (ang.: fractional misfit). W większości przypadków szum \ll sygnał i $R < 0.06$, co jest uważane za dobre dopasowanie (dla wyższych wartości R w wyjściowym pliku Artemis.log pojawia się ostrzeżenie).

Opisane powyżej „klasyczne” podejście do analizy widm EXAFS zostało użyte niezwłocznie po otrzymaniu danych eksperymentalnych dla badanych w niniejszej pracy próbek. W trakcie tej analizy zastosowano następujące podejścia: 1) utrzymywano stałą ilość atomów w pierwszych trzech sferach koordynacyjnych (zgodnie z modelem wyjściowym: 4As – 12Ga – 12As) niezależnie od temperatury wygrzewania próbki; 2) dopasowywany był parametr N_j (ilość atomów naokoło absorbentu w strefie j). Model wyjściowy zawierał atomy manganu w pozycji podstawieniowej (Mn_{Ga}) oraz międzywęzłowej (w otoczeniu czworościennym, $Mn_I(4Ga)$). Oba podejścia wykazały wiarygodne wyniki w przypadku próbek „po wzroście” oraz wygrzewanej w temperaturze 250°C, przedstawione w Tabeli poniżej. Zgodnie z przeprowadzoną analizą ilość atomów Mn_I jest na poziomie 0.27%, wówczas Mn_{Ga} – 2.16%. Natomiast dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach obydwa podejścia prowadzą do nieprawidłowych wyników wskazujących na niesłuszność powyższego modelu dla wyższych temperatur wygrzewania. Tak, na przykład, w pierwszym z nich, czynnik DW wzrastał do bardzo wysokich wartości 0.05-0.07 Å⁻¹, a faktor dopasowania był powyżej dopuszczalnej wartości 0.06. Drugie podejście prowadziło do prawie dwukrotnego obniżenia ilości atomów naokoło absorbentu w pierwszych trzech strefach koordynacyjnych, co trudno wytłumaczyć w ramach proponowanego modelu.

Strefa	Atom	N	R (Å)	σ^2 (Å ²)	R -faktor
„po wzroście”					
1	As	4	2.49(2)	0.002(1)	0.02
2	Ga	12	4.01(2)	0.011(1)	

3	As	12	4.70(2)	0.011(2)	
wygrzewana, 250°C					
1	As	4	2.49(2)	0.003(1)	0.01
2	Ga	12	3.99(2)	0.011(1)	
3	As	12	4.69(2)	0.011(1)	

Zastosowany model „klasteryzacji” atomów manganu w GaAs (zgodny z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi systemu $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wygrzewanego w temperaturze powyżej 500°C), oraz uwzględnianie kompleksów zawierających atomy Mn, omawiane w Rozdziale 5.3, prowadziły do niemożności kontynuacji analizy ilościowej, gdyż nie udało się opanować rosnącej ilości parametrów dopasowania dla niezbędnych w trakcie analizy ścieżek rozpraszania (w tym wielokrotnych). W związku z czym po zapoznaniu się z danymi literaturowymi, zdecydowano podjąć się innej możliwości, a mianowicie przeprowadzić analizę widm EXAFS za pomocą dynamiki molekularnej, wyniki której przedstawiono w dalszej części rozprawy. Analiza ta eliminuje proces „dopasowania” używając wyznaczonych z równania (2.6.1) parametrów, o czym będzie mowa w Rozdziale 2.7.

2.7. Od klasycznego podejścia do MD-EXAFS

W powyższych rozdziałach przedstawiono konwencjonalną procedurę analizy widm EXAFS. Wiadomo, że analiza ta działa niezawodnie przeważnie dla pierwszej strefy koordynacyjnej naokoło atomu absorbującego (przy założeniu, że strefa ta nie ma podstref), ponieważ obejmuje tylko wkład dystrybucji pary atomów, znany jako efekt pojedynczego rozproszenia (ang.: single scattering (SS)). Analiza dalszych stref koordynacyjnych jest również możliwa, ale tylko wtedy, gdy udział dystrybucji wielu atomów, znany jako efekt wielokrotnego rozpraszania (ang.: multiple scattering (MS)), nie jest istotny. Chociaż wymóg ten nie jest bezwzględnie spełniony, zaniedbanie uwzględnienia efektów MS może nadal być dobrym przybliżeniem w niektórych przypadkach [79]. Ogólnie, bardziej zaawansowana analiza widma EXAFS musi uwzględniać efekty wielokrotnego rozpraszania. Na dziś istnieje kilka kodów komputerowych pozwalających na przeprowadzenie takiej analizy [80] [81] [66], ale są one w stanie przeprowadzić symulacje tylko dla statycznej konfiguracji atomowej lub z uwzględnieniem termicznego ruchu atomowego poprzez proste przybliżenia analityczne, takie jak modele Einsteina lub Debye’a. Należy zwrócić uwagę, że zaburzenie termiczne

znacząco wpływa na widmo EXAFS, w efekcie odpowiadając za 20-80% zaniku całkowitej amplitudy. Dlatego precyzyjna analiza termicznego ruchu atomowego w widmach EXAFS ma kluczowe znaczenie dla końcowego wyniku (analizy), i niestety nadal pozostaje nierozwiązanym problemem.

Z powyższego można wywnioskować, że problem analizy widm EXAFS związany jest głównie z: (i) uwzględnieniem efektów wielokrotnych rozprośnień, które istotnie wpływają na analizę EXAFS powyżej pierwszej strefy koordynacyjnej w przestrzeni R ; (ii) uwzględnieniem termicznego oraz strukturalnego nieporządku, co jest kwestią nietrywialną w kontekście wielokrotnych rozprośnień. Oczywistym jest, że wraz ze wzrostem rozmiaru klastra niezbędnego do analizy systemu nieuporządkowanego, wykorzystanie konwencjonalnych podejść do analizy widm EXAFS z uwzględnieniem kumulantów wyższego rzędu (równanie 2.4.8a) przestaje być praktycznym ze względu na bardzo dużą ilość parametrów dopasowania. Biorąc pod uwagę niezależnie wszystkie wkłady, w tym dotyczące wielokrotnych rozprośnień, każda ścieżka rozpraszania opisywana jest przez co najmniej trzy parametry, tj. ilość atomów w strefie koordynacyjnej (N), długość wiązania (R) oraz czynnik Debye-Wallera (DW). W związku z tym, zwiększenie zakresu dopasowania ΔR prowadzi do wykładniczego wzrostu liczby ścieżek rozpraszania i konsekwentnie parametrów dopasowania. Jak wiadomo, maksimum parametrów dopasowania jest ograniczone przez liczbę niezależnych punktów eksperymentalnych w przestrzeni k , Δk , i określone jest wzorem Nyquist:

$$N_{exp} = \frac{2\Delta k \Delta R}{\pi}.$$

Obliczenia dla układu będącego podstawą tej pracy, w tym sumaryczne ilości ścieżek rozpraszania, ilości ścieżek rozpraszania uwzględniających symetrie kubiczną, oraz maksimum ilości parametrów dopasowania (N_{exp}) w funkcji promieni klastra R (naokoło absorbentu Mn), wykazują, że kryterium Nyquist nie jest spełnione dla klastra o promieniu $\sim 6 \text{ \AA}$ dla (Ga, Mn)As.

Następny problem tkwi w nieuporządkowaniu, które może być spowodowane nieporządkiem termicznym/strukturalnym, i jego wiarygodnym uwzględnieniu przy analizie EXAFS. Przykładowo wibracje termiczne atomów prowadzą do zaniku sygnału EXAFS dla wyższych wartości k . To, z kolei, prowadzi do modyfikacji geometrii ścieżek

rozpraszania, co bezpośrednio wpływa na amplitudę rozpraszania oraz fazę sygnału (co jest szczególnie istotne dla wielokrotnych rozproszeń).

Możliwym rozwiązaniem powyższego zagadnienia jest wykorzystanie dynamiki molekularnej (MD) lub symulacji Monte Carlo (MC) w połączeniu z obliczeniami *ab initio* EXAFS. Obie metody startują od wyboru modelu potencjału oddziaływania w celu uzyskania zestawu konfiguracji atomowych, który następnie wykorzystywany jest do obliczeń uśrednionego sygnału EXAFS z uwzględnieniem wymaganych warunków eksperymentalnych (w tej pracy temperatury). Zaletą metody MD-EXAFS jest jej zdolność do precyzyjnego uwzględnienia termicznego/statycznego nieporządku z jednoczesnym uwzględnieniem efektów wielokrotnego rozpraszania. Umożliwia to wykonywanie bezpośredniej symulacji całkowitego sygnału EXAFS oraz następnie jego porównania z eksperymentem.

3. Zastosowanie klasycznej dynamiki molekularnej do analizy widm EXAFS

W większości praktycznych przypadków efekty wielokrotnego rozpraszania dają silny wpływ na sygnał EXAFS powyżej pierwszej strefy koordynacyjnej. Kolejna ważna kwestia polega na uwzględnieniu zaburzeń statycznych i termicznych w materiale. Nawet w przypadku materiału krystalicznego, gdzie pozycje atomowe są ściśle określone, konwencjonalna analiza widma EXAFS uwzględniająca zaburzenia termiczne jest skomplikowana i niestety często niemożliwa. Wynika to z dużej ilości parametrów dopasowania wymaganych do opisanego skorelowanego ruchu atomów dla każdej ścieżki rozpraszania (szczegóły można znaleźć w [82]). W przypadku wysoce nieuporządkowanych materiałów, takich jak szkła lub płyny, problem staje się jeszcze bardziej skomplikowany. Do rozwiązania tych problemów zastosowana może być zaawansowana technika łącząca dynamikę molekularną z konwencjonalną analizą widm EXAFS, korzystając w fazie końcowej z obliczeń *ab initio* widm EXAFS (za pomocą programu FEFF), na których bazuje niniejsza praca.

3.1. Wprowadzenie do programu GULP

Dynamika molekularna jest metodą symulacji zależnego od czasu zachowania modelowego układu molekuł (atomów, cząsteczek). Atomy są traktowane jako punkty materialne posiadające ładunek i połączone ze sobą wiązaniami. Ewolucja w czasie układu wzajemnie oddziałujących atomów jest opisywana dzięki numerycznemu całkowaniu ich równań ruchu przy zastosowaniu periodycznych warunków brzegowych odpowiednich dla symetrii badanego układu. DM stosuje prawa mechaniki klasycznej - ruch każdego atomu w układzie jest opisywany klasycznym równaniem ruchu Newtona w postaci $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) = m \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2}$, gdzie i oznacza indeks atomu w układzie. Najważniejszymi elementami symulacji DM są: potencjał oddziaływania dla wyznaczenia sił działających w układzie cząstek oraz równanie ruchu zarządzające dynamiką molekuł/cząstek/atomów. Potencjał oddziaływania zdefiniowany jest przez pole sił mechaniki molekularnej, którego wzór obejmuje człony energii potencjalnej związanej ze zmianą długości wiązań chemicznych, zmianą kątów, zmianą kątów torsyjnych, a także ze zmianami w oddziaływaniach niewiązących takich jak oddziaływania elektrostatyczne oraz van der Waalsa. Do wzoru na pole siłowe mogą również wchodzić różne człony mieszane. Do typowych zastosowań symulacji DM zalicza się badania:

- właściwości transportowych, zjawiska dyfuzji w materiałach;

- transformacji fazowych, wyznaczenie parametrów uporządkowania;
- defektów strukturalnych, transformacje strukturalne oraz właściwości mechaniczne ciała stałego;
- właściwości cieczy.

Spośród wielu pakietów oprogramowania do DM w tej pracy zastosowano program GULP (ang.: General Utility Lattice Program). Ogólnie, podstawowy przebieg symulacji DM za pomocą programu GULP wygląda następująco: na początku, definiowane są położenia atomów (na podstawie rozważanej struktury krystalograficznej) oraz ich prędkości (w oparciu o rozkład Boltzmanna). Następnie wyznaczany jest potencjał oddziaływania pomiędzy atomami oraz rozwiązywane są równania ruchu dla wszystkich atomów w układzie w krótkich odstępach czasowych. Po każdym odstępie czasowym obliczane są docelowe parametry fizyczne, które wraz ze współrzędnymi atomów zapisywane są do pliku z trajektorią. Dalej następuje sprawdzenie czy symulacja osiągnęła zakładany czas. Jeżeli do tego nie doszło, program przechodzi do kolejnego kroku czasowego, w przeciwnym przypadku symulacja zostaje zakończona.

Na ogół program GULP jest użyteczny dla wielu różnych obliczeń powiązanych z właściwościami strukturalnymi. Przeważająca większość tych obliczeń zawiera procedurę optymalizacji pierwotnej struktury w celu uzyskania lokalnego minimum energetycznego – tak zwaną procedurę relaksacji struktury. Procedura relaksacji może odbywać się w warunkach stałego ciśnienia w strukturze lub w warunkach stałej objętości badanej struktury (w ramach tej pracy użyto drugiej opcji). Relaksacja o stałym ciśnieniu zwykle używana jest do wyjaśnienia zagadnień dotyczących parametru sieci krystalicznej oraz pozycji atomów w tej sieci dla modelowanego materiału (dla którego wymienione parametry nie zostały do tej pory zbadane). Natomiast, modelowanie defektów w materiale o znanej strukturze krystalicznej wymaga przeprowadzenia procedury relaksacji w kierunku osiągnięcia stanu równowagi przy stałej objętości, co zostało przeprowadzono dla systemu będącego przedmiotem tej pracy.

Do integracji równania ruchu Newtona został zastosowany integrator leapfrog Verlet, którego działanie polega na aktualizacji pozycji $\mathbf{r}(t)$ oraz prędkości $\mathbf{v}(t) = d\mathbf{r}/dt$ w przeplatanych punktach czasowych, rozłożonych w taki sposób, że przeskakują one jeden nad drugim (ang.: leapfrog):

$$\begin{cases} \mathbf{v}_{i+\frac{1}{2}} = \mathbf{v}_{i-\frac{1}{2}} + \frac{\mathbf{F}(t)}{m\Delta t}, \\ \mathbf{r}_{i+\frac{1}{2}} = \mathbf{r}_i + \mathbf{v}_{i+\frac{1}{2}}\Delta t, \\ \mathbf{v}_i = \frac{1}{2}(\mathbf{v}_{i-\frac{1}{2}} + \mathbf{v}_{i+\frac{1}{2}}), \end{cases} \quad (3.1.1)$$

Początkowa prędkość $\mathbf{v}(t=0)$ wybierana jest losowo w granicach rozkładu Maxwella-Boltzmana. Dla opisu oddziaływania atomów pomiędzy sobą użyty został potencjał Universal Force Field (UFF) [83] [84]. UFF bazuje na obliczeniach przeprowadzanych z użyciem parametrów, które zależą od rodzaju pierwiastka oraz wiązania atomów.

Proces obliczenia DM można podzielić na dwie główne fazy: dynamika równoważenia (ang.: equilibration dynamics) oraz dynamika produkowania (ang.: production dynamics). Podczas pierwszej fazy rozpatrywany system doprowadzany jest do stanu równowagi, natomiast w drugiej - odbywa się obliczenie konfiguracji struktury zrównoważonej (już doprowadzonej do stanu równowagi).

Czasowo-zależna dynamika badanego układu może być opisana poprzez szereg konfiguracji atomowych (ang.: snapshots, SSH) zbieranych w krótkim interwale czasowym. Ten tzw. „czas próbkowania” jest ściśle związany z najwyższą częstotliwością charakterystyczną dla badanego układu i zwykle znajduje się w przedziale femtosekundowym (w niniejszej pracy wynosi 0.5 fs). Ponieważ każdy SSH reprezentuje statyczną konfigurację atomów, pochodzący od nich sygnał EXAFS może być obliczony za pomocą uwzględnienia sygnału wszystkich ścieżek rozpraszania (uwzględniając te wielokrotne). Uśredniony po wszystkich konfiguracjach sygnał EXAFS reprezentuje nieuporządkowanie dynamiczne. Realizacja powyższego podejścia polegała na połączeniu DM i *ab initio* obliczeń EXAFS.

Ostatecznie, do symulacji DM badanych układów została stworzona nadkomórka (ang.: supercell) GaAs ($4\times 4\times 4$) o kubicznej strukturze krystalicznej blendy cynkowej (ZnS) o stałej sieciowej 5.65 Å. Domyślna struktura zawierała 512 atomów (256 Ga i 256 As). Do struktury wprowadzono różne defekty punktowe (Mn w podstawieniowej pozycji Ga, Mn w pozycjach międzywęzłowych (w otoczeniu czworo- oraz ośmiościennym), ich superpozycję, małe klastry (3-5 atomów), oraz wakanse Ga). Każdy rozpatrywany model miał doprowadzić strukturę do równowagi w przeciągu 20 ps z krokiem 0.2 fs. Tak długi czas został wybrany, aby upewnić się, że system rzeczywiście osiągnął stan równowagi. Zostało to również sprawdzone poprzez monitoring całkowitej energii systemu.

Procedura ta odbywała się w temperaturze 90 K, wybraną zgodnie z warunkami przeprowadzenia eksperymentu XAFS. Następnie, zbiór „momentalnych konfiguracji” atomowych był kumulowany w interwale 10 ps. W celu osiągnięcia dobrej statystyki do analizy wzięto 2500 konfiguracji dla każdego modelu.

3.2. Przygotowanie uśrednionych konfiguracji strukturalnych do symulacji widm EXAFS

Po wykonaniu procedury relaksacji oraz symulacji DM w wyniku działalności programu GULP powstaje plik o rozszerzeniu *.history, który mieści w sobie m.in. obliczane w trakcie symulacji pozycje atomów x , y , z oraz ich prędkości v_x , v_y , v_z zrzutowane na odpowiedni kierunek rozpatrywanej struktury. Poniżej przedstawiona jest część pliku *.history:

```

...
Ga          17    69.720000    0.000000
-2.0090E-02 2.8663E+00 2.8575E+00
-7.1091E-01 1.2065E+00 -1.1821E-01
Mn          18    54.940000    0.000000
 1.4432E+00 1.8351E+01 2.1181E+01
-6.1590E-01 9.9500E-01 2.6486E-01
As          19    74.920000    0.000000
 2.1035E+01 2.1008E+01 1.8487E+01
-7.7904E-02 -6.3835E-01 -9.1643E-02
As          20    74.920000    0.000000
 2.1330E+01 1.8272E+01 2.1155E+01
-1.9163E+00 1.9825E+00 1.5401E+00
As          21    74.920000    0.000000
 1.8460E+01 2.1243E+01 2.1141E+01
-9.2404E-01 1.2852E+00 -5.6360E-01
...

```

Pierwsza linijka zawiera informacje o rodzaju atomu, kolejnym numerze w strukturze, masie atomowej oraz ładunku. W linijkach drugiej oraz trzeciej zapisane są współrzędne x , y , z atomu i jego prędkości v_x , v_y , v_z odpowiednio. Na podstawie wybranych wejściowych parametrów (sampletime, timestep i inne) plik *.history mieści

w sobie 2500 „zdjęć migawkowych” (dalej snapshot) struktury krystalicznej dla wybranego modelu. W celu przyspieszenia wyodrębnienia informacji o pozycjach atomów i rozdzielenia na osobne struktury krystaliczne napisany został skrypt w języku Python 3.5. Skrypt ten wydobywał z każdego snapshot pozycje atomów, a następnie tworzył nowy plik, gdzie zapisywał wyodrębnioną informację. Każdy nowy plik był zapisywany w formacie feff.inp i służył jako plik wejściowy do teoretycznych obliczeń funkcji EXAFS z użyciem kodu FEFF8.4. W rozpatrywanym systemie każdy atom Mn działa jako centrum absorpcji, więc, ilości wygenerowanych plików wejściowych feff.inp do obliczeń FEFF od pojedynczego snapshot zależy od ogólnej ilości atomów Mn w rozpatrywanym modelu. To znaczy, że jeżeli model badanej struktury ma na przykład 3 atomy absorbujące, to z każdego snapshot zostaną wygenerowane 3 pliki feff.inp, a w każdym z nich centralnym atomem absorbującym będzie określony atom Mn. W tym przypadku ogólna ilość wygenerowanych plików feff.inp dla całego modelu wynosi $2500 \times 3 = 7500$.

Następnym krokiem, po przygotowaniu plików wejściowych feff.inp, jest obliczenie na ich podstawie teoretycznych widm EXAFS. Do obliczeń stosuje się kod FEFF. Każdy snapshot charakteryzowany jest przez jedno teoretyczne widmo EXAFS, które w przypadku dwóch i więcej atomów Mn obliczane jest jako średnie widmo od wszystkich absorbujących atomów dla odpowiedniego snapshot. Dla przypadku N manganów w modelu teoretycznym widmo snapshot z indeksem i można zapisać jako:

$$\langle \chi(k) \rangle_i^{\text{teor.}} = \frac{\sum_{j=1}^N \chi(k)_j}{N} \quad (3.2.1)$$

Na tym etapie kończy się przygotowanie wybranego modelu i obliczenie teoretycznych widm EXAFS na podstawie struktur przygotowanych przy użyciu dynamiki molekularnej.

Ostatnim krokiem w obliczeniach teoretycznych jest procedura połączenia wybranych modeli (w ilości „ M ” sztuk) z odpowiednimi współczynnikami wagowymi (w). Współczynniki te są znormalizowane do 1:

$$\sum_{i=1}^M w_i = 1 \quad (3.2.2)$$

Połączenie odbywa się w taki sposób, że każdy model przedstawiany jest jako średnie widmo ze wszystkich „ S ” snapshot modelu z indeksem j (w naszym przypadku $S = 2500$):

$$\langle \chi(k) \rangle_i^{\text{teorM}} = \frac{\sum_{j=1}^S \langle \chi(k) \rangle_j^{\text{teorS}}}{S} \quad (3.2.3)$$

Współczynniki wagowe powstałej mieszanki obliczane są w wyniku minimalizacji współczynnika R (różnicy między przewidywaniem teoretycznym a danymi eksperymentalnymi):

$$\langle \chi(k) \rangle^{\text{teor}} = \sum_{i=1}^M w_i \cdot \langle \chi(k) \rangle_i^{\text{teorM}} \quad (3.2.4)$$

a więc współczynnik w dobierany jest tak, aby współczynnik R był jak najmniejszy dla porównywanej mieszanki i danych eksperymentalnych.

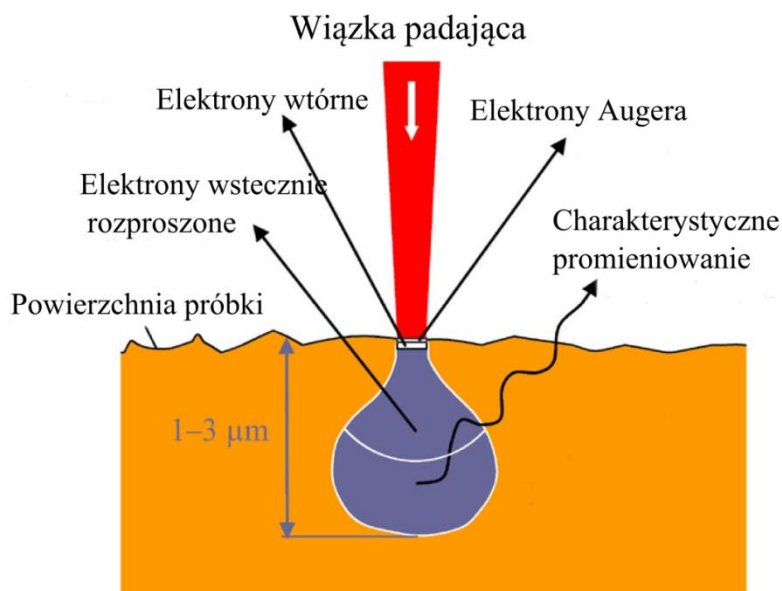
Żeby umożliwić przetwarzanie ilości danych generowanych w trakcie opisanej powyżej procedury, został napisany program w języku programowania Python 3.5. Program ten ma za zadanie kontrolowanie przepływu danych do kolejnego etapu obliczeń, przetwarzanie danych do docelowego formatu dla każdego etapu oraz przeprowadzenie obliczeń z użyciem przygotowanych danych.

4. Opis komplementarnych metod wykorzystywanych dla charakteryzacji badanego układu

4.1. Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDX)

Mikroanaliza rentgenowska (ang.: EDS – Energy dispersive spectrometry, lub EDX – Energy dispersive X-ray analysis) oparta jest na zdolności ciała stałego do emitowania promieni rentgenowskich (charakterystycznego promieniowania X) pod wpływem silnie zogniskowanej wiązki elektronów o energii 1-50 keV. W przypadku mikrosondy elektronicznej przeprowadzana jest analiza promieniowania charakterystycznego, co pozwala na określenie składu chemicznego w danym mikroobszarze próbki. Jest to możliwe, ponieważ długość fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pierwiastka o danej liczbie atomowej praktycznie nie zależy od stanu fizycznego i chemicznego składu badanego materiału. Określenie długości fali charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego pozwala, więc, ustalić rodzaj pierwiastków wchodzących w skład analizowanej próbki, natomiast pomiar natężenia tego promieniowania – ich stężenie w % wagowych lub atomowych. Generalnie, wiązka elektronów oddziałująca z próbką wywołuje różne efekty. Na przykład przy zderzeniu z atomami matrycy elektrony mogą być całkowicie absorbowane w wyniku czego tracą energię kinetyczną i mogą spowodować emisję promieniowania; mogą ulec odbiciu od badanej matrycy, lub przeniknąć/przejsć przez badany materiał

[85]. W zależności od składu chemicznego i grubości badanego materiału stosunek liczby elektronów odbitych, zaabsorbowanych i przechodzących może się zmieniać. Elektrony padające na próbkę oddziałują z elektronami atomów próbki i powodują m.in. emisję elektronów wtórnych, elektronów odbitych, elektronów Augera oraz promieniowania rentgenowskiego (Rysunek 4.1.1).

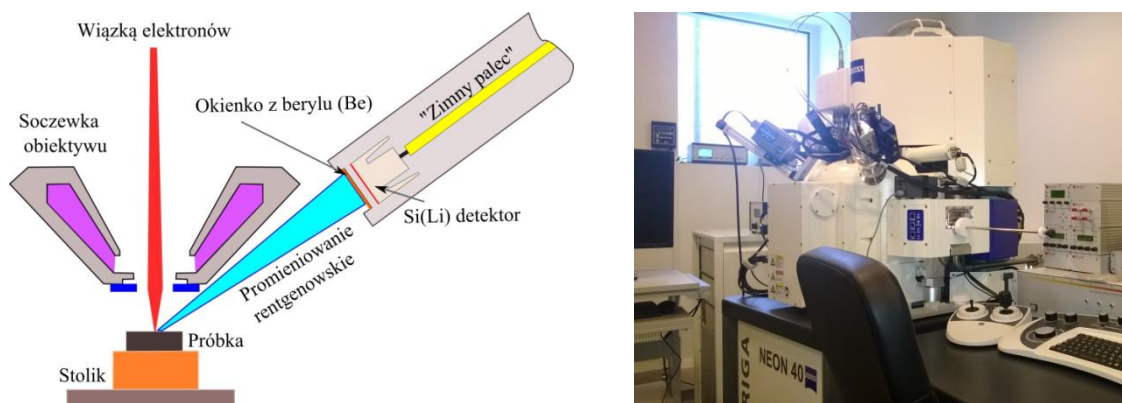


Rysunek 4.1.1. Oddziaływanie wiązki elektronów z powierzchnią próbki [85]. Kolorem fioletowym zaznaczono zasięg i przestrzenny rozkład emisji różnego rodzaju elektronów oraz promieni X w próbce.

Każdy z rodzajów promieniowania jest emitowany z różnej głębokości oraz objętości próbki. Warto podkreślić, że wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego wiązki padającej rośnie głębokość i średnica obszaru emisji, która jest co najmniej kilkakrotnie większa od średnicy wiązki. Dodatkowo na głębokość wnikania elektronów wpływa liczba atomowa składników próbki.

Badania EDX na warstwach $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ przeprowadzono w Instytucie Fizyki PAN wykorzystując układ eksperymentalny AURIGA NEON 40 FIB-SEM (rysunek 4.1.2). Na rysunku przedstawiono działanie powyższego układu eksperymentalnego. Wiązka elektronowa o energii 5–25 keV, oddziałując z atomami badanego materiału, generuje charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie, które rejestrowane jest za pomocą detektora półprzewodnikowego. Fotony promieniowania rentgenowskiego wywołują proces jonizacji atomów materiału w detektorze (tworząc pary elektron-dziura), w skutek czego wytwarzany jest ładunek elektryczny. Intensywność promieniowania charakterystycznego jest mierzona za pośrednictwem zliczania impulsów elektrycznych

generowanych w detektorze przez promieniowanie rentgenowskie o odpowiedniej energii.



Rysunek 4.1.2. a) schemat układu pomiarowego do badań EDX; b) zdjęcie układu AURIGA NEON 40 FIB-SEM użytego do pomiarów EDX badanych warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$.

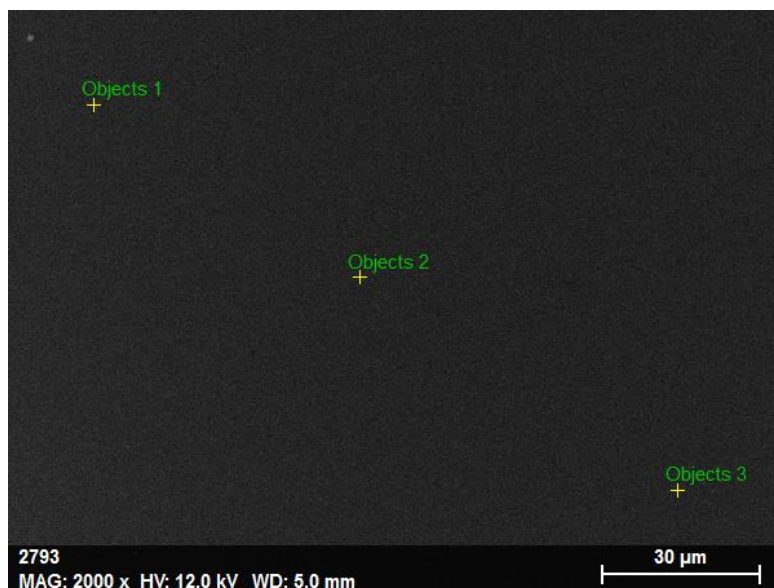
Jako źródło elektronów w tym urządzeniu wykorzystywany jest polowy emiter Schottky'ego (ang.: Schottky Field Emitter). Urządzenie pozwala generować wiązkę elektronową o energii od 0.1 do 15 keV. Próbka umieszczana jest na stoliku, który może się poruszać w trzech kierunkach ($x = 100$ mm, $y = 100$ mm, $z = 55$ mm), obracać się wokół osi z w zakresie 360 stopni i nachylać się w zakresie od -10 do 60 stopni w kierunku prostopadłym do wiązki. Ostatnia opcja nie była wykorzystywana w trakcie badań warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Do rejestracji otrzymanego promieniowania rentgenowskiego używany jest dryftowy detektor krzemowy XFlash (ang.: Silicon drift detector, SDD) o rozdzielczości energetycznej 123 eV (dla linii K_α Mn) [86].

Wykorzystane urządzenie pozwala na zbieranie widm EDX w następujących trybach pomiarowych:

- pomiar punktowy gdy sygnał zbierany jest w miejscu skupienia wiązki na powierzchni próbki;
- pomiar liniowy gdy seria punktowych pomiarów odbywa się wzdłuż wybranego kierunku na powierzchni próbki. Pomiar taki daje możliwość zbadania jednorodności rozkładu badanych pierwiastków wzdłuż wybranego kierunku.

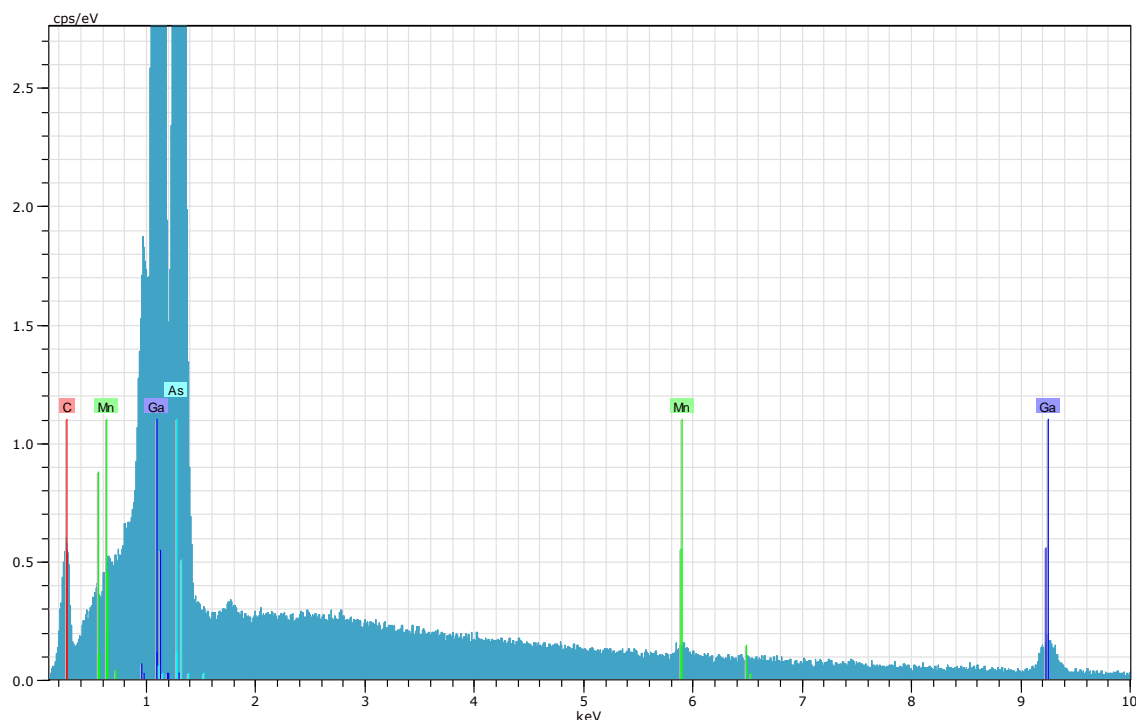
Do określenia składu warstw epitaksjalnych $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ użyto pomiaru punktowego. Na powierzchni próbki w kilku dowolnych obszarach o rozmiarze $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ wybierano kilkanaście punktów do zbierania sygnału (rysunek 4.1.3). Energia wiązki elektronowej była ograniczona do 12 keV, żeby głębokość wnikania

wiązki nie była większa od grubości badanej warstwy. Miało to zapobiec nakładaniu się sygnałów od podłoża GaAs na widma EDX.



Rysunek 4.1.3. Zdjęcie powierzchni próbki $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ otrzymane za pomocą układu AURIGA NEON 40 FIB-SEM. Krzyżykami zaznaczono punkty, w których zmierzone zostały widma EDX.

Rysunek 4.1.4 przedstawia typowe widmo EDX, otrzymane dla wybranego punktu na powierzchni badanej próbki $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Oszacowanie składu procentowego manganu w warstwach $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ odbyło się poprzez pomiar natężenia K-linii manganu, L-linii galu oraz arsenu. Na podstawie tych wyników określona została zawartość manganu na poziomie 2.3 ± 0.19 at.% dla próbek zbadanych na synchrotronie MAX-Lab (Szwecja), oraz na poziomie 2.43 ± 0.24 at.% dla próbek zmierzonych na synchrotronie ALBA (Hiszpania). Oszacowana wartość jest zbliżona do koncentracji Mn w poprzednim zbiorze próbek (badanych w MAX-Lab). Ponadto, porównanie zbioru danych sygnałów manganu mierzonych w różnych punktach powierzchni próbki wskazało na to, że zawartość Mn w każdym z tych punktów jest podobna, a rozbieżność otrzymanych wartości znajduje się w granicach błędu. Oznacza to, że rozkład manganu w warstwie jest jednorodny wzdłuż powierzchni analizowanej próbki.



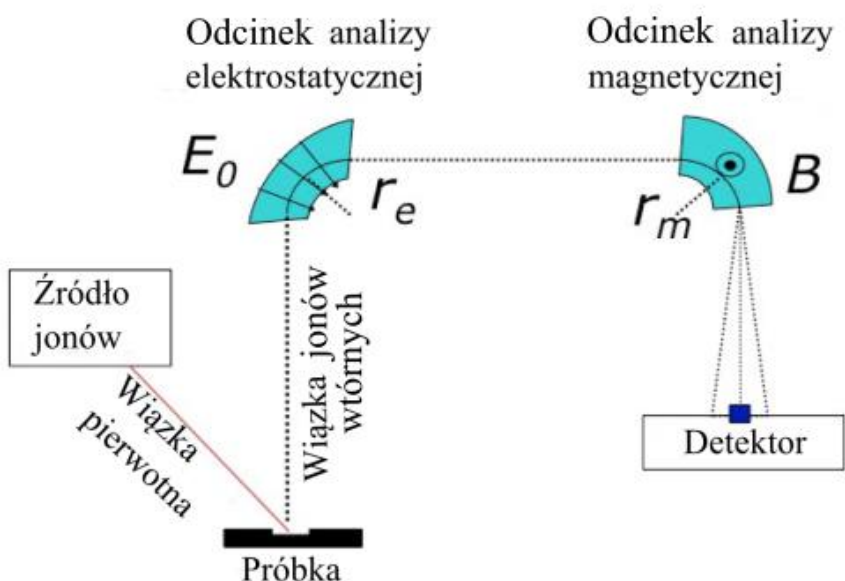
Rysunek. 4.1.4. Widmo EDX odpowiadające punktowi „2” (rysunek 4.1.3) na powierzchni próbki $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Wskaźnikami oznaczono sygnał odpowiadający pierwiastkom wchodzącym w skład próbki.

4.2. Spektrometria mas jonów wtórnych (SIMS)

Spektrometria mas jonów wtórnych (ang.: Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) jest destrukcyjną metodą badania polegającą na trawieniu powierzchni próbki wiązką jonów pierwotnych o energii od kilku do kilkudziesięciu keV. Następnie za pomocą analizy masowej zjonizowanej materii uzyskiwana jest informacja o składzie pierwiastkowym badanej próbki. Wraz ze strawieniem kolejnych warstw materiału otrzymywana jest informacja o zmianie kompozycji próbki w funkcji głębokości (tzw. profil wgłębny). Jest to bardzo czuła metoda umożliwiająca rejestrację pierwiastków od wodoru do uranu, pozwalająca na wykrywanie większości zanieczyszczeń i domieszek nawet o koncentracji na poziomie ppb [87]. Za pomocą SIMS można określać poziomy domieszek, oceniać stabilność warstw, wyznaczać parametry dyfuzji oraz opisywać inne zjawiska zachodzące podczas wytwarzania i obróbki materiałów.

Jak przedstawiono na rysunku 4.2.1 niezależnie od konstrukcji i przeznaczenia we wszystkich spektrometrach mas występują następujące elementy: (i) źródło jonów (jonizator) – urządzenie, w którym zachodzi jonizacja cząstek przy użyciu różnorodnych technik, z których część prowadzi do rozerwania wiązań chemicznych, w rezultacie czego dochodzi do ich podziału na mniejsze fragmenty. Inne techniki powodują tylko

naładowanie cząstek bez ich fragmentacji; (ii) analizator, w którym wcześniej powstałe jony ulegają separacji na podstawie stosunku ich masy do ładunku; (iii) detektor – urządzenie rejestrujące jony napływające z analizatora.



Rysunek. 4.2.1. Schemat urządzenia do przeprowadzenia pomiarów SIMS.

Działanie tradycyjnego spektrometru mas opiera się na odchyleniu strumienia jonów badanej substancji w polu magnetycznym bądź elektrycznym, w związku z czym analizowane cząstki muszą posiadać ładunek elektryczny. Wewnątrz urządzenia utrzymywana jest wysoka próżnia, dzięki czemu ruch jonów nie jest zakłócany przez zderzenia z cząsteczkami gazów i określony jest poprzez oddziaływanie cząstki z polem elektrycznym i magnetycznym.

W technice SIMS analizowana substancja jest bombardowana wybranymi jonami w celu trawienia jonowego powierzchni i powstawania wtórnych jonów z badanego materiału. Zjonizowane cząstki przemieszczają się do dalszych części spektrometru mas, gdzie formowana jest wiązka jonów. Wiązka ta jest kierowana do analizatora mas. Analizator mas separuje jony pod względem stosunku ich mas do ładunku. Następnie, jony kierowane są do detektora, który zamienia w sposób ilościowy sygnał w postaci prądu jonowego na sygnał elektryczny przesyłany do komputera w postaci widma stosunku masy do ładunku elektrycznego (nazywanego często widmem masowym) [88]. Do pomiaru stężenia Mn w warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$ użyty został spektrometr Cameca IMS 6F z pierwotną wiązką cezową (Cs^+). Stężenia Mn uzyskano na podstawie intensywności skupień $MnCs^+$, a oszacowana koncentracja manganu w badanych

próbekach przeliczona została z wydajności sygnału (at./cm^3) i wynosiła 2.51 at.% +/- 0.45. Wartość ta jest porównywalna do otrzymanej za pomocą EDX.

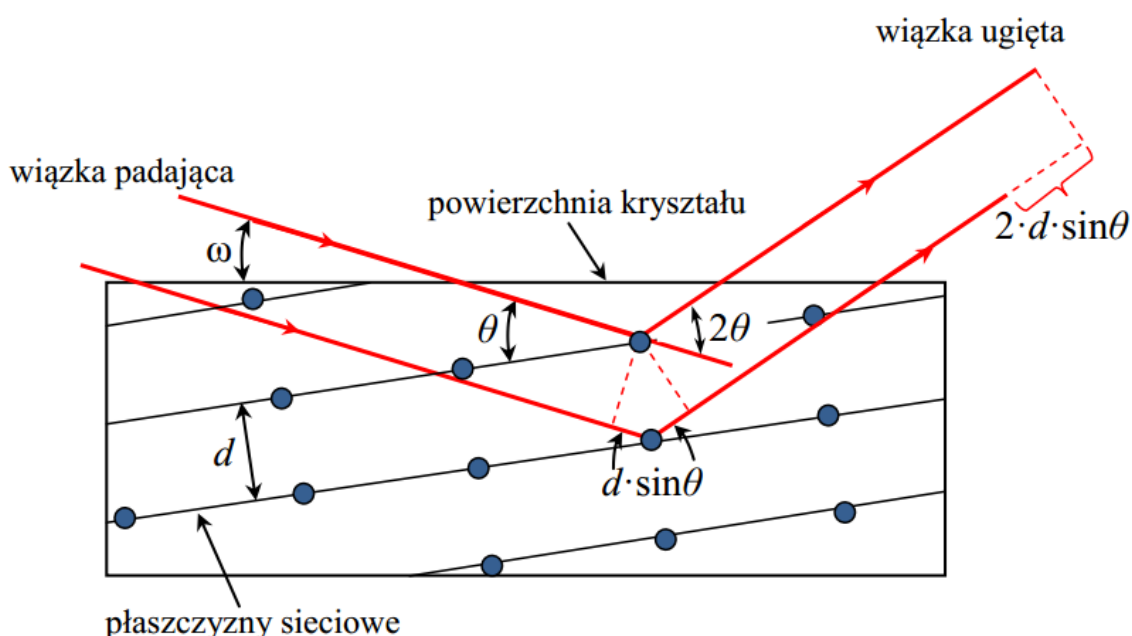
4.3. Wysokorozdzielcza dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Dyfrakcja rentgenowska (ang.: X-ray diffraction, XRD) jest nieniszczącą techniką pomiarową pozwalającą na badanie struktury krystalograficznej kryształów objętościowych, warstw epitaksjalnych oraz półprzewodnikowych układów warstwowych. Dyfrakcja jest zjawiskiem falowym polegającym na ugięciu fali elektromagnetycznej (w naszym przypadku promieni rentgenowskich; do pomiarów struktury materiałów półprzewodnikowych zwykle wykorzystuje się długości fali $\sim 0.5\text{--}2.5 \text{ \AA}$) na przeszkodzie (płaszczyznach atomów w ciele stałym). Metoda ta wykorzystywana jest do badań struktury krystalograficznej badanego układu i pozwala uzyskać między innymi informacje o parametrach sieciowych materiału oraz dezorientacji płaszczyzn sieciowych w stosunku do powierzchni fizycznej próbki [89]. Technika XRD o wysokiej rozdzielczości (ang.: high-resolution XRD, HRXRD) wykorzystywana jest do określenia wytypowanych charakterystyk strukturalnych ciała stałego, czyli w rzeczywistości nie jest używana do określenia samej struktury krystalicznej, ale pozwala określić odchylenie wybranych parametrów struktury krystalicznej badanego materiału od idealnych, spowodowanych, m.in. defektami, mozaikowością lub obecnością naprężeń w badanej warstwie.

Prawo Bragga jest podstawowym warunkiem, który musi być zachowany aby mogło wystąpić zjawisko dyfrakcji fal rentgenowskich na strukturze krystalicznej materiału (rysunek 4.3.1). Prawo to zakłada, że promienie rentgenowskie odbite od równoległych płaszczyzn atomowych o odległościach międzypłaszczyznowych d będą interferować konstruktywnie, jeżeli różnica ich dróg optycznych będzie równa całkowitej liczbie n długości fali promieniowania λ . Inaczej mówiąc warunkiem występowania maksimum natężenia wiązki odbitej jest spełnienie zależności $2d\sin\theta = n\lambda$, gdzie n to rząd refleksu, może on przyjmować dowolne wartości całkowite i równy jest całkowitej liczbie długości fal mieszczących się w różnicy dróg między promieniami rozproszonymi na przyległych płaszczyznach [90].

Na rysunku 4.3.1 schematycznie przedstawiono warunek Bragga dla kryształu oraz geometrię pomiaru dyfrakcyjnego. Monochromatyczna wiązka promieni rentgenowskich pada na powierzchnię badanej próbki pod kątem ω , zaś na płaszczyzny

sieciowe pod kątem θ . Ponieważ powierzchnia kryształu i wybrane płaszczyzny sieciowe nie muszą być do siebie równoległe to zazwyczaj $\omega \neq \theta$. Gdy powierzchnia próbki jest w przybliżeniu równoległa do badanych płaszczyzn sieciowych, tzn. gdy $\omega \cong \theta$, mówimy o pomiarach refleksu symetrycznego. W przeciwnym przypadku mówimy o pomiarach refleksu asymetrycznego ($\omega \neq \theta$). Płaszczyzna, jaką tworzy padająca wiązka promieni rentgenowskich wraz z wiązką ugiętą na kryształ, nazywana jest płaszczyzną dyfrakcji [91]. Jedną ze stosowanych geometrii pomiarowych w wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej (użytej również w niniejszej pracy) jest geometria umożliwiaющая zmierzenie profili θ - 2θ , tzw. profili zwierciadlanych rozpraszania promieni rentgenowskich. W tym przypadku uzyskiwana jest informacja o strukturze w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki (rysunek 5.2.2, Rozdział 5.2).



Rysunek 4.3.1. Schematyczna reprezentacja warunku Bragga dla kryształu oraz geometria pomiaru dyfrakcyjnego. Kąt ω to kąt padania monochromatycznej wiązki rentgenowskiej na powierzchnię kryształu, zaś 2θ jest kątem pomiędzy wiązką padającą a ugiętą; d jest odległością międzypłaszczyznową badanej rodziny płaszczyzn [91].

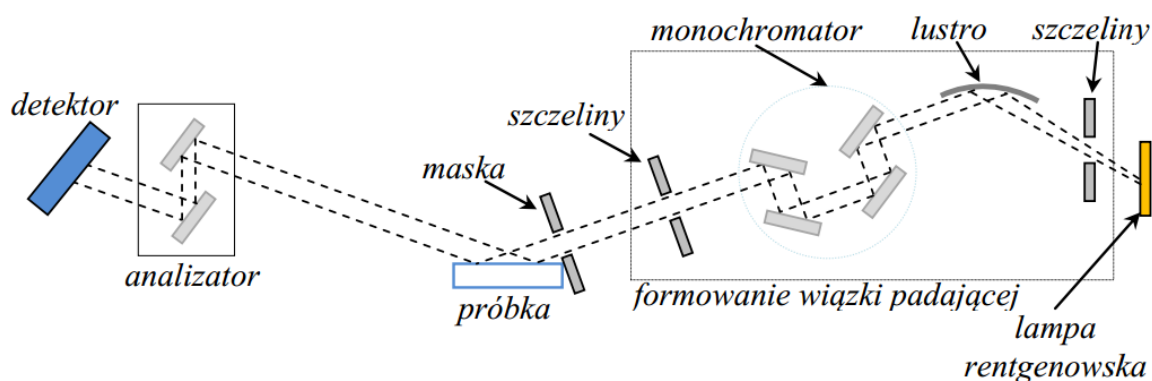
Na rysunku 4.3.2 przedstawiono schemat układu optycznego w dyfraktometrze Phillips X'Pert MRD (wykorzystywanym w prezentowanej pracy do pomiarów badanych warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$). Podstawowymi elementami dyfraktometru są:

- lampa rentgenowska (na potrzeby tej pracy wykorzystana została linia $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ o długości fali $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$);

- układ formujący wiązkę padającą;
- stolik, na którym umieszczana jest badana próbka;
- analizator;
- detektor.

Rozmiar wiązki otrzymywany z lampy rentgenowskiej ograniczony jest szczeliną wejściową. Zainstalowane dalej zwierciadło paraboliczne powoduje zwiększenie natężenia oraz formuje równoległą wiązkę promieniowania. Do monochromatyzacji wiązki padającej używany jest monochromator Bartelsa, złożony z układu kryształów germanowych ciętych asymetrycznie tak, aby nastąpiło czterokrotne odbicie wiązki od płaszczyzn (440). Tak uformowana wiązka ma duże natężenie (kilkakrotnie większe w porównaniu do układu bez zwierciadła), jest monochromatyczna, szerokość połówkowa $\Delta\lambda$ wynosi 1.54×10^{-4} Å, ma niską rozbieżność kątową (jest ona rzędu 18") w płaszczyźnie dyfrakcji i około 1° w kierunku pionowym [91].

W układzie pomiarowym formowanie wiązki promieni rentgenowskich w kierunku pionowym i poziomym można osiągnąć za pomocą szczelin regulowanych w zakresie od 0 do 10 mm, umieszczanych tuż za monochromatorem. Ponieważ możliwość dobrego kontrolowania rozbieżności wiązki mamy tylko w płaszczyźnie dyfrakcji, w eksperymentach wymagających zawężenia/kolimacji wiązki padającej w obydwu kierunkach stosowano dodatkową maskę (umieszczaną tuż przed próbką) ograniczającą pionowy rozmiar wiązki padającej.

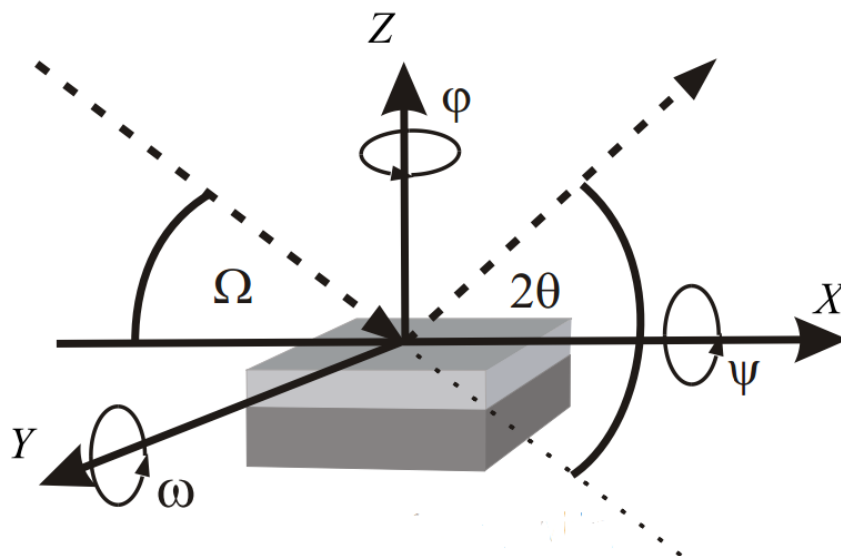


Rysunek. 4.3.2. Schemat układu optycznego w dyfraktometrze X'Pert MRD.

Odpowiednio uformowana wiązka rentgenowska oświetla badaną próbkę zamocowaną na stoliku pomiarowym, który można obracać w trzech kierunkach (kątach Eulera: ω , φ oraz ψ) (rysunek 4.3.3):

ω°	$2\theta^\circ$	ϕ°	ψ°
-20 ÷ 120	-40 ÷ 170	±360	-90 ÷ 90

W opisywanym dyfraktometrze promienie rentgenowskie, ugięte na próbce, mogą być rejestrowane na dwa sposoby. Wiązka z próbki może trafiać bezpośrednio do liniowego licznika proporcjonalnego albo do analizatora umieszczonego przed licznikiem. Analizator spełnia rolę bardzo wąskich szczelin, pomagając rozróżnić piki dyfrakcyjne o bardzo podobnych kątach dyfrakcji (2θ), co znacząco poprawia dokładność pomiarów. Sam analizator złożony jest z układu dwóch kryształów germanowych ciętych asymetrycznie, wyjustowanych na refleks 220. Rozbieżność kątowa wiązki po przejściu przez taki układ wynosi 12”.



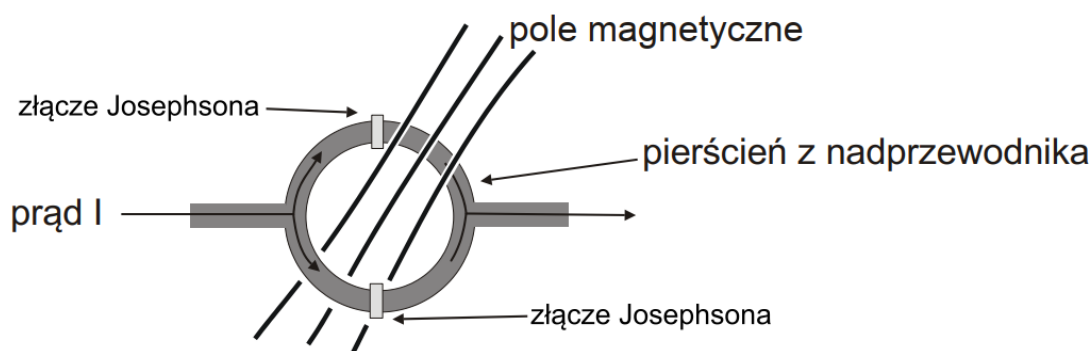
Rysunek. 4.3.3. Schematyczne przedstawienie możliwych obrotów oraz przesuwów próbki w dyfraktometrze X'Pert MRD.

4.4. Nadprzewodnikowe urządzenie interferencyjne (SQUID)

Nadprzewodnikowe urządzenie interferencyjne (ang.: Superconducting QUantum Interference Device, SQUID) jest najbardziej czułym na świecie detektorem strumienia magnetycznego. Jest często określany jako kriogeniczny lub nadprzewodzący magnetometr, a w rzeczywistości pomiar niezwykle małych pól magnetycznych jest jednym z jego najważniejszych zastosowań. Jednak, zakres użyteczności SQUID wykracza daleko poza proste pomiary pola magnetycznego. Prawie każdy elektryczny lub magnetyczny sygnał o niskiej częstotliwości, który można przekształcić w odpowiedni

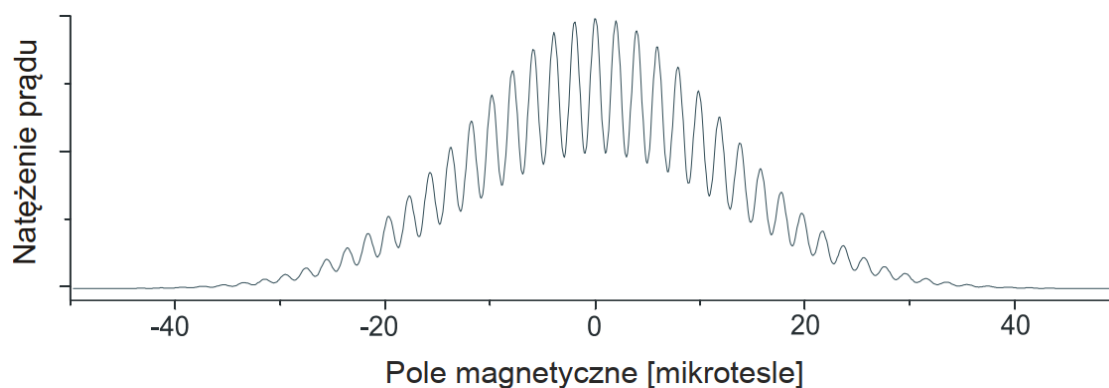
sygnał od strumienia magnetycznego, zostanie wykryty przez SQUID ze względu na wysoki poziom czułości w odróżnieniu od jakiegokolwiek innego instrumentu. Zastosowania systemów SQUID sięgają od badań właściwości magnetycznych materiałów do poszukiwania źródeł energii geotermalnej, od badań paleomagnetycznych po badania biomagnetyczne i od pomiaru temperatur millikelwinowych po wykrywanie i charakterystykę podpowierzchniowych struktur magnetycznych na lądzie i na morzu.

Rysunek 4.4.1 prezentuje schemat spektrometru SQUID. Skonstruowany jest on w postaci pierścieni z czystego niobu (powierzchnia pętli $\sim 0.1 \text{ mm}^2$), nadprzewodnika przerywanego przez jedno lub więcej złącz Josephsona (warstwa izolatora pomiędzy dwiema warstwami nadprzewodzącymi). Złącza są produkowane z tlenku niobu i mają grubość około 1 nm.

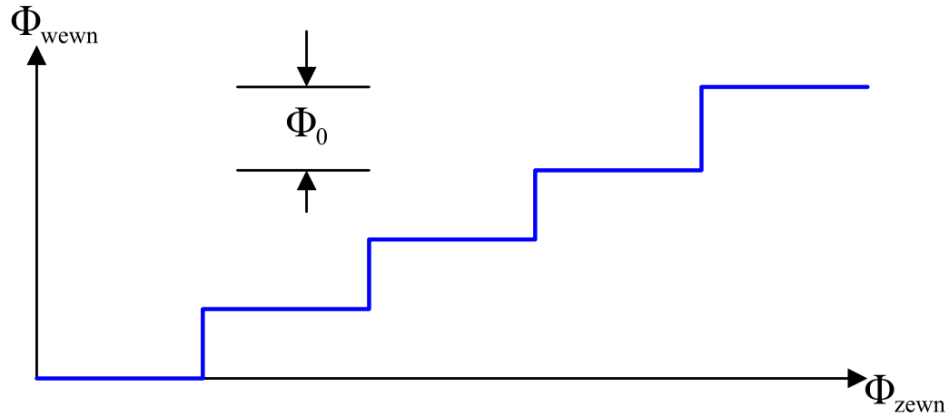


Rysunek 4.4.1. Nadprzewodzący pierścień z dwoma złączami Josephsona [92].

Działanie urządzenia SQUID bazuje na zjawisku interferencji, zachodzącej pomiędzy funkcjami falowymi w dwóch połówkach nadprzewodzącego pierścienia. Faza fali w układzie jest związana z polem przechodzącym przez pętle pola magnetycznego.



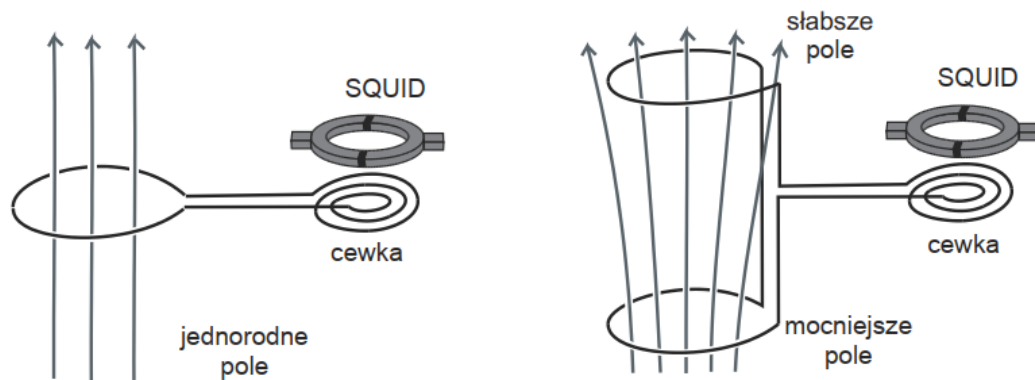
Rysunek 4.4.2. Zależność natężenia prądu I od przechodzącego przez SQUID pola magnetycznego [92].



Rysunek 4.4.3. Kwantyzacja strumienia przechodzącego przez pętlę SQUID.

Kształt zależności prądu I , który płynie przez SQUID przy stałym przyłożonym napięciu, od pola magnetycznego przedstawia rysunek 4.4.2. Dopóki prąd utrzymuje się w nadprzewodniku, strumień magnetyczny pozostaje „uwięziony”. Ten uwięziony strumień magnetyczny w pierścieniu nie może się zmieniać w sposób ciągły. Można jedynie rejestrować dyskretne poziomy strumienia magnetycznego (rysunek 4.4.3). Innymi słowy, strumień magnetyczny jest skwantowany [93] i istnieje tylko w wielokrotnościach strumienia kwantowego $\Phi_0 = h/2e = 2,0678 \cdot 10^{-15} \text{ T} \cdot \text{m}^2$ [92]. Jeżeli strumień pola magnetycznego Φ przechodzącego przez pętlę jest całkowitą wielokrotnością kwantu strumienia Φ_0 , to natężenie prądu jest maksymalne, w przypadku niecałkowitej wielokrotności $(n + 1/2)$ – natężenie I wykazuje minimum. Na skutek takiego zachowania natężenia prądu pojawiają się oscylacje prądu w funkcji zewnętrznego pola (4.4.2). Kształt obwiedni krzyżowej powiązany jest ze skończonymi rozmiarami łączy Josephsona.

Czujniki pola magnetycznego urządzenia SQUID konstruowane są na podstawie opisanego wyżej efektu. Czułość takich czujników sięga kilku femtotesli (10^{-17} tesli) [94]. W praktyce pomiar pola magnetycznego nie odbywa się bezpośrednio przez pętlę urządzenia, lecz z użyciem dodatkowego pierścienia nadprzewodzącego. Dodatkowy pierścień może być użyty do pomiaru w dwóch trybach: do pomiaru pola magnetycznego lub pomiaru przestrzennej zmiany pola (tryb gradiometra) (rysunek 4.4.4).



Rysunek 4.4.7. Pętla czujnika pola magnetycznego (po lewej) i pętla czujnika gradientu pola magnetycznego (po prawej) [92].

Zmienne pole magnetyczne powoduje pojawienie się w obwodzie nadprzewodzącym niezanikającego prądu, który indukuje pole w cewce. Pole, wytworzone przez przepływający prąd, jest mierzone przez SQUID. Układ SQUID pozwala na pomiar słabych i zmieniających się sygnałów na tle dużego stałego pola.

Pomiary właściwości magnetycznych warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, badanych w tej pracy, wykonano przy użyciu nadprzewodzącego magnetometru kwantowego Quantum Design MPMS 7T wyposażonego w opcję niskich pól. Pomiar odbywał się według wytycznych dokładnej magnetometrii cienkich warstw na podłożu [95]. Dla mocowania próbek w magnetometrze użyto silikonowych pasków o długości 20 cm. Z założenia oś rejestracji sygnału była ustawiona zgodnie z kierunkiem pola magnetycznego H (pionowo), rejestrując pionową składową wektora namagnesowania. Szczególną uwagę poświęcono ekranowaniu próbki od zewnętrznych pól magnetycznych oraz utrzymywaniu pól remanentnych, generowanych przez magnes, na najniższym możliwym poziomie.

4.5. Spektroskopia wstecznego rozpraszania Rutherforda (RBS) oraz emisja promieniowania X wzbudzanego przez cząstki (PIXE) z wykorzystaniem zjawiska kanałowania

RBS (ang.: Rutherford Backscattering Spectrometry) jest metodą mikroanalizy jądrowej polegającej na bombardowaniu powierzchni badanej próbki wiązką jonów (najczęściej jonów He^+) o energii 0.1-3.0 MeV w celu analizy powierzchni i obszaru przypowierzchniowego do głębokości kilku μm . Podstawowymi elementami układu badawczego w metodzie RBS są (rysunek 4.5.1): źródło skolimowanej wiązki lekkich jonów (zazwyczaj $^4\text{He}^+$), detektor jonów rozproszonych wstecz pod ustalonym kątem oraz goniometr pozwalający na manipulowanie położeniem próbek, które umieszcza się zazwyczaj w komorze próżniowej. Na drodze jonów stosuje się separator mas, a często

także dodatkowy magnes odchylający wiązkę o kilka stopni w celu wyeliminowania z niej potencjalnych cząstek nienaładowanych.

Naładowane cząstki lub jony o energii początkowej E_0 tracą ją wnikając w głąb próbki. W sytuacji gdy ich energia nie jest duża, oddziaływanie z atomami próbki ogranicza się do nieelastycznego rozpraszania na elektronach oraz rozpraszania elastycznego na jądrach atomowych. Stosunek energii jonu po zderzeniu z atomem próbki E_i do energii początkowej E_0 jest nazywany współczynnikiem kinematycznym. Przyjmuje on wartości dodatnie <1 i można go wyznaczyć z zasad zachowania energii i pędu dla dowolnych oddziałujących jonów [96]:

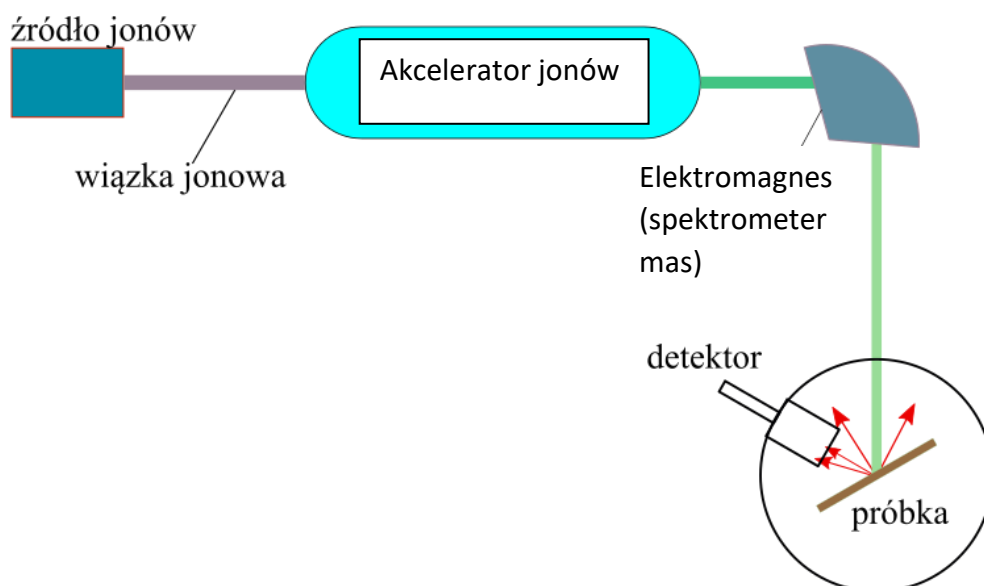
$$E_i = kE_0, \quad k = \left(\frac{m_1 \cos\theta \pm \sqrt{m_2^2 - m_1^2(\sin\theta)^2}}{m_1 + m_2} \right)^2$$

gdzie $m_{1,2}$ oznaczają odpowiednio masę jonu i atomu tarczy, a θ - kąt rozproszenia w stosunku do pierwotnego kierunku. Znak „ \pm ” przyjmuje wartość „+” dla $m_1 < m_2$, oraz wartość „-” w odwrotnym przypadku.

Prawdopodobieństwo rozproszenia cząstki pod kątem θ (różniczkowy przekrój czynny) opisuje wzór Rutherforda:

$$d\sigma = \left(\frac{Zze^2}{E_i'} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\theta}{2}} d\Omega,$$

gdzie Z oznacza ładunek jąder rozpraszających wiązkę cząstek o ładunku z , a $d\Omega$ jednostkowy kąt bryłowy. Widać, że przekrój czynny zależy od energii bombardujących cząstek E_0 (E_i) i rodzajów rozpraszających atomów (Z) dla danej tarczy przy ustalonych θ i z . Pozwala to identyfikować rodzaj i rozkład rozpraszających atomów w danej próbce, ponieważ energia cząstek E_i zmienia się wraz z głębokością i kierunkiem (w monokryształach) bombardowania próbki.



Rysunek 4.5.1. Schemat urządzenia do prowadzenia pomiarów RBS/PIXE.

Badania RBS można przeprowadzać z wykorzystaniem zjawiska kanałowania jonów w sieci krystalicznej (ang.: RBS/Channeling, RBS/c). Ze zjawiskiem kanałowania mamy do czynienia, gdy wiązka naładowanych cząstek (lub jonów) pada na monokryształ w kierunku pustych tuneli (między płaszczyznami) utworzonych/otoczonych przez atomy struktury krystalicznej. Cząstka może wówczas przebyć długą drogę w kryształ doznając jedynie niewielkich odchyżeń od pierwotnego kierunku w zderzeniach poślizgowych z atomami kryształu. Gdy cząstka pada niemal równoległe do płaszczyzny krystalograficznej, jej ruch może trwać na dość długiej drodze dzięki niewielkim oscylacjom. Kąt krytyczny [97]:

$$\psi \approx \left(\frac{2Zze^2}{dE_0} \right)^{1/2}$$

decyduje o losach jonu. W tym wzorze d oznacza odległość pomiędzy atomami (szerokość kanału). Przekroczenie tej odległości powoduje wypadnięcie jonu z kanału.

Zarejestrowane widma w reżimie kanałowania noszą nazwę „aligned” i charakteryzują się istotnym spadkiem (nawet o 95-99% w stosunku do widma „random”) liczby jonów rozproszonych wstecz. Przykładem mogą służyć widma przedstawione na rysunku 5.4.1. Z perspektywy wiązki, atomy badanej próbki są niejako schowane w cieniu atomów powierzchniowych, co wymusza ruch większości jonów He w kanałach utworzonych pomiędzy rzędami atomowymi. Dla widma „aligned” charakterystyczny jest

natomiast tzw. pik powierzchniowy, powstały w wyniku rozproszeń wiązki właśnie na atomach powierzchniowych. Detale można zobaczyć w pracy [98].

W analizie składu oraz struktury krystalicznej cienkich warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ będących podstawą tej pracy wykorzystana została również metoda PIXE/c (ang.: Particle Induced X Ray Emission Spectroscopy) z emisją promieniowania rentgenowskiego wzbudzonego cząstkami izotopu helu $^4\text{He}^+$ w reżimie kanałowania. Metoda PIXE polega na bombardowaniu próbki protonami o energiach rzędu 2-3 MeV, padające cząstki powodują wzbudzenia atomów w próbce. Pomiar polega na badaniu widma charakterystycznego emitowanego przez wzbudzone atomy przy powrocie do stanu podstawowego. Promieniowanie emitowane z powłok K i L odpowiada długościom fali w zakresie rentgenowskim. Metoda ta pozwala na badanie śladowych ilości pierwiastków w próbkach mających małą masę. Czułość tej metody silnie zależy od liczby porządkowej Z wykrywanych pierwiastków. Metoda ta pozwala badać materiały o $Z \geq 12$ ale najbardziej czuła jest dla pierwiastków z zakresu $20 \leq Z \leq 35$.

Pomiary RBS/PIXE/c przeprowadzono w Instytucie Fizyki Wiązki Jonowej w Helmholtz Zentrum (Dresden, Niemcy) używając wiązki jonów $^4\text{H}^+$ o energii 1.7 MeV. Sygnał RBS rejestrowano pod kątem rozpraszania 70° za pomocą detektora PIPS (Si) (o rozdzielczości ~ 16 keV; kąt bryłowy wynosił 3.5 msr.). Do pomiarów PIXE użyto detektora SDD (Ketek drift detector) o zdolności rozdzielczej rzędu 140 eV [99].

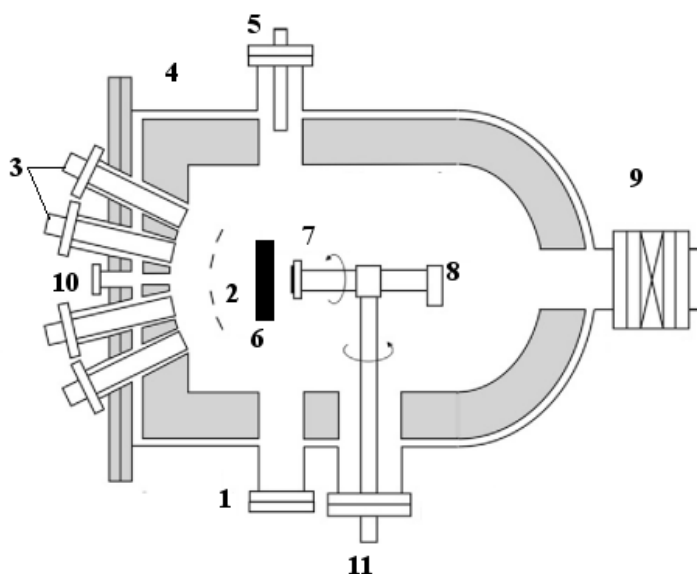
5. Warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$: przygotowanie, wyniki, oraz interpretacja

5.1. Wytwarzanie warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ oraz procedura usuwania podłoża

Badane warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hodowane były za pomocą epitaksji z wiązek molekularnych (ang.: MBE) na podłożach GaAs z orientacją (001) [100]. W procesie MBE warstwy krystalizowane były z wiązek molekularnych bądź atomowych, nanoszonych w warunkach ultra wysokiej próżni (ciśnienie w komorze technologicznej $p < 10^{-7}$ Pa) na podgrzane do odpowiedniej temperatury podłoże. Wiązki te wytwarzane są w komórkach efuzyjnych poprzez grzanie materiałów źródłowych (rysunek 5.1.1). Krystalizacja warstwy epitaksjalnej następuje w wyniku reakcji chemicznych zachodzących między cząstkami lub atomami pochodzącymi z wiązek padających, a atomami tworzącymi powierzchnię podłoża. Zarówno skład chemiczny jak i poziom domieszkowania zależą zatem głównie od ilości poszczególnych składników docierających do podłoża, które regulowane są poprzez temperaturę komórek efuzyjnych.

Dodatkowo, dzięki umieszczeniu przesłon mechanicznych za komórkami efuzyjnymi możliwa jest precyzyjna kontrola momentu rozpoczęcia i zakończenia osadzania konkretnego reagenta. W konsekwencji, zarówno zmiany składu chemicznego jak i koncentracji domieszek mogą być określone z niemal atomową rozdzielczością.

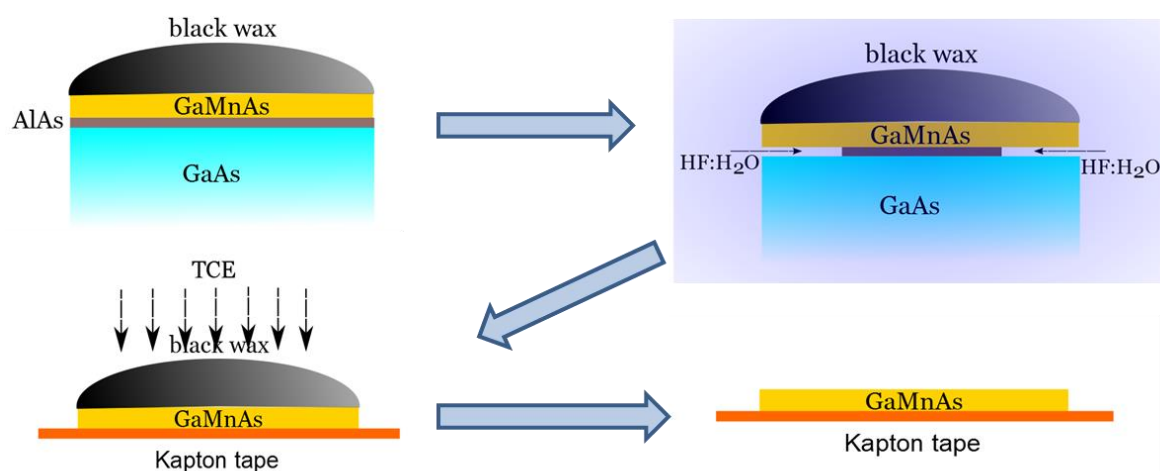
Prowadzenie procesu MBE w warunkach ultra wysokiej próżni ma bardzo istotną zaletę. Pozwala mianowicie na zastosowanie *in situ* (tzn. podczas i po procesie wzrostu w warunkach wysokiej próżni) technik kontrolno-pomiarowych, takich jak odbiciowa dyfrakcja elektronów wysokoenergetycznych (ang.: reflection high energy electron diffraction (RHEED)), spektroskopia elektronowa Augera, elipsometria, czyli różnicowa spektroskopia odbiciowa. Na potrzeby niniejszej pracy procesy wzrostu metodą MBE monitorowane były przy pomocy dyfraktometru RHEED, zainstalowanego w komorze wzrostu. Kontrola RHEED pozwala (oprócz śledzenia obrazu dyfrakcyjnego, który odpowiada różnym modom wzrostu) na wyznaczenie czasu potrzebnego na wyhodowanie jednej monowarstwy (ang: monolayer, ML).



Rysunek. 5.1.1. Schemat komory wzrostu w układzie MBE [23]: 1 – ekran fluorescencyjny dyfraktometru, 2 – przesłona efuzyjne komórki do odparowania, 3 - efuzyjne komórki z pierwiastkami, 4 – monitory z chłodzeniem azotowym, 5 – działko elektronowe dyfraktometru, 6 – główna przesłona, 7 – obracający się uchwyt podłoża, 8 – wskaźnik jonizacyjny, 9 – słuzowy zawór z próżniową służą dla zmiany próbek, 10 – wziernik, 11 – oś silnika do obracania podłoża i zasilanie podgrzewające podłoże.

Wzrost badanych warstw epitaksjalnych odbywał się w tzw. trybie niskotemperaturowej epitaksji MBE (ang.: Low-Temperature MBE (LT-MBE)) [23]. Temperatura podłoża (monokrystaliczny GaAs(001)) w trakcie osadzania warstwy wynosiła 230°C. Grubość warstwy $Ga_{1-x}Mn_xAs$ pierwszego badanego szeregu próbek

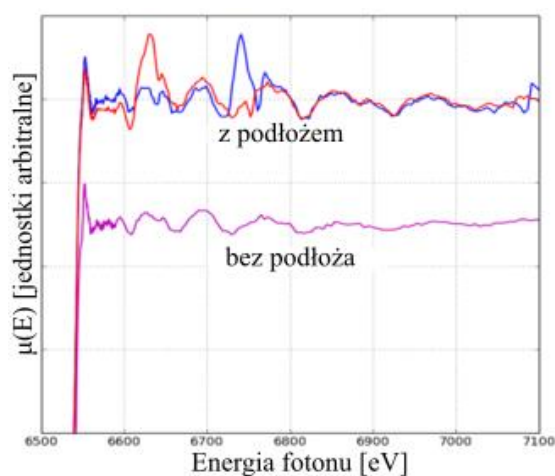
wynosiła około 0.7 μm . Zawartość Mn w warstwie oszacowana została na podstawie badań EDX (Rozdział 4.1) i wynosiła $\sim 2.45\%$ atomowych. Wstępne badania XAFS linii K Mn na synchrotronie MAX-Lab (Szwecja) wskazały na konieczność separacji badanej warstwy od podłoża. Problem polegał na tym, że pomiar współczynnika absorpcji promieni X, $\mu(E)$, badanego atomu w matrycy monokrystalicznej zakłócony był rozpraszaniem Bragga od podłoża. W trakcie oddziaływania wiązki o długości fali λ padającej pod kątem θ na wybrany zbiór płaszczyzn krystalograficznych próbki, spełniających warunki Braggowskie, $n\lambda = 2d\sin\theta$, zachodzą procesy zarówno absorpcji fotoelektrycznej jak i koherentnego rozpraszania. W końcowym efekcie na zmierzone widmo XAFS nakładają się niepożądane piki, tzw. dyfrakcyjne.



Rysunek 5.1.2. Schematyczna prezentacja procedury „lift-off”.

W zależności od geometrii układu pomiarowego na stacji eksperymentalnej (kąt wiązki padającej w stosunku do powierzchni próbki; kąt pomiędzy detektorem fluorescencyjnym a powierzchnią próbki; czas odpowiedzi detektora (czas martwy)) omawiany efekt może być nieznacznie zredukowany, ale nie ma możliwości jego całkowitego wyeliminowania. Analiza takich danych XAFS obarczona jest bardzo dużym błędem, więc, nie jest zalecana. W związku z powyższym, opracowana została inna metoda przygotowania próbek do pomiarów XAFS, polegająca na, jak wspomniano wcześniej, zdjęciu warstwy badanej $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ z masywnego podłoża GaAs. W tym celu opracowana została metoda trawienia chemicznego, tzw. metoda „lift-off” [101], [102]. Zatem wyhodowano nowy zestaw próbek, gdzie pomiędzy warstwą $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ a podłożem GaAs została wprowadzona warstwa buforowa AlAs. Niestety, warstwa ta niekorzystnie wpłynęła na badaną warstwę, gdyż pomiary dyfrakcyjne wykazały

nieoczekiwane zachowanie refleksu charakteryzującego warstwę $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ w funkcji temperatury wygrzewania. Jak wiadomo, pik dyfrakcyjny odpowiadający naprężeniom warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (rysunek 5.2.2) wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania (bliżej refleksu (100) od podłoża GaAs) przesuwa się w stronę większych kątów. Zakładamy, że podczas wygrzewania duże niedopasowanie sieciowe pomiędzy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ a AlAs doprowadza, prawdopodobnie, do powstawania mieszanki na ich międzypowierzchni. Przypuszczamy, że efekt ten różnie wpływa na naprężenia badanej warstwy, co jest obserwowane jako chaotyczne zmiany pozycji pików odpowiadających za warstwę $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. Konsekwentnie, warstwa buforowa została pokryta warstwą GaAs o grubości 1500 Å, a następnie została pokryta warstwą $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, która wykazała dobre własności strukturalne (rysunek 5.2.2). Po wyhodowaniu próbki $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}/\text{GaAs}/\text{AlAs}/\text{GaAs}(\text{sub})$, warstwa AlAs została wytrawiona wodnym roztworem kwasu fluorowodorowego ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$). Przed procedurą trawienia powierzchnia próbki usztywniona została kroplą wosku Apiezon W100, która spełniała również rolę „uchwyty” dla warstwy roboczej po oddzieleniu od podłoża. Próbka z Apiezonem na powierzchni zanurzana była w roztworze $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 10% na 12 godzin (wybrany kwas reaguje tylko z AlAs). Po upływie wskazanego czasu, warstwa $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ jest oddzielana od podłoża i przyklejana do kropli wosku. Następnie, wypłukana warstwa $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ wraz z woskiem umieszczana była na taśmie Kaptonowej, która, w rezultacie, występowała jako podłoże. Ostatnim krokiem było usunięcie kropli wosku przez wypłukanie w trójchloroetylenie (TCE). Procedura oddzielenia warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ od podłoża schematycznie przedstawiona jest na rysunku 5.1.2.



Rysunek 5.1.3. Porównanie widm absorpcji rentgenowskiej dla warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ na podłożu GaAs oraz warstw oddzielonych od podłoża metodą „lift-off”. Widma są sztucznie przesunięte w celu lepszej wizualizacji.

Dla tak przygotowanych warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ zmierzono widma XAFS dla K-krawędzi manganu na synchrotronie ALBA używając fluorescencyjnego trybu detekcji. Rysunek 5.1.3 pokazuje porównanie widm XAFS przed oraz po oddzieleniu badanej warstwy, czyli $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, od masywnego podłoża GaAs. Procedura „lift-off” skutkowałą pozbyciem się niepożądanego rozpraszania Braggowskiego.

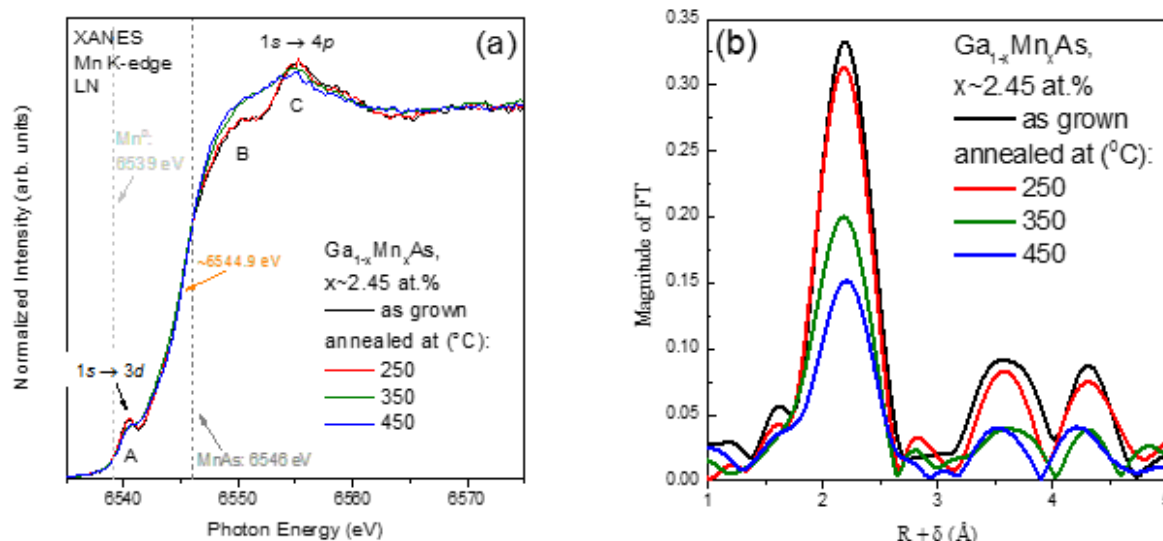
5.2. Jakościowa analiza widm XAFS wraz z wynikami badań XRD, SIMS, EDX, oraz SQUID

Rysunek 5.2.1 porównuje widma XANES oraz moduł transformaty Fouriera, $|\text{FT}(\text{R})|$, widm EXAFS warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ przed oraz po wygrzewaniu. Pomiar został przeprowadzony dla K-krawędzi manganu. Na Rysunku 5.2.1 a) rezonanse zaznaczone jak „A” i „C” odpowiadają przejściom $1s \rightarrow 3d$ (kwadрупolowe) i $1s \rightarrow 4p$ (dipolowe). Jak i oczekiwano przejścia kwadрупolowe $1s \rightarrow 3d$ położone są w niższych energiach, a ich intensywność jest mniejsza porównując do intensywności dozwolonych przejść dipolowych. Mimo słabej intensywności, stany te w sposób istotny zależą od stopnia hybrydyzacji z orbitalami $4p$, które z kolei są zależne od liczby koordynacyjnej najbliższych sąsiadów, ich rodzaju, oraz uporządkowania krótkiego zasięgu, jak wykazano dla związków Mn [103]. Bazując na podobieństwie widm subtelnej struktury XANES, badane próbki można podzielić na dwie grupy: i) pierwsza – “po wzroście” oraz po niskotemperaturowym wygrzewaniu w temperaturze 250°C ; ii) druga - próbki wygrzane w wyższych temperaturach, 350 oraz 450°C . Podobieństwo widm XANES pierwszej grupy oraz ich porównanie do widm reprezentowanych w literaturze sugeruje, że lokalna struktura wokół manganu w nich może być opisana modelem o homogenicznym rozkładzie manganu w matrycy podstawowej, GaAs.

Natomiast, w próbkach po wygrzewaniu w temperaturze $350\text{--}450^\circ\text{C}$, tzw. druga grupa, lokalna struktura wokół atomów Mn ulega znaczącej modyfikacji, tj. różni się w sposób istotny od homogenicznych warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ (z grupy pierwszej).

Jak wiadomo, pozycja krawędzi absorpcji przesuwana się w stronę wyższych energii fotonów wraz ze wzrostem wartościowości badanego pierwiastka. Efekt ten zaprezentowano na rysunku 5.2.1 a). W przypadku metalicznego manganu Mn^0 krawędź absorpcji odpowiadająca przejściu $1s \rightarrow 4p$ wynosi 6539 eV (szara pionowa linia przerywana). Dla heksagonalnego MnAs, w którym wartościowość Mn równa się $3+$, pozycja krawędzi absorpcji wynosi 6546 eV (czarna pionowa linia przerywana), czyli o

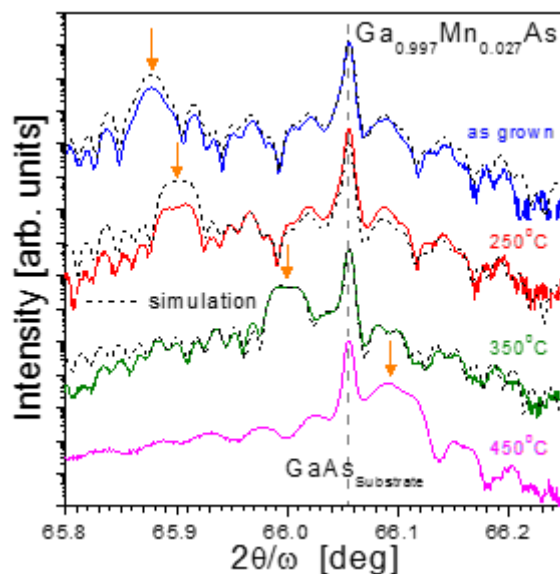
7 eV wyższa porównując do metalicznego manganu. Pomiedzy tymi dwoma wartościami wyznaczono pozycję krawędzi absorpcji próbek badanych: 6544.9 eV („po wzroście”), oraz wygrzewanych – 6544.9 eV (250°C), 6545.4 eV (350°C), oraz 6545.6 eV (450°C), odpowiednio.



Rysunek 5.2.1. a) Widma XANES K-linii Mn dla warstw $\text{Ga}_{0.955}\text{Mn}_{0.0245}\text{As}$ (po i przed wygrzewaniem); b) Transformata Fouriera funkcji EXAFS tych próbek.

Konsekwentnie, zaobserwowane zmiany można wytłumaczyć przesunięciem chemicznym poziomu rdzenia $1s$, pozycja którego jest funkcją lokalnego ładunku, tj. im wyższa wartościowość, tym niższy poziom $1s$. Następnie, dla próbki MnAs pik odpowiadający przejściu $1s \rightarrow 3d$ zaobserwowano przy energii 6541 eV. Zauważono przesunięcie omawianego pik („A” na rysunku 5.2.1 a)) dla próbek „po wzroście” oraz wygrzanej w temperaturze 250°C, w których stany $3d$ zlokalizowano w pozycji 6540.6 eV, w kierunku niższej energii o 0.4 eV w stosunku do MnAs.

Przesunięcia stanów $4p$ oraz $3d$ manganu w $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, widoczne na eksperymencie, w stosunku do ich odpowiedników w próbkach wzorcowych (metalicznego manganu oraz MnAs), pozwalają na wstępne wnioski, że (i) próbki pierwszej grupy wykazują wartościowość Mn zbliżoną do $2+$. Oczekuje się, więc, że większa część wbudowanych do sieci GaAs jonów Mn zastępuje gal, (ii) w próbkach drugiej grupy wartościowość manganu jest poniżej $3+$ (oraz powyżej $2+$), co pozwala na wstępny wniosek, że w próbkach wygrzanych w temperaturze $\leq 350^\circ\text{C}$ prawdopodobnie występuje mieszanka stanów Mn^{2+} oraz Mn^{3+} .



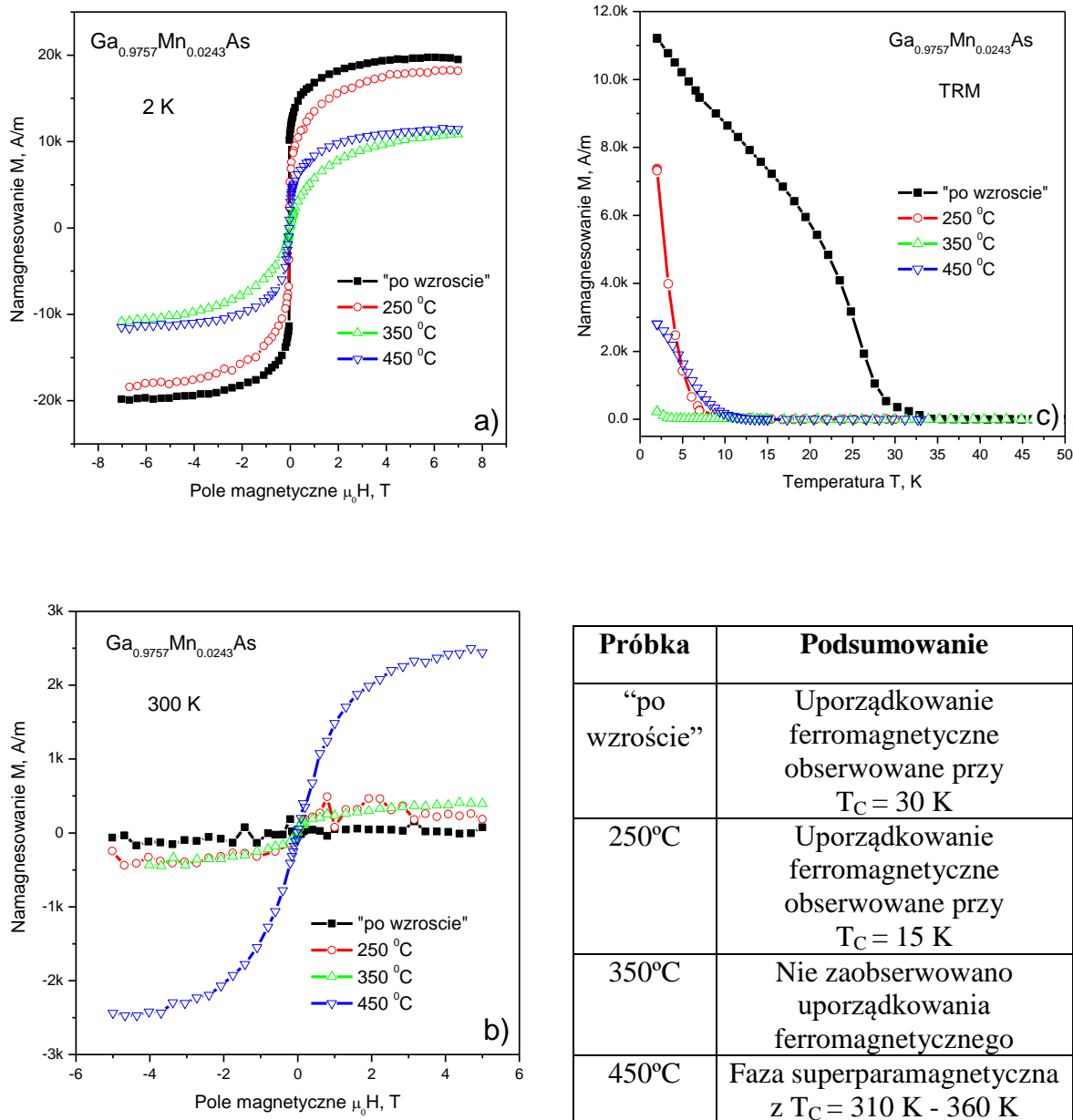
Rysunek 5.2.2. Wysokorozdzielczy dyfraktogram θ - 2θ wokół refleksu (004). Offset wzdłuż osi Y wprowadzono ręcznie. Pomarańczową strzałką zaznaczono pozycję pikę pochodzącego od warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ dla różnych temperatur. Czarną linią przerywaną zaznaczono symulacje, przeprowadzone dla warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, warstwy buforowej oraz AlAs o grubościach wynoszących 402, 180 i 52 nm, odpowiednio.

Za zaproponowaną hipotezą, oprócz przesunięć stanów $4p$ oraz $3d$, przemawia również zmiana ich intensywności (w tym rezonansu zaznaczonego jako „B” na rysunku 5.2.1 a)), która ujawnia się ze wzrostem temperatury wygrzewania. Jak wspomniano powyżej, prawie identyczna intensywność stanów $3d$ w widmach XANES próbek pierwszej grupy (“po wzroście” i wygrzewanych przy 250°C) wskazuje na podobieństwo średniej liczby koordynacyjnej w otoczeniu Mn. Wówczas, średnia liczba koordynacyjna wokół absorbentu w próbkach drugiej grupy (wygrzewanych w temperaturach 350–450°C) musi różnić się w stosunku do pierwszej grupy.

Moduł transformaty Fouriera funkcji EXAFS dla warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ przed wygrzewaniem (rysunek 5.2.1 b)) wskazuje na to, że atomy Mn najprawdopodobniej zastępują Ga w macierzy GaAs. Ta wstępna hipoteza jest zgodna z wynikami HRXRD (rysunek 5.2.2), które dowodzą, że stała sieciowa warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ do momentu „krytycznego” wygrzewania (450°C) jest większa od stałej sieciowej podłoża GaAs. Niskotemperaturowe wygrzewanie, 250°C, nie prowadzi do znaczących zmian w rozkładzie radialnym funkcji EXAFS.

Znikome obniżenie amplitudy $|FT(R)|$ może wskazywać na dyfuzję manganu międzywęzłowego, Mn_I , w matrycy GaAs. Dalsze wygrzewanie próbki w temperaturze 350°C prowadzi do zmniejszenia stałej sieciowej warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, która jest zbliżona do wartości stałej sieciowej podłoża GaAs (rysunek 5.2.2). Obserwowane zmiany strukturalne oraz zanik uporządkowania ferromagnetycznego (rysunek 5.2.3) przy tej temperaturze odbywają się wraz z widoczną redukcją modułu transformaty Fouriera funkcji EXAFS (rysunek 5.2.1 b). Pomiary magnetyczne potwierdzają, że próbka wygrzewana w temperaturze 350°C nie ma uporządkowania ferromagnetycznego w badanym zakresie temperatur od 2 do 300 K (rysunek 5.2.3). Teoria paramagnetyzmu została pomyślnie wykorzystana w trakcie dopasowania krzywych histerezy magnetycznej zarejestrowanych dla różnych temperatur paramagnetycznych wykorzystując funkcje Brillouina.

Ogólnie mówiąc, omawiana powyżej redukcja modułu transformaty Fouriera funkcji EXAFS może być wytłumaczona na kilka sposobów: (i) zwiększeniem czynnika Debye-Wallera w wyniku dużego nieuporządkowania strukturalnego wokół atomów Mn w matrycy GaAs, zachodzącego prawdopodobnie na skutek aglomeracji wytrąceń zawierających Mn lub faz w warstwie $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$; lub (ii) obniżeniem ilości sąsiadów w poszczególnych strefach koordynacyjnych wokół manganu (zachodzącego na skutek migracji atomów Mn w matrycy GaAs przed powstaniem wzbogaconych w mangan obszarów w $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ [46]). Dalsze podwyższenie temperatury wygrzewania do 450°C prowadzi do jeszcze większego obniżenia amplitudy $|FT(R)|$ (rysunek 5.2.1 b). Warto podkreślić, że w przypadku próbki wygrzewanej w temperaturze 450°C badania termoremanentnej magnetyzacji (ang.: thermoremanent magnetization, TRM) i histerezy magnetycznej zarejestrowanej przy 300 K pozwalają stwierdzić, że po wygrzewaniu próbki w temperaturze 450°C występuje faza superparamagnetyczna. Ze względu na ograniczoną liczbę pomiarów magnetycznych przeprowadzonych w tak podwyższonych temperaturach dla danej próbki, temperatura krytyczna może być oszacowana tylko w przybliżeniu i może znajdować się w zakresie 310-360 K. Z danych literaturowych wiadomo, że kubiczne nano-wytrącenia bogate w Mn mają temperaturę



Rysunek 5.2.3. (a) Krzywe termoremanentnej magnetyzacji (TRM) po schłodzeniu w polu $\mu_0 H = 0.1$ T (odpowiednie krzywe zerowego pola chłodzenia (ZFC) nie zostały tutaj przedstawione dla zachowania czytelności rysunku). (b) Krzywe histerezy magnetycznej zmierzone przy 2 K. (c) Krzywe histerezy magnetycznej zmierzone przy 300 K (Tablica). Temperatury i fazy Curie oszacowane na podstawie pomiarów magnetycznych. Należy zauważyć, że pomiary magnetometryczne przeprowadzono na standardowym magnetometrze SQUID. Wykonano następujące rodzaje pomiarów: chłodzenie w polu magnetycznym (FC) $\mu_0 H = 0.1$ T; po nich następowały pomiary termorezystancyjnego namagnesowania (TRM) przeprowadzane przy wzrastającej temperaturze i zerowym polu magnetycznym $H = 0$ wraz z kolejnymi pomiarami zerowego pola chłodzenia (ZFC); ostatecznie zarejestrowano krzywe histerezy magnetycznej w ustalonych temperaturach 2, 5, 10, 20, 30, 50 i 300 K.

Curie $T_C = 350$ K, a heksagonalne MnAs (typu NiAs) odpowiednio - 313 K [104], zatem można wnioskować, że w próbce wygrzewanej w temperaturze 450 °C mamy do czynienia z początkiem powstawania nano-obszarów o podwyższonym stężeniu Mn.

Wynik ten nie przeczy hipotezie roboczej rozpatrywanej powyżej, że wzrost temperatury wygrzewania do 450°C prowadzi do tego, iż spora część atomów Mn opuszcza podstawieniowe pozycje w sieci GaAs, Mn_{Ga} , i bierze udział w formowaniu większej ilości wytrąceń oraz/lub w zwiększeniu obszarów wzbogaconych w Mn. Warto podkreślić, że podobne zachowanie, a mianowicie redukcja amplitudy funkcji EXAFS w porównaniu do materiału objętościowego zostało opisane w pracy [82] dotyczącej badań nanocząstek NiO. Każda z opisanych powyżej wstępnych hipotez jest prawomocna, ponieważ z danych literaturowych wiadomo, że ze wzrostem temperatury wygrzewania warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ do 500°C i wyżej [105] w badanej warstwie zachodzi transformacja fazowa, w trakcie której powstają wytrącenia heksagonalnego MnAs o strukturze NiAs.

Metoda EXAFS jest uniwersalnym narzędziem do badań struktury lokalnej wokół wybranego pierwiastka w badanym układzie. W Rozdziale 2.4 dotyczącym podstaw spektroskopii XAFS, m.in. zostało pokazane, że metoda ta pozwala na wyznaczenie takich strukturalnych parametrów jak długość wiązania oraz liczba koordynacyjna z satysfakcjonującą precyzją dla nieznanego związku. Należy jednak podkreślić, że duży nieporządek strukturalny w rzeczywistości może doprowadzić do sporego błędu przy oszacowaniu wartości parametrów opisanych powyżej [53]. W literaturze istnieją przykłady badań układów słabo uporządkowanych, gdzie wyniki spektroskopii EXAFS nie są w zgodności z wynikami innych technik badawczych [106] [107] [108] [109]. Oznacza to, że wyznaczenie liczby koordynacyjnej w wysoko nieuporządkowanych układach jest dość skomplikowanym zadaniem. Wiadomo, że w przypadku układów o słabym nieporządku, równanie jednokrotnego rozpraszania EXAFS (2.6.1), bazujące na harmonicznym przybliżeniu wibracji termicznych, musi być sparametryzowane przez dekompozycję tzw. kumulantów, które z kolei uwzględniają efekty anharmoniczne [53], [68]. Jednak, w przypadku, gdy pierwsza strefa koordynacyjna wokół absorbentu jest mocno nieuporządkowana, seria kumulantów nie wykazuje zbieżności [82]. W związku z tym należy zastosować formułę EXAFS wyrażoną przez funkcję rozkładu radialnego. Jak już było opisane, istnieje jeszcze jedna metoda MD-EXAFS [82], która może zostać użyta do badań skomplikowanych systemów, bazująca na modelowaniu numerycznym. Dotyczy ona połączenia wyników wielu symulacji klasycznej dynamiki molekularnej stosowanej do generacji funkcji EXAFS w celu odtworzenia badanej struktury. Takie podejście zostało użyte do analizy widm EXAFS warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ prezentowanych w tej pracy. Zaletą metody MD-EXAFS jest to, że ilość swobodnych parametrów,

używanych do tworzenia modeli badanej struktury, jest niewielka i optymalizowana do reprodukcji eksperymentalnego widma EXAFS, z uwzględnieniem częściowo lub całkowicie, wpływu wielokrotnych rozpraszania, efektów nieporządku termicznego oraz statycznego/strukturalnego w dużym zakresie przestrzeni rzeczywistej [82].

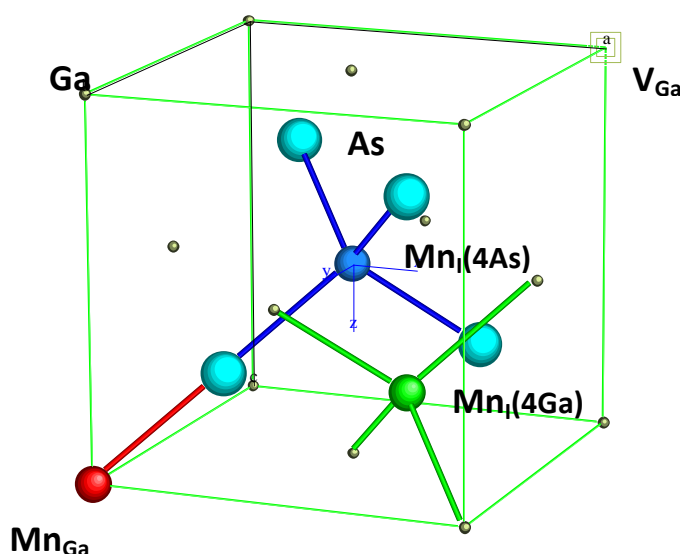
W niniejszej pracy symulacje dla każdego z rozpatrywanych modeli zostały przeprowadzone dla nadkomórki GaAs $4a \times 4a \times 4a$ (512 atomów) z uwzględnieniem periodyczności warunków granicznych/brzegowych dla każdego z rozpatrywanych modeli. Jako wartość stałej sieciowej a , został wybrany parametr sieci krystalicznej próbki „po wzroście”, oszacowany z pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej. Symulacje DM z użyciem NVT ansamblu zostały przeprowadzone za pomocą programu GULP [110] (wersja 4.3.4). Do opisu oddziaływania cząstek w rozpatrywanym systemie wykorzystany został potencjał Universal Force-Field. W pierwszej kolejności wybrany model struktury krystalicznej był doprowadzany do równowagi w ciągu 20 ps z odstępem czasowym 0.2 fs. Procedura przeprowadzana była dla wybranej wartości temperatury 90 K, zgodnie z warunkami eksperymentu XAFS. Następnie, zbiór zestawu snapshot (momentalnych konfiguracji atomowych) był kumulowany w zakresie 10 ps (w celu osiągnięcia dobrej statystyki do analizy wyodrębniono 2500 konfiguracji). Po ukończeniu przygotowania tego zbioru, każda konfiguracja atomowa była wykorzystywana do obliczeń teoretycznej znormalizowanej funkcji EXAFS, $\chi(k)$, wykorzystując obliczenia *ab initio* kodu FEFF8 (bazującego na teorii wielokrotnych rozpraszania [111]). Obliczenia widm EXAFS odbywały się z uwzględnieniem wielokrotnego rozpraszania do 7-go rzędu oraz długości ścieżki połówkowej do 6 Å, co pokrywa się z odległością absorbent - trzecia strefa koordynacyjna. Obliczenia za pomocą programu FEFF zostały wykonane z użyciem potencjału Heiden-Lundqvist z domyślną wartością promieni „muffin-tin”. Finalnie, wszystkie obliczone widma EXAFS uśredniono w celu porównania z widmem eksperymentalnym. Przy tworzeniu uśrednionego widma EXAFS nie używano żadnych parametrów dopasowania. W razie potrzeby, procedura była powtarzana dla nowego modelu bądź ich kombinacji.

5.3. Ilościowa analiza MD-EXAFS wraz z wynikami badań XRD oraz SQUID

5.3.1. Próbki „po wzroście” oraz wygrzane w temperaturze 250°C

Jak wspomniano w Rozdziale 5.2, struktura lokalna wokół atomów Mn w matrycy GaAs dla próbek „po wzroście” oraz wygrzewanej w temperaturze 250°C jest podobna. W literaturze dotyczącej systemu $Ga_{1-x}Mn_xAs$ przed i po wygrzewaniu można znaleźć

sporo prac wskazujących na współistnienie atomów manganu w pozycjach podstawieniowych oraz międzywęzłowych [105] [52]. Mangan w pozycji podstawieniowej, Mn_{Ga} (rysunek 5.3.1.1), występuje jako domieszka-akceptor i wnosi wkład w formowanie uporządkowania ferromagnetycznego. Natomiast atomy Mn w pozycjach międzywęzłowych w otoczeniu czworościennym, Mn_I (rysunek 5.3.1.1), występują jako donory podwójne oraz dodatkowo łączą się antyferromagnetycznie z Mn_{Ga} . Efekt ten obniża sprzężenie antyferromagnetyczne w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ na skutek zmniejszenia oddziaływania ferromagnetycznego mediowanego przez dziury, oraz wzrostu części antyferromagnetycznej. Inaczej mówiąc, Mn_I obniża koncentrację dziur oraz niszczy ferromagnetyzm.

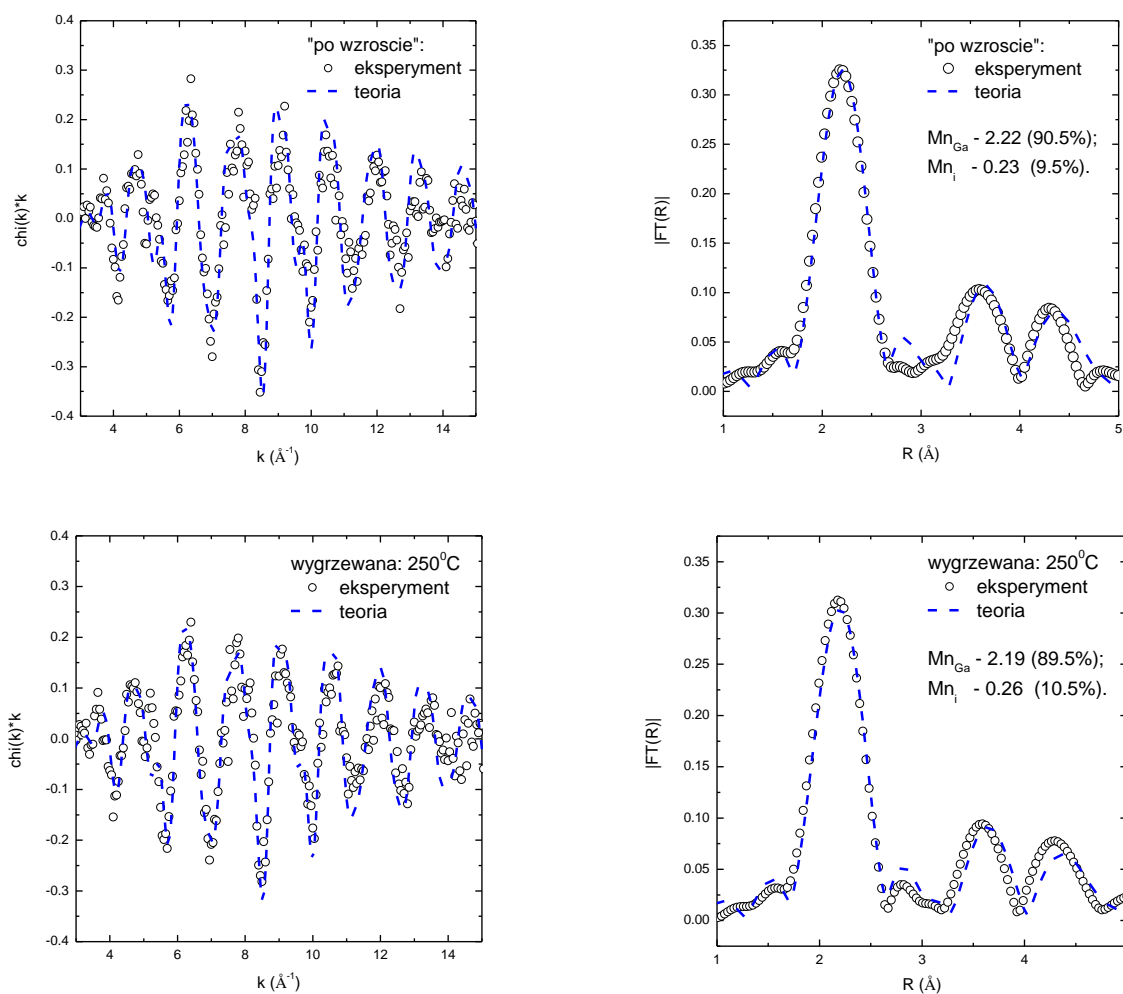


Rysunek 5.3.1.1. Komórka GaAs z zaznaczonymi punktowymi defektami typu mangan podstawieniowy (Mn_{Ga}), mangan międzywęzłowy czworościenny otoczony 4 atomami galu ($Mn_I(4Ga)$) lub 4 atomami arsenu ($Mn_I(4As)$), oraz wakans galowy (V_{Ga}).

Zgodnie z wynikami badań RBS oraz PIXE przedstawionymi w [27] [112] [113], około 10-20% manganu w warstwach epitaksjalnych $Ga_{1-x}Mn_xAs$ „po wzroście” znajduje się w pozycjach międzywęzłowych, Mn_I . Komplikacja analizy rozpatrywanego systemu związana jest z faktem, że EXAFS nie jest w stanie rozróżnić w jakim otoczeniu znajduje się Mn_I – ($4 \times Ga$), ($4 \times As$), ponieważ, fazy oraz amplitudy wstecznego rozpraszania pierwiastków Ga oraz As są podobne ($Z_{Ga} = 31$, $Z_{As} = 33$) [105] [52] (rysunek 2.4.3 w Rozdziale 2.4). Mimo to, obliczone widma XANES [52] wskazują na słuszność użycia atomów $Mn_I(4Ga)$.

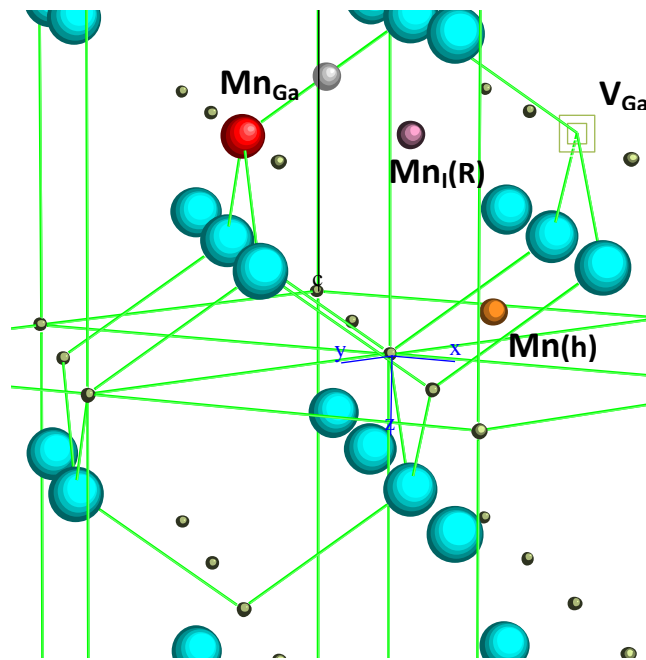
W pierwszym podejściu przetestowano modele zawierające wyłącznie Mn_{Ga} oraz Mn_I . Okazało się, że amplituda teoretycznego sygnału MD-EXAFS dla tych modeli jest

znacząco wyższa w porównaniu do danych eksperymentalnych. Bazując na danych literaturowych [114] i wiedząc, że badany system łączy w sobie wakanse galowe (V_{Ga} , koncentracja których w systemie $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ jest na poziomie 10^{18} cm^{-3} [114]), poprzez które odbywa się migracja atomów manganu w sieci GaAs [114], zbadano ich wpływ na końcowy profil spektralny. Wprowadzenie luki galowej do drugiej strefy koordynacyjnej wokół atomu Mn_{Ga} , czyli stworzenie połączonego defektu $1 \times \text{Mn}_{\text{Ga}} + 1 \times V_{\text{Ga}}$, wpłynęło pozytywnie na rozkład radialny poprzez obniżenie amplitudy sygnału EXAFS i doprowadzenie do satysfakcjonującej wartości



Rysunek 5.3.1.2. Znormalizowana funkcja EXAFS $k\chi(k)$ (po lewej stronie) oraz odpowiadający moduł transformaty Fouriera (prawa strona) dla próbek $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ “po wzroście” oraz wygrzewanej w temperaturze 250°C . Kółkami oznaczono krzywe eksperymentalne. Widma teoretyczne są oznaczone niebieską linią przerywaną. Widmo teoretyczne $|\text{FT}(R)|$ jest kombinacją wagową widm EXAFS dla modeli z podstawieniowym Mn_{Ga} oraz międzywęzłowym $\text{Mn}_I(4\text{Ga})$ w matrycy GaAs. W nawiasach pokazane są oszacowane wartości wagowe oraz znormalizowana (względem całkowitej zawartości Mn wyznaczonej za pomocą EDX ($x_{\text{Mn}} = 2.43$)) frakcja $\text{Mn}_{\text{Ga}}/\text{Mn}_I$.

$R_f = 0.02$ (rysunek 5.3.1.2) dla obu próbek. Przetestowana została również odległość pomiędzy Mn_I oraz Mn_{Ga} dla omawianych próbek. Najlepszy wynik otrzymano w przypadku ulokowania Mn_I w odległości rzędu stałej sieciowej od pozycji centralnego atomu - manganu podstawieniowego (Mn_{Ga}). Przesunięcie Mn_I bliżej Mn_{Ga} wpływało negatywnie na funkcję rozkładu radialnego wskazując na brak dimerów $Mn_I - Mn_{Ga}$ w warstwie $Ga_{1-x}Mn_xAs$ „po wzroście” oraz wygrzewanej w temperaturze $250^\circ C$.



Rysunek 5.3.1.3. Fragment sieci krystalicznej GaAs z zaznaczonymi defektami punktowymi opisanymi w tekście: podstawieniowy mangan (Mn_{Ga}), międzywęzłowy mangan z modelu w pracy [114] ($Mn_I(R)$), wakans galowy (V_{Ga}), międzywęzłowy mangan w pozycji heksagonalnej ($Mn_I(H)$).

Ponadto, sprawdzony został model stworzony na podstawie wyników pracy Raebigera [114] zawierający połączenie $Mn_{Ga} + Mn_I^R$. W tym przypadku Mn_I^R znajduje się w punkcie pośrednim (rysunek 5.3.1.3), przez który zgodnie z [114] odbywa się migracja manganu podstawieniowego w sieci GaAs. Model ten wyeliminował możliwość istnienia takich dimerów w próbkach wygrzewanych w temperaturze $\leq 250^\circ C$. Najlepszą zgodność eksperymentu z teorią daje kombinacja modeli łączących mangan podstawieniowy Mn_{Ga} , $Mn_{Ga} + V_{Ga}$, oraz $Mn_{Ga} + Mn_I(4Ga)$. Na podstawie wartości wag omawianych modeli można oszacować koncentrację podstawieniowych oraz międzywęzłowych atomów manganu z sumarycznej koncentracji manganu z badań EDX, która wynosi 2.43 ± 0.24 at.%. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tabeli 5.I.

Tabela 5.I

Próbka	Mn _{Ga} (at.%)	%	Mn _I (4Ga) (at.%)	%
„po wzroście”	2.22	90.5	0.23	9.5
wygrzewana, 250°C	2.19	89.5	0.26	10.5

Wyniki wskazują na znikomą różnicę (około 1%) w ilości międzywęzłowych atomów Mn_I(4Ga) dla próbek „po wzroście” oraz wygrzewanej w temperaturze 250°C. Można jednak powiedzieć, że obserwowany jest ich delikatny wzrost. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi cienkich warstw Ga_{1-x}Mn_xAs [35] po niskotemperaturowym wygrzewaniu oczekiwano zmniejszenia ilości podwójnych donorów Mn_I (na przykład, w trakcie wiązania z tlenem powierzchniowym Mn_I stają się magnetycznie nieaktywne) na skutek czego w cienkich warstwach Ga_{1-x}Mn_xAs obserwowany jest wzrost T_C. Przeprowadzone badania własności magnetycznych próbek będących podstawą tej rozprawy wykazują obniżenie T_C dla próbki wygrzewanej w temperaturze 250°C (15K) w stosunku do próbki „po wzroście” (30K) (rysunek 5.2.3). Pozwala to wysunąć wstępny wniosek, że proces dyfuzji międzywęzłowego manganu w cienkich warstwach oraz jego „dezaktywacja magnetyczna” odbywają się inaczej w warstwach grubych (w tej pracy ~0.5 μm) w porównaniu do warstw cienkich. Wynik ten jest w zgodzie z danymi prac [34] [36], gdzie wykazano, że granica grubości wydajnego procesu wygrzewania (w kontekście zwiększenia T_C) dla Ga_{1-x}Mn_xAs jest bliska 1000 Å w przeciwieństwie do warstw badanych w tej rozprawie, wynoszących 5000 Å. Warto zwrócić uwagę na fakt, że badane warstwy Ga_{1-x}Mn_xAs zabezpieczono amorficzną warstwą arsenu (o grubości 1500 Å). Przeprowadzone badania STEM wykazują, że proces wygrzewania w temperaturze 250°C nie usunął całkowicie warstwy amorficznej arsenu z powierzchni próbki. Powyższe obserwacje pozwalają na wstępny wniosek, że międzywęzłowy mangan, nawet w przypadku częściowej dyfuzji do powierzchni próbki, nie łączy się z tlenem na powierzchni. W konsekwencji mediowane przez Mn_I elektrony rekompensują mediowane przez Mn_{Ga} dziury, pogarszając faktycznie własności magnetyczne badanej warstwy. Ponadto, ilościowa analiza MD-EXAFS wyeliminowała możliwość formacji wytrąceń wzbogaconych w Mn w próbkach „po wzroście” oraz w próbce wygrzewanej w temperaturze 250°C. Reasumując, opisane powyżej badania pozwalają wywnioskować, że ilość podwójnych donorów rośnie (międzywęzłowy mangan w otoczeniu czworościennym), powodując neutralizację większej części

akceptorów (podstawieniowy mangan), które z kolei uczestniczą w tworzeniu ferromagnetycznego uporządkowania. Warto nadmienić, że poza zakresem tej pracy była weryfikacja sposobu w jaki, prócz międzywęzłowego manganu, na obniżenie T_C w badanej warstwie przy omawianej temperaturze wygrzewania wpływa punktowy defekt typu antisite As_{Ga} (również będący podwójnym donorem).

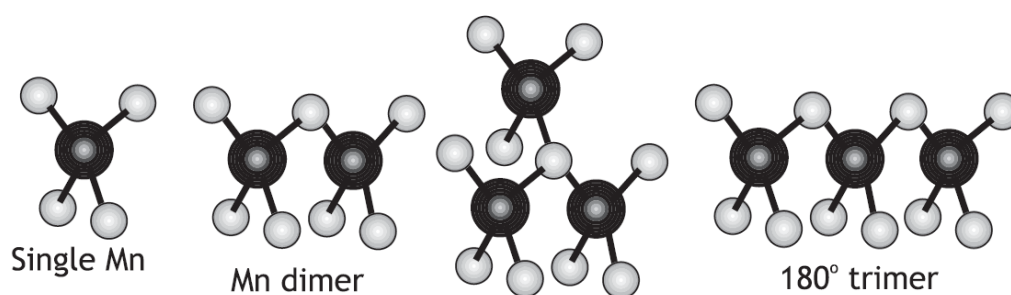
5.3.2. Próbki wygrzewane w temperaturach 350 oraz 450°C

Jak wspomniano w Rozdziale 5.2, bazując na podobieństwie widm subtelnej struktury XANES, badane próbki zostały podzielone na dwie grupy: (i) pierwsza grupa – “po wzroście” oraz po wygrzewaniu niskotemperaturowym w temperaturze 250°C; (ii) druga grupa - próbki wygrzane w wyższych temperaturach – 350 oraz 450°C. Podobieństwo widm XANES w ramach pierwszej grupy oraz ich porównanie do widm reprezentowanych w literaturze sugerowało, że lokalna struktura wokół atomów manganu jest dobrze opisywana poprzez model homogenicznego rozkładu manganu w matrycy podstawowej GaAs. Ta wstępna hipoteza została wsparta ilościową analizą MD-EXAFS przedstawioną w poprzednim rozdziale. Natomiast, w próbkach po wygrzewaniu w temperaturze 350–450°C, w tak zwanej drugiej grupie, lokalna struktura wokół atomów Mn ulega znaczącej modyfikacji i różni się w sposób istotny od homogenicznych warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ z pierwszej grupy.

W kubicznej strukturze diamentu istnieją trzy możliwe międzywęzłowe pozycje: dwie pozycje czworościenne ($Mn_I(4Ga+4As)$) (rysunek 5.3.1.1) i jedna ośmiościenna ($Mn_I(3Ga+3As)$), tzw. pozycja heksagonalna, (rysunek 5.3.1.3) [28]. Jak wiadomo, w celu opisanego ferromagnetyzmu w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ stosuje się model Zenera, który rozpatruje zlokalizowane spiny, tj. jony magnetyczne Mn^{2+} w pozycji podstawieniowej (Mn_{Ga}), i ich oddziaływanie przez nośniki ładunków, tj. dziury. Ponieważ dwuwartościowe jony Mn są akceptorami, można byłoby oczekiwać, że stężenie dziur p w przybliżeniu można opisać prostym równaniem $p = xN_o$, gdzie $N_o = 2.2 \times 10^{22}$ at./cm⁻³ i jest to stężenie atomów Ga w GaAs, a x jest koncentracją Mn_{Ga} . Jednakże, oprócz wspomnianej wcześniej podstawieniowej konfiguracji Mn_{Ga} , atomy Mn w sieci $Ga_{1-x}Mn_xAs$ mogą również zajmować pozycje międzywęzłowe współmierne ze strukturą sieci krystalicznej blendy cynkowej. Ponadto, niektóre atomy Mn mogą uczestniczyć w tworzeniu różnych faz takich jak skupienia atomów Mn w określonych obszarach sieci GaAs lub wytrąceń MnAs. Zgodnie z pracą [115] w razie wytrąceń atomy Mn są lokalizowane w przypadkowych/losowych pozycjach, które nie są współmierne z siecią blendy cynkowej.

Podobnie jak w przypadku wszystkich atomów metali, Mn_I pełni funkcje donatorów, a zatem pasywuje (ang.: passivate) podstawieniowe akceptory Mn_{Ga} . Z drugiej strony, atomy Mn, które są częścią nowej/innej fazy (np. klastrów Mn lub wytrąceń MnAs) nie są mediatorami dziur ani elektronów, a zatem nie podlegają pod model Zenera w opisie namagnesowania [116]. Dlatego, aby zrozumieć nasycenie dziur i ferromagnetyzm w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ istotne jest określenie lokalizacji atomów Mn w GaAs i ich związku z koncentracją zarówno dziur, jak i nieskompensowanych spinów Mn^{2+} .

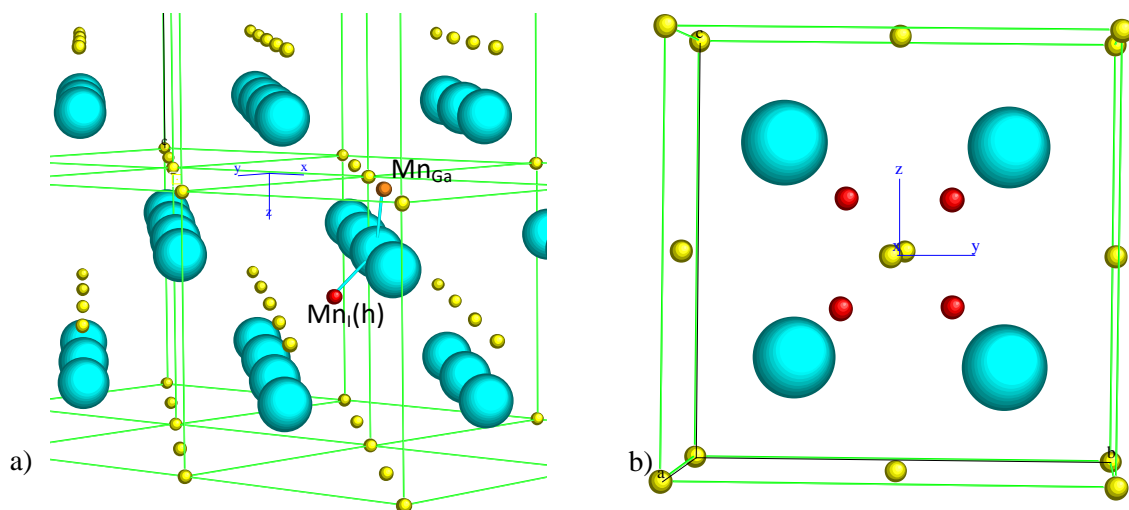
W celu wyjaśniania lokalizacji atomów Mn w sieci GaAs po wygrzewaniu powyżej $300^\circ C$ wzięto pod uwagę szereg modeli począwszy od modelu opisującego lokalną strukturę wokół atomów Mn dla próbek „po wzroście” oraz po wygrzewaniu niskotemperaturowym, $250^\circ C$. Próba ta nie sprawdziła się dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach i jak oczekiwano z jakościowej analizy widm XAFS przedstawionej w Rozdziale 5.2, pozwoliło na wniosek, że struktura lokalna wokół Mn nie może być opisana za pomocą modelu o homogenicznym rozkładzie manganu w matrycy podstawowej GaAs. Wynik ten wskazuje na to, że model opisujący badane warstwy $Ga_{1-x}Mn_xAs$, wygrzewane w temperaturach powyżej $300^\circ C$, powinien uwzględniać kompleksy atomów manganu. W pracy Raebigiera [117], w której zaproponowano model klasteryzacji w warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$, najpierw rozpatrywano „kompleksy Mn”, przy czym atomy Mn w idealnych pozycjach podstawieniowych Ga łączono poprzez atomy arsenu (rysunek 5.3.2.1). Modele te nie doprowadziły do sukcesu, ponieważ nie odzwierciedlały profili eksperymentalnych widm EXAFS.



Rysunek 5.3.2.1. Najbardziej stabilne obliczone klastry: pojedynczy Mn, dimer Mn, trimer Mn o różnych konfiguracjach. Rysunek wzięto z pracy [117].

Przeprowadzone pomiary magnetyczne wykazują, że próbka wygrzewana w temperaturze $350^\circ C$ nie ma uporządkowania ferromagnetycznego. Dla tej próbki krzywa histerezy opisywana jest funkcją Brillouina wskazując na to, że mamy do czynienia z próbką wykazującą paramagnetyzm (rysunek 5.2.3). Fakt ten jest w zgodzie z hipotezą Sadowskiego [35] tłumaczącego obniżenie parametru stałej sieciowej warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$

w zakresie temperatur wygrzewania $\sim 280-450^\circ\text{C}$ dyfuzją atomów manganu z pozycji podstawieniowych (dyskusja we Wprowadzeniu). W związku z powyższym w następnym etapie rozpatrywano kompleksy podstawieniowego oraz międzywęzłowego manganu. Jednak próba łączenia Mn_{Ga} oraz Mn_{I} o geometrii czworościennej również była nieudana. Tym razem modele bazowały na teoretycznej pracy Mahadevan oraz Zungera [118], w której autorzy pokazali, że klastry $\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{I}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}$ są bardziej stabilne w porównaniu do klastrów $\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}$. W pracy stwierdzono, że klastry $\text{Mn}_{\text{Ga}}\text{-Mn}_{\text{I}}\text{-Mn}_{\text{Ga}}$ są silnie związane i wykazują częściową lub całkowitą kompensację dziur, wówczas izolowane atomy Mn_{I} , będąc podwójnymi donorami podobnie do As_{Ga} (tzw. antisite), zachowują się jak „a hole killer”, wobec tego doprowadzają do redukcji stężenia dziur w badanym układzie w rezultacie doprowadzając do zaniku ferromagnetyzmu. Warto podkreślić, że dla próbek wygrzewanych w temperaturach powyżej 300°C rozpatrzono około 300 modeli, z których tylko dwa opisywały prawidłowo dane eksperymentalne funkcji EXAFS dla próbek wygrzewanych w temperaturze powyżej 300°C . Modele te zbudowano na podstawie pracy teoretycznej [28], w której m.in. rozpatrywano międzywęzłowy mangan w otoczeniu ośmiościennym. Autorzy tej pracy, podobnie do [118], badali własności magnetyczne międzywęzłowego Mn w $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. W przeciwieństwie do [118] autorzy pokazali, że międzywęzłowy Mn w otoczeniu czworościennym nie uczestniczy w wywołanym przez dziury ferromagnetyzmie. Wykazano, że Mn_{I} , będący podwójnym donorem, może tworzyć pary z najbliższymi akceptorami, czyli podstawieniowym manganem (Mn_{Ga}). Obliczenia wykazują, że takie pary są sprzężone antyferromagnetycznie przez superwymianę. Ponadto, po raz pierwszy wykazano i potwierdzono, że w przypadku międzywęzłowego Mn w otoczeniu ośmiościennym oddziaływania $p-d$ z dziurą, odpowiadające za ferromagnetyzm, są bardzo słabe (stała wymiany kinetycznej (ang.: kinetic exchange constant) jest 5 razy mniejsza w porównaniu z podstawieniowym Mn_{Ga}).

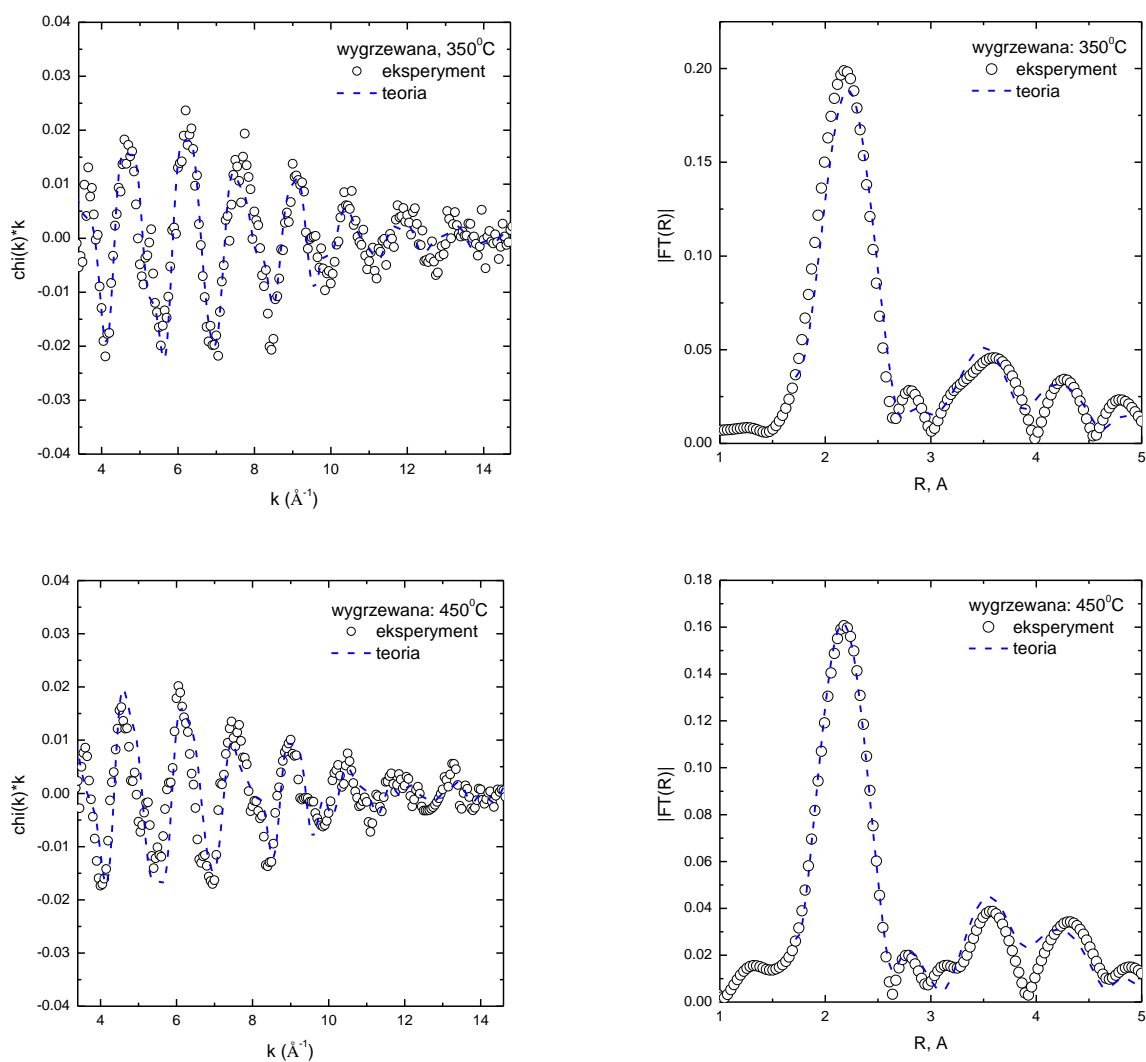


Rysunek 5.3.2.2. Modele wykorzystywane w trakcie analizy badanego układu wygrzewanego w temperaturze powyżej 300°C: a) kompleks $Mn_{Ga}-As-Mn(H)$; b) klaster łączący 4 atomy $Mn(H)$.

W związku z powyższym w ramach niniejszej rozprawy analizowano również modele kompleksów Mn_{Ga} oraz międzywęzłowego manganu w otoczeniu ośmiościennym, uwzględniając rozmaite możliwości łączenia rozpatrywanych atomów Mn w przestrzeni 3D, podobnych do modeli przedstawionych na rysunku 5.3.2.1. Przykładem służy rysunek 5.3.2.2 a). Warto podkreślić, że model opisujący próbki wygrzewane w temperaturze 350 - 450°C dodatkowo uwzględnia sygnał pochodzący od małych klastrów Mn niewspółmiernych ze strukturą blendy cynkowej proponowanej w pracy K.M. Yu [119] (rysunek 5.3.2.2 b). Uwzględniając procedurę przygotowania uśrednionego sygnału MD-EXAFS opisanego w Rozdziale 5.2, z przetestowanych modeli najlepiej wyniki dla próbek po wygrzewaniu 350-450°C opisuje kombinacja modeli $Mn_{Ga}+V_{Ga}$, $Mn_{Ga}+Mn(H)$ gdzie międzywęzłowy atom manganu ma ośmiościenne otoczenie (atom ulokowany jest w tzw. pozycji heksagonalnej) oraz klaster zbudowany z 4-ch atomów $Mn(H)$. Wyniki symulacji MD-EXAFS przedstawiono na rysunku 5.3.2.3.

Oszacowana waga dla każdego modelu, a w konsekwencji procent atomowy każdego rodzaju Mn, jest przedstawiona w Tabeli 5.II. Otrzymane wyniki wykazują mocne obniżenie ilości podstawieniowych atomów manganu w próbkach wygrzewanych w temperaturze 350°C w porównaniu do próbek „po wroście” oraz wygrzewanej w temperaturze 250°C (Tabela 5.I). Tak oszacowana uśredniona waga Mn_{Ga} w próbkach niskotemperaturowych jest na poziomie 2.21 at.%. Wartość ta obniża się do 1.41 at.% (2.21/1.41 = 0.64 razy) oraz 0.86 at.%

($2.21/0.86 = 0.39$ razy) dla próbek wygrzewanych odpowiednio w temperaturach 350



Rysunek 5.3.2.3. Znormalizowana funkcja EXAFS $k\chi(k)$ (po lewej stronie) oraz odpowiadający moduł transformaty Fouriera (prawa strona) dla próbek $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ wygrzewanych w temperaturze 350 oraz 450°C. Kółkami oznaczono krzywe eksperymentalne. Widma teoretyczne są oznaczone niebieską linią przerywaną. Widmo teoretyczne $|\text{FT}(R)|$ jest kombinacją wagową widm EXAFS dla modeli $\text{Mn}_{\text{Ga}}+1\text{VGa}$, $\text{MnGa}+\text{MnI}(\text{H})$ (rysunek 5.3.2.3 a), oraz klastra Mn (rysunek 5.3.2.3 b) w matrycy GaAs. Oszacowane wartości wagowe oraz znormalizowana (względem całkowitej zawartości Mn wyznaczonej za pomocą EDX oraz SIMS ($x_{\text{Mn}} = 2.43$ at.%) frakcja $\text{Mn}_{\text{Ga}}/\text{MnI}(\text{H})$ przedstawione są w Tabeli 5.II.

oraz 450°C. Warto podkreślić, że 0.73 at.% (próbka 350°C) oraz 0.62 at.% (próbka 450°C) frakcje od oszacowanej całkowitej wagi atomów manganu podstawieniowego uczestniczy w tworzeniu kompleksów $\text{Mn}_{\text{Ga}}-\text{As}-\text{MnI}(\text{H})$. Otrzymany wynik nie jest sprzeczny z przewidywanymi oczekiwaniami opisanymi we wprowadzeniu, gdyż zmiana stałej sieciowej w badanym zakresie temperatur jest tłumaczona dyfuzją podstawieniowych atomów Mn z pozycji galowych w GaAs [35]. Pod tym względem logicznym jest również oszacowany wzrost ilości międzywęzłowych atomów Mn do

1.02 at.% (350°C) oraz 1.57 at.% (450°C). Jednak analiza MD-EXAFS wskazuje na to, że są to atomy w otoczeniu ośmiościennym, a nie czworościennym. Pewna ich część uczestniczy w tworzeniu kompleksów $Mn_{Ga}-As-Mn_I(H)$: 0.73 oraz 0.62 at.% dla próbek wygrzewanych w temperaturach 350 oraz 450°C. Ponadto 0.29 oraz 0.95 at.% z nich występuje w postaci małych klastrów Mn. Inaczej, przy podwyższeniu temperatury wygrzewania z 350 do 450°C obserwowany jest wzrost frakcji klastrów w 3.25 razy, czyli z 12 do 39%. Dlatego redukcja ilości Mn_{Ga} oraz wzrost $Mn_I(H)$ jak i małych klastrów Mn jakościowo zgadza się z wynikami magnetycznymi. Zanik ferromagnetyzmu w warstwie wygrzanej do 350°C związany jest z redukcją ilości Mn_{Ga} oraz wzrostem $Mn_I(H)$: zmniejsza się liczba dziur oraz dodatkowo stała wymiany kinetycznej odpowiadająca za ferromagnetyzm jest 5 razy mniejsza dla międzywęzłowego Mn w otoczeniu ośmiościennym niż dla podstawieniowego Mn_{Ga} . W próbce wygrzewanej w temperaturze 450°C, brak fazy ferromagnetycznej $Ga_{1-x}Mn_xAs$ można wytłumaczyć w ten sam sposób. Do tego, w próbce wygrzewanej w temperaturze 450°C, powstanie fazy superparamagnetycznej wiąże się ze wzrostem klastrów $Mn_I(H)$: oddziaływania magnetyczne nie są już opisywane przez model Zenera.

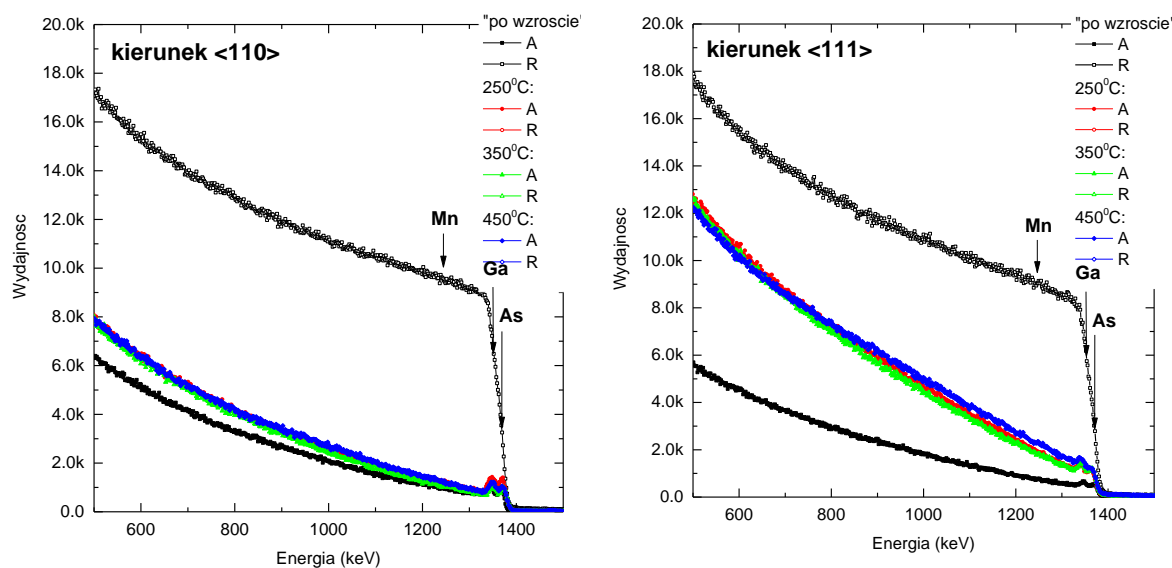
Tabela 5.II

Próbka	Waga modelu („kompleksu”), %			Waga domieszki			
	$Mn_{Ga}+1V_{Ga}$	$Mn_{Ga}+Mn_I(H)$	Mn- klaster	Mn_{Ga} , %	Mn_{Ga} , at.%	$Mn_I(H)$, %	$Mn_I(H)$, at.%
Wygrzewana 350°C	28	60	12	58	1.41(0.73)	42	1.02(0.73/0.29)
Wygrzewana 450°C	10	51	39	35	0.86(0.62)	65	1.57(0.62/0.95)

W celu weryfikacji modeli wydedukowanych na podstawie analizy MD-EXAFS zdecydowano sprawdzić ich zasadność inną techniką, mianowicie spektroskopią wstecznego rozpraszania jonów (RBS) oraz emisją promieniowania X wzbudzanego przez cząstki (PIXE) z wykorzystaniem zjawiska kanałowania jonów w sieci krystalicznej. W związku z tym opracowano i złożono projekt naukowy pt. „cPIXE and cRBS study of Mn ions locations in GaAs that is subjected to medium temperature post growth annealing” (projekt #17001098) do HZDR, Niemcy. Projekt został częściowo zrealizowany, a opracowane wyniki zostaną przedstawione w następnym rozdziale.

5.4. Wyniki RBS/c oraz PIXE/c

W celu sprawdzenia jakości krystalicznej badanych warstw oraz weryfikacji wyników MD-EXAFS dotyczących ulokowania atomów Mn w sieci GaAs przed i po wygrzewaniu, przeprowadzono pomiary za pomocą technik: RBS/c (spektroskopii wstecznego rozpraszania jonów (ang.: Rutherford Backscattering Spectrometry) oraz PIXE/c (ang.: Particle-induced X-ray emission) z wykorzystaniem zjawiska kanałowania jonów w sieci krystalicznej [98] [120].



Rysunek 5.4.1. Widma RBS dla warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ przed oraz po wygrzewaniu. Pomiary przeprowadzono dla orientacji „random” (R) oraz „aligned” (A) wzdłuż kierunków krystalograficznych <110> (po lewej stronie) oraz <111> (po prawej stronie).

Jak wspomniano w Rozdziale 4.5, są to metody badawcze polegające na analizie widm eksperymentalnych, będących obrazem efektywności oddziaływania wiązki cząstek naładowanych, przyspieszanych w akceleratorze, z atomami tarczy. Jako pociski stosowano jony helu o energii 1700 keV. Omawiane techniki zastosowano w badaniach przeprowadzonych na tym samym zestawie próbek, dla których wykonana została analiza za pomocą MD-EXAFS przed procedurą „lift-off”, o której mowa w Rozdziale 5.1.

Na rysunku 5.4.1 przedstawiono widma RBS otrzymane dla warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ przed oraz po wygrzewaniu, które zostały zmierzone dla dwóch orientacji kryształu: przypadkowej tzw. „random” (zaznaczono literą „R” na rysunku), kiedy struktura krystaliczna jest zakryta dla wiązki analizującej oraz orientacji „aligned” (zaznaczono literą „A” na rysunku), kiedy wiązka jonów jest prowadzona w pustych przestrzeniach między rzędami atomowymi zwanymi kanałami, równoległe do kierunku wybranej osi

krystalograficznej. W naszym przypadku pomiary zostały wykonane dla dwóch kierunków penetracji jonów $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$. Charakterystyczne dla efektu kanałowania obniżenie widm „aligned” w stosunku do widm „random”, obserwowane dla obu kierunków, potwierdza epitaksjalny charakter wzrostu warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, których jakość krystalograficzna może zostać oszacowana na podstawie parametru χ_{\min} liczonego wg wzoru [98] jako:

$$\chi_{\min} = \frac{\text{Wydajność widma "aligned"}}{\text{Wydajność widma "random"}}$$

Obliczone na podstawie otrzymanych w obu kierunkach widm RBS/c, wartości parametrów χ_{\min} dla warstw przed i po wygrzewaniu przedstawiono w Tabeli 5.III. Jak można zauważyć, wygrzewanie, zastosowane w tej pracy, doprowadza do pogorszenia jakości krystalicznej struktury zwłaszcza w kierunku $\langle 111 \rangle$. Przyczyny tych zmian zostaną omówione w dalszej części rozdziału.

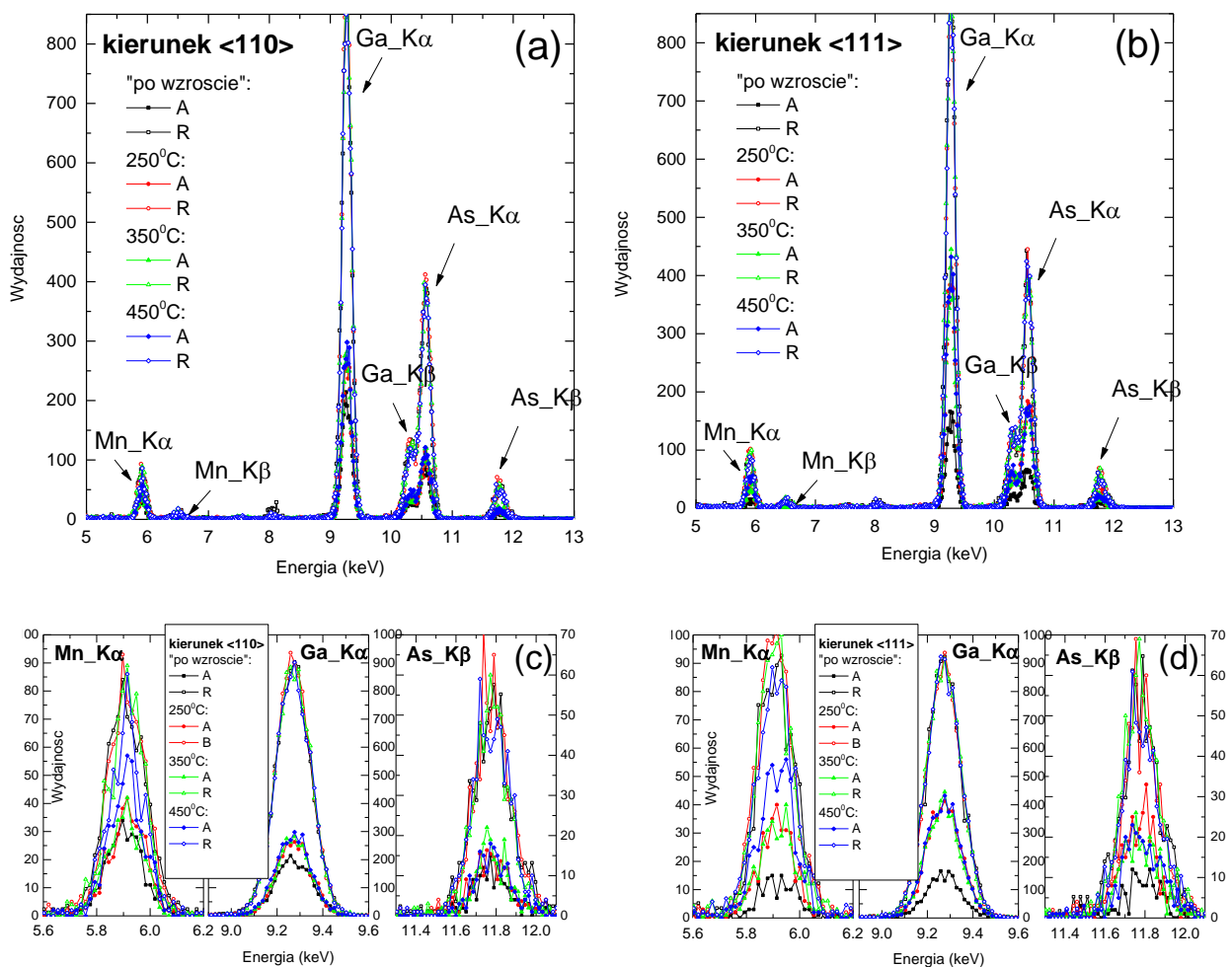
Tabela 5.III

Widma RBS/c	$\chi_{\min} \langle 110 \rangle$	$\chi_{\min} \langle 111 \rangle$
„po wzroście”	0.08	0.07
250 °C	0.10	0.17
350 °C	0.09	0.16
450 °C	0.10	0.21

Na rysunku 5.4.2 przedstawiono otrzymane w analogiczny sposób widma PIXE/c. Charakterystyczne piki odpowiadające liniom $\text{Ga}_{K\alpha}$, $\text{Ga}_{K\beta}$ oraz $\text{As}_{K\alpha}$, $\text{As}_{K\beta}$ możemy obserwować odpowiednio przy energiach 9.2, 10.3 oraz 10.5, 11.8 keV. Natomiast charakterystyczne dla Mn piki pojawiają się przy energiach 5.9 i 6.5 keV i odpowiadają liniom $\text{Mn}_{K\alpha}$ oraz $\text{Mn}_{K\beta}$. Dwa najbardziej intensywne sygnały $\text{Ga}_{K\alpha}$ oraz $\text{Mn}_{K\alpha}$, jak również mniej intensywny sygnał $\text{As}_{K\beta}$, które są odseparowane od pozostałych linii, wykorzystano do analizy. Na podstawie widm „random” PIXE przy użyciu programu GUPIXWIN [121] oszacowana została koncentracja atomów Mn w badanych warstwach, która wynosi około 2% atomowych. Wynik ten pozostaje w dobrej zgodności z wynikami EDX oraz SIMS. Analiza widm PIXE w orientacji „aligned” pozwoliła natomiast na wstępną ocenę lokalizacji sieciowej poszczególnych atomów tarczy. Jak widać na

rysunku 5.4.2 ((c-d), lewa strona), sygnał „aligned” Mn dla próbki „po wzroście” jest znacznie niższy w stosunku do sygnału „random”.

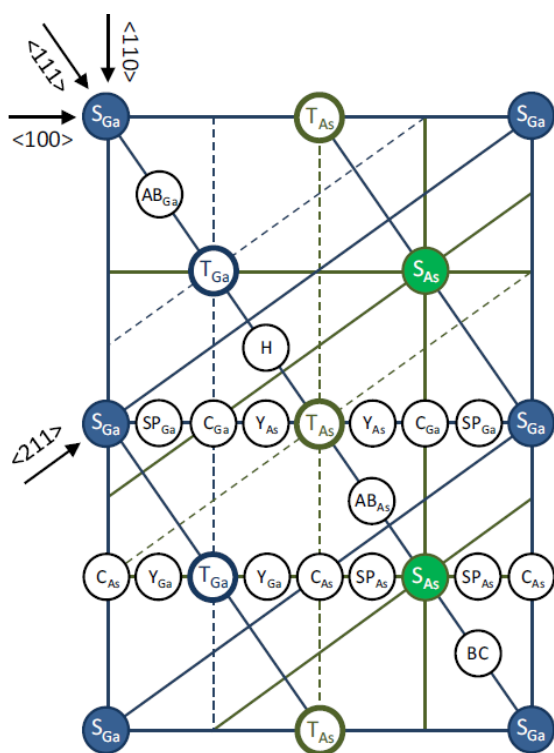
Efekt ten wskazuje na to, że znaczna część atomów Mn jest rozmieszczona w pozycjach podstawieniowych w sieci GaAs. Dodatkowo, sygnał „aligned” Mn w kierunku $\langle 110 \rangle$ jest wyższy niż w kierunku $\langle 111 \rangle$, co wskazuje, że część atomów Mn lokuje się w przestrzeniach między atomami matrycy tworzących tzw. rzędy atomowe Ga lub As w kierunku $\langle 111 \rangle$. Przykładowo mogą to być międzywęzłowe atomy manganu w pozycjach: T_{Ga} (czworościenne otoczenie: $Mn_I - 4Ga$), T_{As} (czworościenne otoczenie: $Mn_I - 4As$), H (ośmiościenne otoczenie: $Mn(H) - 3Ga \& 3As$) itd. (rysunek 5.4.3). Dla tak ułożonych atomów Mn atomy matrycy tworzą swoisty cień sprawiając, że są one niewidoczne dla wiązki analizującej, penetrującej



Rysunek 5.4.2. Widma PIXE dla orientacji próbek „random” (R) i „aligned” (A) wzdłuż kierunków $\langle 110 \rangle$ (a, c) oraz $\langle 111 \rangle$ (b, d). Na rysunkach (c) oraz (d) przedstawiono powiększone obszary widm PIXE reprezentujące linie $Mn_{K\alpha}$, $Ga_{K\alpha}$ oraz $As_{K\beta}$.

kryształ w kierunku $\langle 111 \rangle$, lecz dla kierunku obserwacji $\langle 110 \rangle$ te atomy jawią się jako międzywęzłowe. Ilościowa analiza widm PIXE pozwala na stwierdzenie, że dla próbki „po wzroście” ilość międzywęzłowych atomów Mn w kierunku $\langle 110 \rangle$ jest ponad dwukrotnie wyższa niż w kierunku $\langle 111 \rangle$ i wynosi 34.3% oraz 16.3%, odpowiednio dla kierunków $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$.

Wygrzanie próbki w temperaturze 250°C doprowadza do dwukrotnego zwiększenia względnej liczby międzywęzłowych atomów Mn w kanale w kierunku $\langle 111 \rangle$, przy czym ilość manganu w kanale w kierunku $\langle 110 \rangle$ pozostaje na podobnym poziomie jak przed wygrzewaniem. Dalsze podwyższenie temperatury wygrzewania warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, 350–450°C, zwiększa względną ilość atomów Mn wewnątrz kanału w obu badanych kierunkach. Należy również nadmienić, że ilość międzywęzłowych atomów matrycy (tzn. Ga i As) nieco wzrasta w wyniku wygrzewania w temperaturze 250°C, lecz dalsza zmiana temperatury nie wpływa istotnie na ich ilość (rysunku 5.4.2 (c-d)). Sytuacja jest analogiczna dla obu kierunków obserwacji. W ramach niniejszej rozprawy dokonano również pomiarów tzw. „rozkładów kątowych kanałowania” z wykorzystaniem technik RBS/c i PIXE/c, gdyż charakterystyczne przebiegi tych krzywych pozwalają wnioskować o dokładnych pozycjach w których lokuje się mangan w sieci GaAs.



Rysunek 5.4.3. Płaszczyzna $\{110\}$ matrycy GaAs o strukturze blendy cynkowej [122] z zaznaczonymi możliwymi położeniami domieszki w pozycjach podstawieniowych (S_{Ga} , w tej pracy Mn_{Ga}), oraz międzywęzłowych (T_{As} oznacza $\text{Mn}_I(4\text{As})$ w tej pracy; T_{Ga} - $\text{Mn}_I(4\text{Ga})$; H - $\text{Mn}_I(\text{H})$).

Otrzymane rozkłady kątowe dla Mn oraz Ga/As wokół kierunków $\langle 110 \rangle$ oraz $\langle 111 \rangle$ dla próbek przed i po wygrzewaniu przedstawiono na rysunku 5.4.4. Tak, χ_{Mn} otrzymano na podstawie analizy sygnału $Mn_{K\alpha}$ z widm PIXE/c, natomiast rozkłady dla GaAs (χ_{GaAs}) na podstawie sygnału RBS/c z ustalonego przedziału głębokości. Prezentowane rozkłady kątowe, nazywane także „dipami”, obrazują zmianę wydajności rozproszenia wstecz promieniowania X w funkcji kąta odchylenia od wybranej osi krystalograficznej, znormalizowanej do poziomu „random” odpowiedniego dla danego sygnału. Jak można zauważyć, wydajność sygnału GaAs w centrum „dipu”, czyli w osi krystalograficznej ($\theta = 45.0^\circ$ dla $\langle 110 \rangle$ i 54.7° dla $\langle 111 \rangle$), jest bardzo niska. Wynosi ona 0.007 i 0.018 odpowiednio dla kierunku $\langle 110 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$ i niewiele się zmienia w funkcji wygrzewania, wskazując tym samym na silne uporządkowanie dalekiego zasięgu atomów matrycy w kierunku $\langle 110 \rangle$ i nieco gorsze w kierunku $\langle 111 \rangle$, co było już sygnalizowane przy omawianiu widm RBS/c (patrz Tabelę 5.III). Otrzymane rozkłady kątowe dla Mn są natomiast znacznie bardziej skomplikowane. Po pierwsze, rozkłady kątowe χ_{Mn} nawet te zbliżone kształtem są znacznie płytsze niż χ_{GaAs} i dodatkowo ich głębokość zmniejsza się w funkcji wygrzewania. Wskazuje to na silniejsze nieuporządkowanie dalekiego zasięgu atomów Mn w sieci GaAs w stosunku do atomów matrycy, rosnące w funkcji temperatury wygrzewania. Po drugie, kształty otrzymanych χ_{Mn} bardzo się różnią. Dla lepszej wizualizacji do punktów eksperymentalnych na rysunku 5.4.4 dodano krzywe symulacyjne (brązowy kolor) oraz trend położenia minimów χ_{Mn} (przerwana linia pomarańczowa). Jak już wspomniano, na podstawie kształtu „dipów” Mn przedstawionych na rysunku 5.4.4, można wnioskować o dokładnych położeniach atomów Mn w sieci GaAs przeprowadzając jednoczesne obserwacje w co najmniej dwóch wybranych kierunkach. W przypadku niewygrzewanych próbek kształt χ_{Mn} jest podobny do χ_{GaAs} . Oznacza to, że dominująca frakcja atomów Mn jest ulokowana w pozycjach podstawieniowych oraz w pozycjach międzywęzłowych ukrytych w przestrzeniach między atomami Ga lub As tworzących rzędy atomowe w kierunku $\langle 111 \rangle$. Jak już wspomniano, atomy Mn ulokowane w takich pozycjach znajdują się w cieniu atomów matrycy i są niewidoczne dla wiązki analizującej penetrującej kryształ w kierunku $\langle 111 \rangle$ sieci krystalicznej GaAs. Są one natomiast widoczne jako atomy międzywęzłowe dla kierunku obserwacji $\langle 110 \rangle$ (rysunek 5.4.3), stąd też głębokość dipu Mn w osi $\langle 110 \rangle$ jest nieco mniejsza niż w osi $\langle 111 \rangle$. Niska statystyka nie daje możliwości jednoznacznego określenia położenia międzywęzłowego Mn w kierunku $\langle 110 \rangle$, gdyż wiadomo, że wysunięte do wnętrza kanału w kierunku $\langle 110 \rangle$ atomy

międzywęzłowe przyczyniają się do powstania podwójnego (w przypadku otoczenia czworościennego Mn_I (4Ga lub 4As)) lub pojedynczego (heksagonalna pozycja w sieci GaAs) pików w centrum dipu Mn w związku z efektem tzw. „flux-peaking effect” [112]. Natomiast, przeprowadzona ilościowa analiza MD-EXAFS pozwoliła zarówno na identyfikację rodzaju międzywęzłowego manganu, wskazując atomy Mn_I(4Ga), oraz na oszacowanie ich frakcji, która dla próbek „przed wzrostem” oraz po wygrzewaniu niskotemperaturowym (250°C) wynosi 9.5 oraz 10.5% (więcej szczegółów przedstawiono w Rozdziale 6.3.1).

Na podstawie różnicy sygnałów χ_{Mn} i χ_{GaAs} w obszarze centrum „dipów” (linia przerywana, rysunek 5.4.4) oszacowana została frakcja podstawieniowa f_s , a więc ilość Mn w pozycjach Ga/As dla próbek „po wzroście” oraz wygrzanej w temperaturze 250°C, na podstawie wzoru:

$$f_s = \frac{1 - \chi_{Mn}}{1 - \chi_{Ga}}$$

Wyniki tych oszacowań przedstawiono w Tabeli 5.IV. Otrzymane na podstawie wyników PIXE/RBS/c wartości f_s pozostają w dobrej zgodzie z uśrednioną wartością podstawieniowego manganu (Mn_{Ga}) oszacowaną na podstawie analizy MD-EXAFS (Rozdział 5.3), która wynosi odpowiednio 90.5 oraz 89.5% dla próbek „po wzroście” i wygrzanej w temperaturze 250°C.

Tabela 5.IV

“dipy”	$f_s <110>$	$f_s <111>$
“po wzroście”	91%	96%
250°C	91%	92%

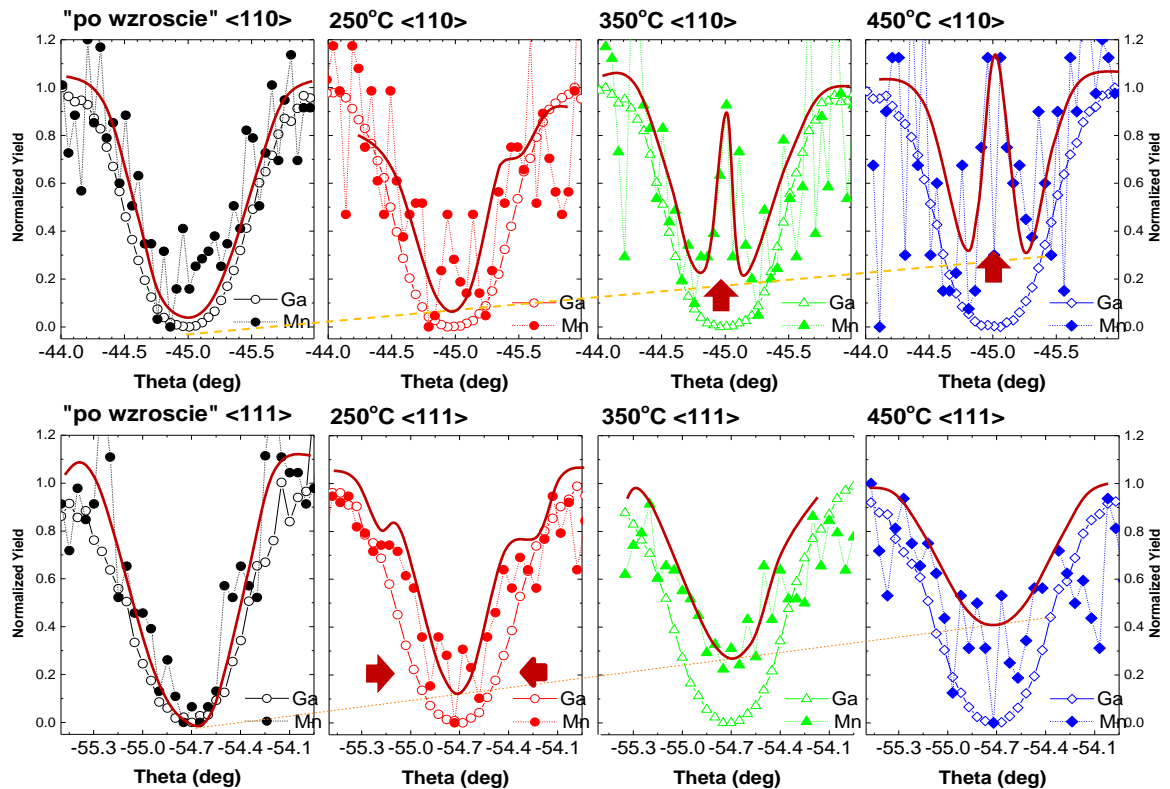
Obie metody MD-EXAFS oraz PIXE/RBS/c wykazują, że ilość atomów Mn w pozycjach podstawieniowych maleje nieznacznie wraz z niskotemperaturowym wygrzewaniem (do 250 °C). Ten nieznaczny wzrost ilości atomów manganu widocznych w kanale tłumaczyć można przez zaobserwowane zmniejszenie temperatury Curie po wygrzewaniu w temperaturze 250 °C (Rozdział 5.2) z 30 do 15 K. Dotychczasowe doniesienia literaturowe pokazują, że w przypadku cienkich warstw Ga_{1-x}Mn_xAs wygrzewanie niskotemperaturowe doprowadza do zredukowania ilości atomów Mn_I będących podwójnymi donorami, co w rezultacie doprowadza do podwyższenia T_C. Na tym etapie przeprowadzonych prac w ramach niniejszej rozprawy można tylko sugerować, że migracja atomów manganu w sieci GaAs w przypadku grubych warstw

przebiega inaczej niż w przypadku warstw cienkich. Za tą hipotezą przemawia fakt, że jak wykazano w pracach [36], [37], wygrzewanie niskotemperaturowe $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ jest skuteczne tylko dla warstw, które nie są zbyt grube. Granica grubości dla wydajnego procesu wygrzewania wynosi około 100 nm [35]. Grubość badanych w tej rozprawie warstw wynosi około 500 nm, co znacznie przewyższa graniczną grubość dla wydajnego procesu wygrzewania omawianą powyżej.

W celu wyjaśnienia obserwowanych na rysunku 5.4.4 różnych kształtów „dipów” χ_{Mn} dla próbek wygrzewanych, na kolejnym rysunku 5.4.5 przedstawiono zaadoptowany z pracy Swansona [123] schemat pokazujący wpływ różnych położenia atomu domieszki³ na rozkład kątowny kanałowania, w szczególności:

- pozycja podstawieniowa – w przypadku atomów domieszki w pozycjach podstawieniowych sieci macierzystej (w naszym przypadku Mn_{Ga}) oraz atomów matrycy podstawowej (GaAs) rozkłady kątowe są identyczne (rysunek 5.4.5 (a));
- małe przemieszczenie (ang.: small displacement) – dla atomów domieszki wysuniętych kilka setnych nanometra z rzędów atomowych Ga/As w głąb kanału, otrzymany dip jest węższy porównując do dipu matrycy podstawowej (rysunek 5.4.5 (b));
- duże przemieszczenie (ang.: large displacement) atomów domieszki z rzędów atomowych Ga/As do pozycji międzywęzłowych o niskiej lub wysokiej symetrii. Gdy przemieszczenia atomów, o których mowa powyżej, są rzędu ~ 0.1 nm, w rozkładzie kątowym kanałowania obserwowane są małe podwójne piki wokół centrum kanału (przykładem może służyć rysunek 5.4.5 c)). W przypadku jeszcze większego przemieszczenia atomów domieszki aż do środka kanału (pozycja międzywęzłowa o wysokiej symetrii), obserwowany jest duży wąski pik w centrum kanału (rysunek 5.4.5 d));

³ W tej pracy tak definiujemy obce atomy (Mn) wprowadzane intencjonalnie do sieci macierzystej (GaAs).

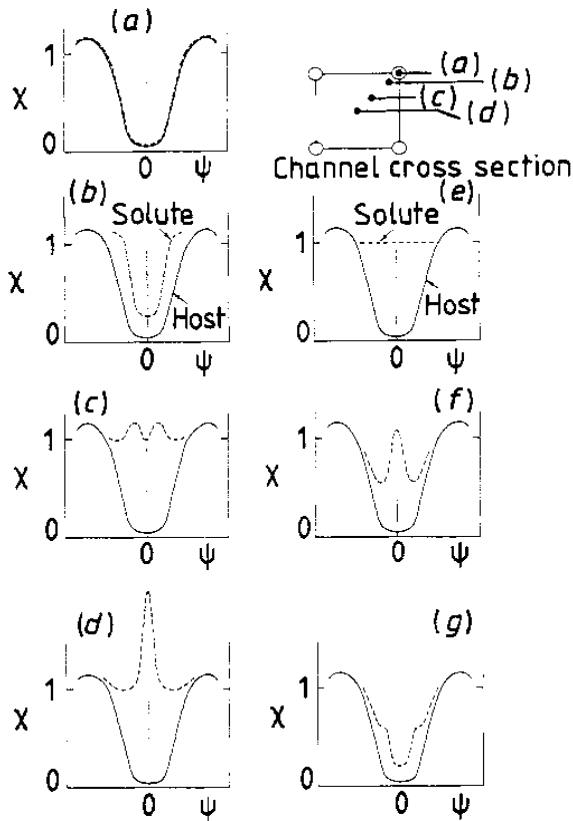


Rysunek 5.4.4. Rozkłady kątowe kanałowania w kierunkach $\langle 110 \rangle$ (a) oraz $\langle 111 \rangle$ (b) dla próbek $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ przed oraz po wygrzewaniu.

- pozycja przypadkowa (ang.: random sites) – atomy domieszki przypadkowo ulokowane wewnątrz kanału powodują powstawanie płaskiego rozkładu (rysunek 5.4.5 (e));
- superpozycja sygnałów pochodzących od atomów domieszki w pozycjach podstawieniowych oraz mało przemieszczonych daje „dip” z tzw. „skrzydełkami” (rysunek 5.4.5 (g)),
- superpozycja sygnałów pochodzących od atomów domieszki o dużym przemieszczeniu ulokowanych w środku kanału oraz podstawieniowych atomów w sieci macierzystej (w proporcji 50:50) przedstawia rysunek 5.4.5 f).

W przypadku rozkładów kątowych, χ_{Mn} , otrzymanych w ramach niniejszej pracy (rysunek 5.4.4) próbki wygrzewane w temperaturze 250°C wykazują zawężenie w centrum dipu z charakterystycznymi „skrzydełkami” po bokach (zaznaczono strzałkami), wskazując na superpozycję sygnałów pochodzących od podstawieniowych atomów domieszki (Mn_{Ga}) oraz atomów Mn ulokowanych w stabilnej pozycji lekko wysuniętej z rzędów atomowych Ga/As w głąb kanału obserwacji.

Dla wyższych temperatur wygrzewania (350 i 450°C), rozkład kątowy χ_{Mn} wokół osi $\langle 110 \rangle$ znacząco się różni od χ_{Mn} wokół osi $\langle 111 \rangle$. Jak wspomniano, intensywność sygnału χ_{Mn} w centrum dipu dla kierunku $\langle 111 \rangle$ wykazuje stopniowy wzrost wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania. Efekt ten (pomarańczowa linia kropkowana na rysunku 5.4.4 (b)) świadczy o



Rysunek 5.4.5. Kątowe profile skanów dla różnych projekcji atomów domieszki w kanale (dane pochodzą z pracy [123]).

wzroście liczby międzywęzłowych Mn wewnątrz kanału $\langle 111 \rangle$ w pozycjach przypadkowych tzw. randomowych. Natomiast, rozkłady χ_{Mn} wokół osi $\langle 110 \rangle$ (rysunek 5.4.4 a)) wykazują wyraźny pik w centrum dipu (zaznaczonego strzałkami), którego intensywność rośnie przy zmianie temperatury z 350 do 450°C. Obserwowany efekt jest wyraźnym wskaźnikiem obecności rosnącej liczby międzywęzłowych atomów Mn ulokowanych dokładnie w środku kanałów w kierunku $\langle 110 \rangle$. Atomy w tak charakterystycznych pozycjach międzywęzłowych leżą w rzędach atomowych matrycy GaAs i są niewidoczne w przypadku obserwacji w kierunku $\langle 111 \rangle$. W sumie, atomy międzywęzłowe w strukturze blendy cynkowej mogą mieć otoczenie o geometrii czworościennej („T_{As}/T_{Ga}” na rysunku 5.4.3) lub ośmiościennej („H” na rysunku 5.4.3). W przypadku próbek wygrzewanych w 350 i 450°C wyraźny pojedynczy charakter piku w centrum dipu wskazuje na pozycję heksagonalną Mn w matrycy GaAs (rysunek 5.4.3).

Jednakże nie wszystkie atomy Mn znajdują się w centrum kanału $\langle 110 \rangle$. Kształt rozkładów χ_{Mn} wokół osi $\langle 110 \rangle$ przedstawionych na rysunku 5.4.4 wskazuje na superpozycję sygnałów pochodzących od atomów Mn w pozycjach międzywęzłowych w centrum kanału $\langle 110 \rangle$ oraz podstawieniowych. Zgodnie z modelem Swansona [123] kształt dipu przedstawiony na rysunku 5.4.5 f) odpowiada stosunkowi atomów domieszki w pozycjach podstawieniowych do atomów w pozycjach międzywęzłowych znajdujących się w centrum kanału $\langle 110 \rangle$ wynoszącemu 50:50. Niezbyt dobra statystyka przedstawionych w tej rozprawie zebranych danych PIXE/c nie pozwala jednoznacznie określić tych proporcji, jako że błąd statystyczny znacząco przewyższa dopuszczalne 20%. Niemniej jednak, porównując kształt χ_{Mn} wokół osi $\langle 110 \rangle$ otrzymany z eksperymentu oraz modelowy (5.4.4 (a) i rysunek 5.4.5 f)) można stwierdzić, że dla próbki wygrzanej w temperaturze 450°C rzeczywista liczba atomów międzywęzłowych manganu w pozycji heksagonalnej ($Mn_I(H)$) jest zbliżona do szacowanej przez autorów [123] wartości wynoszącej 50%. Z analizy MD-EXAFS wynika, że 64.5% atomów Mn przy tej temperaturze wygrzewania znajduje się w pozycjach $Mn_I(H)$. Wyniki te pozostają zatem w dość dobrej zgodności.

Obserwowane zmiany strukturalne w próbkach wygrzewanych w temperaturach 350–450°C znajdują swoje odzwierciedlenie również w badaniach SQUID. Wyniki magnetyczne dla próbek „po wzroście” oraz dla próbki wygrzewanej w temperaturze 250°C, wskazujące na ich naturę ferromagnetyczną oraz brak uporządkowania magnetycznego dla próbki wygrzewanej w temperaturze powyżej 350°C są wyraźnymi wskaźnikami modyfikacji strukturalnej (wzrostu nieporządku lokalnego wokół atomów Mn), zachodzącej w warstwie $Ga_{1-x}Mn_xAs$ podczas wygrzewania w temperaturze 350°C. Dalsze podwyższenie temperatury wygrzewania do 450°C prowadzi natomiast do powstania fazy superparamagnetycznej, której obecność jest już wyraźnie obserwowana przy 300 K. Szacowana temperatura krytyczna tej fazy wynosi ~ 330 K (rysunek 5.2.3). Wartość ta jest zbliżona do prezentowanych w literaturze temperatur Curie: (i) $T_C = 350$ K, wskazujących na kubiczne nano wytrącenia wzbogacone w Mn oraz (ii) $T_C = 313$ K - heksagonalne wytrącenia MnAs (typu NiAs) [104]. Bazując na tym można uznać, że w próbce wygrzanej w temperaturze 450°C mamy do czynienia z fazą wzbogaconą w Mn (czyli obszarami w matrycy podstawowej GaAs z większym stężeniem Mn). Tym samym, na podstawie wyników PIXE/c można dojść do wniosku, że wygrzewanie powyżej 350°C rozpoczyna proces modyfikacji struktury lokalnej wokół atomów Mn w GaAs, którego efekt finalny jest obserwowany w temperaturze 450°C. Ten

proces zmian strukturalnych w literaturze jest powiązany również ze wzrostem atomów domieszki (Mn) uczestniczących w formowaniu klastrów nie współmiernych z siecią GaAs [112]. Dodatkowo, badania RBS/c, przedstawione na rysunku 5.4.1 b) wskazują że, dla próbki wygrzewanej w 450°C nachylenie widma „aligned” wzdłuż kierunku $\langle 111 \rangle$ jest inne niż dla pozostałych temperatur, co również może świadczyć o deformacji sieci i zakrzywieniu kanałów powstałych wskutek utworzenia wytrąceń w matrycy GaAs. Spójność wyników magnetycznych i strukturalnych wskazuje na słuszność postawionej powyżej hipotezy.

Reasumując, w przypadku próbek „po wroście” oraz wygrzewanych w temperaturze 250°C atomy manganu znajdują się głównie w pozycjach podstawieniowych Mn_{Ga} oraz międzywęzłowych Mn_I , w otoczeniu galowym w geometrii czworościennej. Sytuacja się zmienia dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach (350–450°C), gdzie atomy manganu usytuowane są w pozycjach podstawieniowych oraz międzywęzłowych „heksagonalnych” $Mn_I(H)$ w sieci GaAs (rysunki 5.4.3 oraz 5.3.4). Wyniki otrzymane za pomocą technik MD-EXAFS, RBS/c oraz PIXE/c są spójne i potwierdzają obecność atomów domieszki w pozycjach $Mn_I(H)$, pojawiających się w próbkach wygrzewanych już powyżej 350°C. Wynik ten wskazuje również na początek opisywanej w literaturze transformacji fazowej zachodzącej na skutek wygrzewania struktur $Ga_{1-x}Mn_xAs$, która była obserwowana dla warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wygrzewanych w temperaturze powyżej 500°C [105] [124].

6. Wnioski

Rozprawa doktorska poświęcona została badaniom mechanizmów fizycznych określających ewolucję lokalnej struktury rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ wokół jonów manganu podczas wzrostu oraz niskotemperaturowego wygrzewania (do 450°C). Zrozumienie tych mechanizmów jest kluczowe dla określenia właściwości „spinotronicznych” w temperaturze pokojowej. Optymalne niskotemperaturowe wygrzewanie po wzroście jest procesem subtelnym, ponieważ $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ jest związkami metastabilnym, który ulega degradacji już w temperaturach niewiele wyższych od temperatury wzrostu. Rozszerzenie zakresu wygrzewania do temperatur powyżej 300°C prowadzi do dyfuzji Mn, ulokowanego w pozycjach Ga, i tworzeniu się wzbogaconych manganem obszarów (klastrow) otoczonych matrycą GaAs. Wskazuje na to zależność parametru sieci krystalicznej warstwy $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ podczas wygrzewania w większym zakresie temperatur (rysunek 1.1.6).

W niniejszej pracy wykorzystane zostało założenie, że w przedziale temperaturowym $\sim 350 - 450^\circ\text{C}$ zachodzi proces modyfikacji struktury lokalnej wokół jonów Mn w sieci GaAs, który, z kolei, prowadzi do powstania zarodków nowej fazy związanej z jonami manganu. Proces ten wpływa na własności magnetyczne badanego układu. Inaczej mówiąc, właściwości fizyczne badanego rozcieńczonego półprzewodnika magnetycznego rozpatrywane były jako mocno uzależnione zarówno od lokalnego otoczenia koordynacyjnego, długości i kąta wiązań, wartościowości oraz symetrii krystalograficznej jonów magnetycznych jak i sieci podstawowej, w którą zanurzono jony. Z powyższego wynika, że do badania takich systemów najbardziej nadaje się metoda EXAFS.

Podstawowym zadaniem badawczym tej pracy było sprawdzenie użyteczności spektroskopii XAFS do określenia lokalizacji jonów manganu w matrycy GaAs w funkcji wygrzewania do 450°C . Z powodu wysokiego stopnia nieuporządkowania strukturalnego układu w zakresie temperatur $\sim 350 - 450^\circ\text{C}$ analiza widm EXAFS, pod kątem migracji jonów Mn, wymagała niestandardowego podejścia. W tym celu opanowano nowoczesną metodę MD-EXAFS polegającą na połączeniu dynamiki molekularnej z powszechnie używaną do interpretacji EXAFS teorią rozprożeń wielokrotnych. Metoda ta nie była do tej pory używana w Zespole SL-1.2 IFPAN, posiada ona natomiast wysoki potencjał w przypadku badań materiałów o wysokim stopniu nieuporządkowania termicznego oraz

strukturalnego. Wyniki MD-EXAFS uzupełnione zostały w badania XRD, EDX, SIMS, oraz RBS/c (PIXE/c).

Przeprowadzona ilościowa analiza MD-EXAFS w przypadku próbek „po wzroście” oraz wygrzewanych w temperaturze 250 °C wykazała, że atomy manganu znajdują się głównie w pozycjach podstawieniowych Mn_{Ga} oraz międzywęzłowych Mn_I , w otoczeniu galowym w geometrii czworościennej. Mangan w pozycji podstawieniowej, Mn_{Ga} , występuje jako domieszka-akceptor i wnosi wkład w formowanie uporządkowania ferromagnetycznego. W celu opisanego ferromagnetyzmu w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ stosuje się model Zenera, w ramach którego rozpatrywane są zlokalizowane spiny, tj. jony magnetyczne Mn^{2+} będące podstawieniowymi (Mn_{Ga}), oraz ich oddziaływanie przez nośniki ładunków, tj. dziury. Atomy Mn w pozycjach międzywęzłowych w otoczeniu czworościennym, Mn_I , występują jako donory podwójne, co obniża koncentrację dziur, tzn. redukuje ferromagnetyzm. Dla próbki wygrzanej w temperaturze 250 °C ilość Mn_I delikatnie wzrasta. Tym nieznacznym wzrostem ilości atomów manganu międzywęzłowego można częściowo wytłumaczyć zaobserwowane zmniejszenie temperatury Curie, T_C z 30 do 15 K, po wygrzewaniu w temperaturze 250 °C (Rozdział 5.2). Dotychczasowe doniesienia literaturowe pokazują, że w przypadku cienkich warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ wygrzewanie niskotemperaturowe prowadzi do redukcji ilości atomów Mn_I będących podwójnymi donorami, co w rezultacie skutkuje wzrostem T_C . Na tym etapie prac, przeprowadzonych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, można dojść do wniosku, że migracja atomów manganu w sieci GaAs w przypadku grubych warstw przebiega inaczej niż w przypadku warstw cienkich. Hipotezę tę potwierdza fakt, że jak wykazano w pracach [36] [37], wygrzewanie niskotemperaturowe $Ga_{1-x}Mn_xAs$ jest skuteczne tylko dla warstw, które nie są zbyt grube. Graniczna grubość odpowiednia dla wydajnego procesu wygrzewania wynosi około 100 nm [35]. W ramach niniejszej rozprawy badane były warstwy o grubości około 500 nm, co znacznie przewyższa graniczną grubość dla wydajnego procesu wygrzewania omawianą powyżej. Niemniej jednak, obserwowane obniżenie T_C dla próbki wygrzanej w temperaturze 250 °C jest związane z dodatkowymi donorami podwójnymi, którymi mogą być, np., punktowe defekty typu „antysite” As_{Ga} .

Analiza MD-EXAFS dla próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach (350 – 450 °C), wskazuje na znaczącą zmianę struktury lokalnej wokół Mn. Wykazano, że atomy manganu w tych warstwach są usytuowane w pozycjach podstawieniowych oraz międzywęzłowych „heksagonalnych” $Mn_I(H)$ w sieci GaAs. Ponadto, obecna jest pewna

frakcja małych klastrów manganowych. Zanik ferromagnetyzmu w warstwie wygrzanej $\sim 350^\circ\text{C}$ związany jest z redukcją ilości Mn_{Ga} oraz wzrostem ilości $\text{Mn}_{\text{I(H)}}$. W rezultacie, ilość dziur zostaje zredukowana. Dodatkowo, stała wymiany kinetycznej odpowiadająca za ferromagnetyzm jest 5 razy mniejsza dla międzywęzłowego Mn w otoczeniu ośmiościennym (jednak nie zerowa jak w przypadku międzywęzłowego Mn w otoczeniu czworościennym) w porównaniu do podstawieniowego manganu, Mn_{Ga} . W próbce $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, wygrzewanej w temperaturze 450°C , zaobserwowany brak fazy ferromagnetycznej może być wyjaśniony w podobny sposób. Dodatkowo, w próbce tej, powstanie fazy superparamagnetycznej wiąże się ze wzrostem ilości klastrów $\text{Mn}_{\text{I(H)}}$, oddziaływanie magnetyczne pomiędzy którymi nie jest już opisywane za pomocą modelu Zenera.

Wyniki otrzymane za pomocą technik MD-EXAFS, RBS/c oraz PIXE/c są spójne i potwierdzają obecność atomów domieszki w pozycjach $\text{Mn}_{\text{I(H)}}$, pojawiających się w próbkach wygrzewanych już powyżej 300°C . Wynik ten wskazuje również na początek opisywanej w literaturze transformacji fazowej zachodzącej na skutek wygrzewania struktur $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$, która była obserwowana dla warstw $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ wygrzewanych w temperaturze powyżej 500°C [105] [124]. Warto jest podkreślić, że proponowane modele są w stanie jakościowo wytłumaczyć istnienie ferromagnetyzmu w warstwach „po wzroście” oraz wygrzewanych w temperaturze 250°C , jak również jego zanik przy wygrzewaniu w temperaturze powyżej 300°C , oraz powstanie fazy ferromagnetycznej w próbce wygrzewanej w temperaturze 450°C .

Bibliografia

- [1] L. Passel, O. Dietrich i J. Als-Nielse, „Neutron scattering from the Heisenberg ferromagnets EuO and EuS. I. The exchange interactions,” *Physical Review B*, tom 14, nr 11, p. 4897, 1976.
- [2] T. Story, R. Gałazka, R. Frankel i P. Wolff, „Carrier-concentration–induced ferromagnetism in PbSnMnTe,” *Physical Review Letters*, tom 56, nr 7, p. 777, 1986.
- [3] H. Ohno, A. Shan, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto i Y. Iye, „(Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs,” *Applied Physics Letters*, tom 69, nr 3, p. 363, 1996.
- [4] C. Zener, „Interaction Between the d Shells in the Transition Metals,” *Physical Review*, tom 81, nr 3, p. 440, 1951.
- [5] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert i D. Ferrand, „Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors,” *Science*, tom 287, pp. 1019 - 1022, 2000.
- [6] K. Ando, H. Saito, J. Zhengwu, T. Fukumura, M. Kawasaki, Y. Matsumoto i H. Koinuma, „Magneto-optical properties of ZnO-based diluted magnetic semiconductors,” *Journal of Applied Physics*, tom 89, nr 11, p. 7284, 2001.
- [7] H. Saito, V. Zayets, S. Yamagata i K. Ando, „Room-Temperature Ferromagnetism in a II-VI Diluted Magnetic Semiconductor $Zn_{1-x}Cr_xTe$,” *Physical Review Letters*, tom 90, nr 20, p. 207202, 2003.
- [8] S. Pearnton, M. Overberg, G. Thaler i C. Abernathy, „Characterization of High Dose Mn, Fe, and Ni implantation into p-GaN,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, tom 20, nr 3, p. 721, 2002.
- [9] N. H. Hong, S. Joe i A. Hassini, „Magnetic properties of V-doped ZnO thin films,” *Journal of Applied Physics*, tom 97, nr 10, p. 10D312, 2005.
- [10] H. Rong-Tan, H. Chen-Feng, K. Ji-Jung, C. Fu-Rong i C. Tsung-Shune, „Room-temperature diluted magnetic semiconductors p- (Ga,Ni) N,” *Applied Physics Letters*, tom 87, nr 20, p. 202507, 2005.
- [11] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K.-i. Suga, S. Shimizu, K. Kindo i H. Hori, „Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN,” *Journal of Applied Physics*, tom 97, nr 10, p. 7911, 2002.
- [12] S. Kuroda, N. Nishizawa, K. Takita, M. Mitome, M. Bando, K. Osuch i T. Dietl, „Origin and control of high-temperature ferromagnetism in semiconductors,” *Nature Materials*, tom 6, p. 440, 2007.

- [13] M. Zajac, J. Gosk, E. Grzanka, M. Kaminska, A. Twardowski, B. Strojek, T. Szyszko i S. Podsiadło, „Possible origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)N,” *Journal of Applied Physics*, tom 93, nr 8, p. 4715, 2003.
- [14] T. Dietl, „A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides,” *Nature Materials*, tom 9, p. 965, 2010.
- [15] Y. Fukuma, H. Asada, S. Miyawaki, T. Koyanagi, S. Senba, K. Goto i H. Sato, „Carrier-induced ferromagnetism in Ge_{0.92}Mn_{0.08}Te epilayers with a Curie temperature up to 190 K,” *Applied Physics Letters*, tom 93, nr 25, p. 252502, 2008.
- [16] H. Ohno, „A window on the future of spintronics,” *Nature Materials*, tom 9, p. 952, 2010.
- [17] Y. Nishitani, M. Endo, F. Matsukura i H. Ohno, „Magnetic anisotropy in a ferromagnetic (Ga, Mn) Sb thin film,” *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, tom 42, nr 10, p. 2681, 2010.
- [18] T. Wojtowicz, G. Cywiński, W. L. Lim, X. Liu, M. Dobrowolska, J. Furdyna, K. Yu, W. Walukiewicz, G. Kim, M. Cheon, X. Chen, S. Wang i H. Luo, „In_{1-x}MnxSb—a narrow-gap ferromagnetic semiconductor,” *Applied Physics Letters*, tom 82, nr 24, p. 4310, 2003.
- [19] M. A. Scarpulla, B. L. Cardozo, R. Farshchi, W. M. H. Oo, M. D. McCluskey, K. M. Yu i O. D. Dubon, „Ferromagnetism in Ga_{1-x}MnxP: Evidence for Inter-Mn Exchange Mediated by Localized Holes within a Detached Impurity Band,” *Physical Review Letters*, tom 95, nr 20, p. 207204, 2005.
- [20] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl i Y. M. d'Aubigné, „Observation of a Ferromagnetic Transition Induced by Two-Dimensional Hole Gas in Modulation-Doped CdMnTe Quantum Wells,” *Physical Review Letters*, tom 79, nr 3, p. 511, 1997.
- [21] D. Ferrand, J. Cibert, A. Wasiela, C. Bourgognon, S. Tatarenko, G. Fishman, T. Andrearczyk, J. Jaroszyński, S. Koleśnik, T. Dietl, B. Barbara i D. Dufeu, „Carrier-induced ferromagnetism in p-Zn_{1-x}MnxTe,” *Physical Review B*, tom 63, nr 8, p. 085201, 2001.
- [22] L. Chen, X. Yang, F. Yang, J. Zhao, J. Misuraca, P. Xiong i S. v. Molnár, „Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering,” *Nano Letters*, tom 11, nr 7, p. 2584, 2011.
- [23] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L. Chang i L. Esaki, „Diluted Magnetic III-V Semiconductors,” *Physical Review Letters*, tom 63, nr 17, pp. 1849-1852, 23 October 1989.
- [24] H. Ohno, „Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic,” *Science*, tom 281, pp. 951 - 956, 1998.
- [25] F. Tuomisto, K. Pennanen, K. Saarinen i J. Sadowski, „Ga Sublattice Defects in (Ga,Mn)As: Thermodynamical and Kinetic Trends,” *Physical Review Letters*, tom 93, nr 5, p. 055505, 2004.

- [26] J. Masek i F. Maca, „Self-compensating incorporation of Mn in Ga_{1-x}MnxAs,” *Acta Phhysica Polonica A*, tom 100, p. 319, 2001.
- [27] K. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki i K. Furdyna, „Effect of the location of Mn sites in ferromagnetic Ga_{1-x}MnxAs on its Curie temperature,” *PHYSICAL REVIEW B*, tom 65, p. 201303, 2002.
- [28] J. Blinowski i P. Kacman, „Spin interactions of interstitial Mn ions in ferromagnetic GaMnAs,” *Physical REview B*, tom 67, nr 12, p. 121204(R), 2003.
- [29] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska, M. Klepka, R. Jakiela i J. Sadowski, „The ratio of interstitial to substitutional site occupation by Mn atoms in GaAs estimated by EXAFS,” *Radiation Physics and Chemistry*, tom 78, pp. 80-85, 2009.
- [30] X. Liu, A. Prasad, J. Nishio, E. Weber, Z. Liliental-Weber i W. W., „Native point defects in low-temperature-grown GaAs,” *Applied Physics Letters*, tom 67, nr 2, p. 279, 1995.
- [31] D. Chiba, Y. Nishitani, F. Matsukura i H. Ohno, „Properties of Ga_{1-x}MnxAs with high Mn composition (x>0.1),” *Applied Physics Letters*, tom 90, p. 122503, 2007.
- [32] T. Staab, R. Nieminen, J. Gebauer, R. Krause-Rehberg, M. Luysberg, M. Haugk i T. Frauenheim, „Do arsenic interstitials really exist in As-rich GaAs?,” *Physicala Review Letters*, tom 87, nr 4, p. 045504, 2001.
- [33] S. O'Hagan i M. Missous, „Effect of As₄/Ga flux ratio on electrical and optical properties of low-temperature GaAs grown by molecular beam epitaxy,” *Journal of Applied Physics*, tom 75, p. 7835, 1994.
- [34] J. Mašek, J. Kudrnovský i F. Máca, „Lattice constant in diluted magnetic semiconductors (Ga,Mn)As,” *Physical Review B*, tom 67, nr 15, p. 153203, 2003.
- [35] J. Sadowski i J. Z. Domagala, „Molecular Beam Epitaxial Growth and Magnetotransport Properties of GaMnAs,” w *Advanced Functional Materials*, Elsevier, 2012, p. 21.
- [36] K. W. Edmonds, P. Bogusławski, K. Y. Wang, R. P. Campion, S. N. Novikov, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, C. T. Foxon, M. Sawicki, T. Dietl, M. B. Nardelli i J. Bernholc, „Mn Interstitial Diffusion in (Ga,Mn)As,” *Physical Review Letters*, tom 92, nr 3, p. 037201, 2004.
- [37] M. Adell, L. Ilver, J. Kanski, V. Stanciu, P. Svedlindh, J. Sadowski, J. Domagala, F. Terki, C. Hernandez i S. Charar, „Postgrowth annealing of (Ga,Mn) As under As capping: An alternative way to increase TC,” *Applied Physics Letters*, tom 86, nr 11, p. 112501, 2005.
- [38] L. X. Zhao, C. R. Staddon, K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, B. L. Gallagher i C. T. Foxon, „Intrinsic and extrinsic contributions to the lattice parameter of GaMnAs,” *Applied Physics Letters*, tom 86, nr 7, p. 071902, 2005.
- [39] J. Sadowski, „GaMnAs: Layers, Wires and Dots,” *Acta Physica Polonica A*, tom 114, nr 5, p. 1001, 2008.
- [40] J. Sadowski, E. Janik, E. Lusakowska, J. Z. Domagala, S. Kret, P. Dłużewski, M. Adell, J. Kanski, L. Ilver, R. Brucas i M. Hanson, „Self-organized MnAs quantum dots formed during

- annealing of GaMnAs under arsenic capping," *Applied Physics Letters*, tom 87, nr 26, p. 263114, 2005.
- [41] M. Moreno, B. Jenichen, L. Däweritz i K. H. Ploog, „Anisotropic strain fields in granular GaAs:MnAs epitaxial layers: Towards self-assembly of magnetic nanoparticles embedded in GaAs," *Journal of Vacuum Science and Technology*, tom 23, nr 24, p. 1700, 2005.
- [42] M. Moreno, V. M. Kaganer, B. Jenichen, A. Trampert, L. Däweritz i K. H. Ploog, „Micromechanics of MnAs nanocrystals embedded in GaAs," *Physical Review B*, tom 72, p. 115206, 2005.
- [43] A. Kwiatkowski, D. Wasik, M. Kamińska, R. Bożek, J. Szczytko, A. Twardowski, J. Borysiuk, J. Sadowski i J. Gosk, „Structure and magnetism of MnAs nanocrystals embedded in GaAs as a function of post-growth annealing temperature," *Journal of Applied Physics*, tom 101, nr 11, p. 113912, 2007.
- [44] D. W. Rench, P. Schiffer i N. Samarth, „Structural and magnetic characteristics of MnAs nanoclusters embedded in Be-doped GaAs," *Physical Review B*, tom 84, nr 9, p. 094434, 2011.
- [45] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska, M. Klepka, P. Dłuzewski, J. Sadowski, D. Wasik, A. Twardowski, A. Kwiatkowski i K. Sato, „The source of room temperature ferromagnetism in granular GaMnAs layers with zinc blende clusters," *Phys. Status Solidi RRL*, tom 5, nr 2, pp. 62 - 64, 2011.
- [46] J. Sadowski, J. Domagala, R. Mathieu, A. Kovacs, T. Kasama, R. Dunin-Borkowski i T. Dietl, „Formation process and superparamagnetic properties of (Ga,Mn)As nanocrystals in GaAs fabricated by annealing of (Ga, Mn)As layers with low Mn content," *Physical Review B*, tom 84, p. 245306, 2011.
- [47] M. Dobrowolska, K. Tivakornasithorn, X. Liu, J. K. Furdyna, M. Berciu, W. Walukiewicz i K. M. Yu, „Controlling the Curie temperature in (Ga,Mn)As through location of the Fermi level within the impurity band," *Nature Materials*, tom 11, nr 5, p. 444, 2012.
- [48] M. Adell, J. Adell, L. Ilver, J. Kanski, J. Sadowski i J. Z. Domagala, „Mn enriched surface of annealed (GaMn)As layers annealed under arsenic capping," *Physical Review B*, tom 75, nr 5, p. 054415, 2007.
- [49] B. Schmid, A. Müller, M. Sing, R. Claessen, J. Wensch, C. Gould, K. Brunner, L. Molenkamp i W. Drube, „Surface segregation of interstitial manganese in Ga_{1-x}MnxAs studied by hard x-ray photoemission spectroscopy," *Physical Review B*, tom 78, nr 7, p. 075319, 2008.
- [50] K. Lawniczak-Jablonska, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J. Domagala, J. Libera, A. Wolska, M. Klepka, P. Dłuzewski, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski i A. Kwiatkowski, „Structural and magnetic properties of nanoclusters in GaMnAs granular layers," *Journal of Solid State Chemistry*, tom 184, pp. 1530-1539, 2011.
- [51] K. Lawniczak-Jablonska, J. Libera, A. Wolska, M. Klepka, P. Dłuzewski, J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, J. Domagala, J. Sadowski, A. Barcz, D. Wasik, A. Twardowski i A. Kwiatkowski, „Structural and magnetic properties of GaAs:(Mn,Ga)As granular layers,"

- Phys. Status Solidi B*, tom 248, nr 7, p. 1609–1614, 2011.
- [52] R. Bacewicz, A. Twarog, A. Malinowska, T. Wojtowicz, X. Liu i J. Furdyna, „Local structure of Mn in (Ga,Mn)As probed by X-ray absorption spectroscopy,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, tom 66, p. 2004, 2005.
- [53] B. K. Teo, „EXAFS: Basic Principles and Data Analysis,” Berlin, Springer-Verlag, 1986.
- [54] G. Bunker, „Introduction to XAFS. A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy,” New York, Cambridge University Press, 2010.
- [55] A. Lebedev i I. Sluchinskaia, „Aplikacja spektroskopii XAFS w materiałoznawstwie,” w *Metody badań struktury oraz struktury subtelnej materiałów*, Moskwa, 2001, pp. 180-246.
- [56] S. Calvin, XAFS for Everyone, Boca Raton: CRC Press, 2013.
- [57] M. Newville, „Fundamental of XAFS,” Chicago, 2004.
- [58] C. H. Booth i F. Bridges, „Improved self-absorption correction for fluorescence measurements of extended x-ray absorption fine-structure,” *Physica Scripta*, tom 115, p. 202, 2005.
- [59] P. Citrin, P. Eisenberger i R. Hewitt, „Extended X-Ray-Absorption Fine Structure of Surface Atoms on Single-Crystal Substrates: Iodine Adsorbed on Ag(111),” *Physical Review Letters*, tom 41, nr 5, p. 309, 1978.
- [60] D. Woodruff, „Fine structure in ionisation cross sections and applications to surface science,” *Reports on Progress in Physics*, tom 49, p. 683, 1986.
- [61] C. Schnorr i M. C. Ridgway, X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors, Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [62] D. Attwood, *Beam Parameters, Spectral Brightness, Harmonics and Wiggler Radiation*, Berkeley, 2007.
- [63] S. Carlson, M. Clausén, L. Gridneva, B. Sommarina i C. Svenssona, „XAFS experiments at beamline I811, MAX-lab synchrotron source, Sweden,” *Journal of Synchrotron Radiation*, tom 13, pp. 359-364, September 2006.
- [64] L. Simonelli, C. Marini, W. Olszewski, M. Ávila Pérez, N. Ramanan, G. Guilera, V. Cuartero, K. Klementiev, „CLÆSS: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron,” *Cogent Physics*, Issue 1 Volume 3 2016.
- [65] A. Drzewiecka, A. Wolska, M. T. Klepka i K. Ławniczak-Jabłońska, „Poznawanie własności materii w skali atomowej za pomocą absorpcji promieniowania synchrotronowego,” *LAB, Laboratoria, Aparatura, Badania*, tom R.17, nr 6, p. 16, 2012.
- [66] J. Rehr i R. Albers, „Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure,” *Reviews of Modern Physics*, tom 72, nr 3, p. 621, 2000.
- [67] B. Lengeler i P. Eisenberger, „Extended x-ray absorption fine structure analysis of

- interatomic distances, coordination numbers, and mean relative displacements in disordered alloys," *Physical Review B*, tom 21, nr 10, p. 4507, 1980.
- [68] G. Bunker, „Application of the ratio method of EXAFS analysis to disordered systems," *Nuclear Instruments and Methods*, pp. 437-444, 207 1983.
- [69] P. Fornasini, „Study of lattice dynamics via extended x-ray absorption fine structure," *Journal of Physics: Condensed Matter*, tom 13, nr 34, p. 7859–7872, 2001.
- [70] A. Filipponi, „EXAFS for liquids," *J. Phys.: Condens. Matter*, pp. R23-R60, 13 2001.
- [71] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr i E. A. Stern, „Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment," *Phys. Rev. B*, tom 4, p. 14126, 1993.
- [72] D. Koningsberger, X-Ray Absorption. Principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES, 1988: John Willey, Nowy Jork.
- [73] M. Newville, 'FEFFIT', University of Chicago, 1998.
- [74] K. Levenberg, „A method for solution of certain problems in least squares," *Quart. Appl. Math.*, tom 2, pp. 164-168, 1944.
- [75] D. Marquardt, „An'Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters," *SIAM J. Appl. Math.*, tom 11, pp. 431- 441, 1963.
- [76] J. Moré, „The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory," w *Numerical Analysis*, ed. G. A. Watson, *Lecture Notes in Mathematics 630*, Springer Verlag, 1977, pp. 105-116.
- [77] M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, J. Rehr, E. Stern i Y. Yacoby, „Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards," *Physica B: Condensed Matter*, Tomy %1 z %2208-209, pp. 154-156, 1995.
- [78] B. Ravel, „Artemis: EXAFS Data Analysis using Feff with Larch or Ifeffit," [Online]. Available: <https://bruceravel.github.io/demeter/documents/Artemis/index.html>.
- [79] J. Purans, J. Timoshenko, A. Kuzmin, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, A. N.D., F. Rocca, S. De Panfilis i I. Ozhogin, „Femtometer accuracy EXAFS measurements: Isotopic effect in the first, second and third coordination shells of germanium," tom 190, nr 1, p. 012063, 2009.
- [80] A. Filipponi i A. Di Cicco, „X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. II. Data analysis and applications," *Physical Review B*, tom 52, nr 21, p. 15135, 1995.
- [81] A. Filipponi, A. Di Cicco i C. Natoli, „X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. I. Theory," *Physical Review B*, tom 52, nr 21, p. 15122, 1995.
- [82] A. Kuzmin i J. Chaboy, „EXAFS and XANES analysis of oxides at the nanoscale," *International Union of Crystallography*, tom 1, nr 6, pp. 571 - 589, 2014.

- [83] A. Rappi, C. Casewit, K. Colwell, W. Goddard III i W. Skiff, „UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations,” *Journal of the American Chemical Society*, tom 114, pp. 10024-10035, 1992.
- [84] A. A. Matthew, N. Vankova, I. F. Akter i T. Heine, „Extension of the Universal Force Field to Metal - Organic Frameworks,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, tom 10, nr 2, p. 880, 2014.
- [85] D. B. Williams i C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, New York: Springer, 2009.
- [86] *Bruker AXS Microanalysis, QUANTAX. EDS Analysis for SEM and TEM.*
- [87] „www.cameca.com,” [Online]. Available: <https://www.cameca.com/products/sims/technique>.
- [88] D. Briggs, A. Brown i V. J.C., *Handbook of Static Secondary Ion Mass Spectrometry*, Chichester: Wiley, 1989.
- [89] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, New York: Dover Publication Inc., 1990.
- [90] B. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Reading: Addison-Wesley Publishing Company, 1959.
- [91] A. Wierzbicka, *Naprężenia i defekty w półprzewodnikowych lateralnych strukturach epitaksjalnych badane technikami dyfrakcji i topografii rentgenowskiej*, Warszawa: Instytut Fizyki PAN, 2010.
- [92] M. Rams, „Coś niecoś o SQUID-ach,” *Foton*, p. 78, 2002.
- [93] R. Feynman, R. Leighton i M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, Addison-Wesley, 1965.
- [94] R. Fagaly, „Superconducting quantum interference device instruments and applications,” *Review of Scientific Instruments*, tom 77, nr 10, p. 101101, 2006.
- [95] M. Sawicki, W. Stefanowicz i A. Ney, „Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism,” *Semiconductor Science and Technology*, tom 26, nr 6, p. 064006, 2011.
- [96] P. Józwik, *Zastosowanie kanałowania jonów w analizie deformacji w kryształach*, Warszawa, 2017.
- [97] M. Budzyński, „Zastosowanie metod jądrowych do badania ciał stałych,” *ANNAL. UNIV. M. CURIE-SKŁODOWSKA, SECTIO AAA*, tom XLIX, nr 16, 1994.
- [98] W. Chu, „Material Characterization Using Ion Beams,” w *Nato Science Series B*, Springer US, 1978.
- [99] „Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf,” [Online]. Available: <https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=29856&pNid=3537>. [Data uzyskania dostępu: 2018].
- [100] M. Henini, *Molecular Beam Epitaxy*, Waltham: Elsevier Inc., 2012.

- [101] S. Decoster, C. Glover, B. Johannessen, R. Giulini, D. Sprouster, P. Kluth, L. Araujo, Z. Hussain, C. Schnohr, H. Salama, F. Kremer, K. Temst, A. Vantomme i M. Ridgway, „Lift-off protocols for thin films for use in EXAFS,” *Journal of Synchrotron Radiation*, tom 20, pp. 426-432, 2013.
- [102] E. Yablonovitch, T. Gmitter, P. Harbison i R. Bhat, „Extreme selectivity in the lift-off of eotaxial GaAs films,” *Appl. Phys. Lett*, tom 51, nr 26, pp. 2222-2224, 1987.
- [103] E. Chalmin, F. Farges i G. E. Brown, „A pre-edge analysis of Mn K-edge XANES spectra to help determine the speciation of manganese in minerals and glasses,” *Contributions to Mineralogy and Petrology*, tom 157, nr 1, pp. 111-126, 2009.
- [104] A. Kovács, J. Sadowski, T. Kasama, J. Domagała, R. Mathieu, T. Dietl i R. E. Dunin-Borkowski, „Voids and Mn-rich inclusions in a (Ga,Mn)As ferromagnetic semiconductor investigated by transmission electron microscopy,” *Journal of Applied Physics*, tom 109, nr 8, p. 083546, 2011.
- [105] I. Demchenko, K. Lawniczak-Jablonska, T. Story, V. Osinniy, R. Jakiela, J. Domagała, S. Sadowski, M. Klepka, A. Wolski i M. Chernyshova, „Modification of the local atomic structure around Mn atoms in (Ga, Mn)As layers by high temperature annealing,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, tom 19, nr 49, p. 496205, 2007.
- [106] M. Boudart i G. Meitzner, „An X-ray Absorption Study of Gold/Y-Zeolite,” w *Proceedings in Physics 2: EXAFS and Near Edge Structure III*, Berlin, Springer - Verlag, 1984, pp. 217-221.
- [107] R. Davis, S. Landry, J. Horsley i M. Boudart, „X-ray-absorption study of the interaction of hydrogen with clusters of supported palladium,” *Physical Review B*, tom 39, p. 10580, 1989.
- [108] E. Shaw, T. Rayment, A. Walker, R. Lambert, T. Gauntlett, R. Oldman i A. Dent, „In situ x-ray diffraction and x-ray absorption investigations of methanol synthesis catalysts derived from CeCu₂,” *Catalysis Today*, tom 9, nr 1-2, pp. 197 - 202, 1991.
- [109] J. Couves, J. Thomas, D. Waller, R. Jones, A. Dent, G. Derbyshire i G. Greaves, „Tracing the conversion of aurichalcite to a copper catalyst by combined X-ray absorption and diffraction,” *Nature*, tom 354, p. 465–468, 1991.
- [110] J. Gale i A. Rohl, „The General Utility Lattice Program,” *Molecular Simulation*, tom 29, pp. 291-341, 2003.
- [111] A. Ankudinov, B. Ravel, J. Rehr i S. Conradson, „Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure,” *Physical Review B*, tom 58, p. 7565, 1998.
- [112] K. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska i J. Furdyna, „Curie temperature limit in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs,” *Physical Review B*, tom 68, p. 041308, 2003.
- [113] K. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. Lim, X. Liu, M. Dobrowolska i J. Furdyna, „Lattice location of Mn and fundamental Curie temperature limit in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs,”

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Tomy %1 z %2219-220, pp. 636-641, 2004.

- [114] H. Raebiger, M. Ganchenkova i J. von Boehm, „Diffusion and clustering of substitutional Mn in (Ga,Mn)As,” *Applied Physics Letters*, tom 89, p. 012505, 2006.
- [115] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, W. L. Lim, X. Liu, U. Bindley, M. Dobrowolska i J. K. Furdyna, „Curie temperature limit in ferromagnetic Ga_{1-x}Mn_xAs,” *Physical Review B*, tom 68, nr 4, p. 041308(R), 2003.
- [116] K. Yu, T. Wojtowicz, W. Walukiewicz, L. Xiaoqing i J. Furdyna, „Fermi Level Effects on Mn Incorporation in III-Mn-V Ferromagnetic Semiconductors,” w *Semiconductors and Semimetals*, tom 82, Elsevier, 2008, pp. 89 - 133.
- [117] H. Raebiger, A. Ayuela, J. v. Boehm i R. Nieminen, „Clustering of Mn in (Ga,Mn)As,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Tomy %1 z %2290-291, nr 2, p. 1398, 2005.
- [118] P. Mahadevan i A. Zunger, „Ferromagnetism in Mn-doped GaAs due to substitutional-interstitial complexes,” *Physical Review B*, tom 68, nr 7, p. 075202, 2003.
- [119] K. M. Yu, T. Wojtowicz, W. Walukiewicz, X. Liu i J. K. Furdyna, „Fermi level effects on Mn incorporation in III-Mn-V ferromagnetic semiconductors,” w *Semiconductors and Semimetals*, Elsevier, 2008, p. 89.
- [120] L. C. Feldman, J. W. Mayer i S. T. Picraux, „Materials Analysis by Ion Channeling: Submicron Crystallography,” New York, Academic Press, 1982.
- [121] „GUPIX,” [Online]. Available: <http://pixe.physics.uoguelph.ca/gupix/main/>.
- [122] L. M. C. Pereira, U. Wahl, S. Decoster, J. G. Correia, L. M. Amorim, M. R. d. Silva, J. P. Ara'ujo i A. Vantomme, „Stability and diffusion of interstitial and substitutional Mn in GaAs of different doping types,” *Physical Review B*, tom 86, nr 12, p. 125206, 2012.
- [123] M. L. Swanson, „The study of lattice defects by channelling,” *Reports on Progress in Physics*, tom 45, nr 1, p. 47, 1982.
- [124] A. Kovács, J. Sadowski, T. Kasama, M. Duchamp i R. E. Dunin-Borkowski, „Effect of post-growth annealing on secondary phase formation in low-temperature-grown Mn-doped GaAs,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, tom 46, nr 14, p. 145309, 2013.