

INSTYTUT FIZYKI POLSKIEJ AKADEMII NAUK
WYDZIAŁ FIZYKI UNIwersYTETU W BIAŁYMSTOKU

Magnetyczne właściwości
rozcieńczonych półprzewodników
magnetycznych (Ga,Mn)As o orientacji
podłoża (113)A oraz (Ga,Mn)N

Viktar Stsefanovich

Praca doktorska

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem

dr hab. Marka Kisielewskiego prof. UwB

2010-07-05

Podziękowania

Serdecznie dziękuję doc. dr hab. Maciejowi Sawickiemu za udostępnienie magnetometru SQUIDowego, przekazanie mi swojego ogromnego doświadczenia w prowadzeniu pomiarów magnetycznych a także wszechstronną pomoc, opiekę oraz czas poświęcony podczas wykonywania i opracowania wyników badań.

Dziękuję również Dr Cezarowi Śliwie za wykonanie obliczeń teoretycznych w ramach modelu p - d Zennera. Dr. Dariuszowi Sztenkielowi za wykonanie obliczeń w ramach teorii nieoddziaływujących jonów manganu w polu krystalicznym.

Bardzo dziękuję Dr Pavlo Aleshkevych za pomoc przy pomiarach rezonansu ferromagnetycznego. Dr. Rafałowi Jakielle za wykonanie pomiarów spektroskopii masowej jonów wtórnych.

Bardzo dziękuję zespołowi prof. Dieter'a Weiss'a z Uniwersytetu w Regensburgu (Niemcy) za wyhodowanie próbek (Ga,Mn)As na podłożu GaAs o orientacji (113)A. Zespołowi prof. Alberty Bonanni z Uniwersytetu w Linz (Austria) za wyhodowanie próbek (Ga,Mn)N.

Serdecznie dziękuję Dr Andrei Navarro-Quezada z Uniwersytetu w Linz (Austria) za wykonanie pomiarów rozpraszania promieni rentgenowskich ze źródła synchrotronowego oraz dr. Tianowi Li za wykonanie pomiarów przy pomocy wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego.

Bardzo dziękuję mojemu promotorowi dr hab. Markowi Kisielewskiemu za opiekę nad przebiegiem pracy.

Dziękuję również profesorowi Tomaszowi Dietlowi oraz prof. Andrzejowi Maziewskiemu za owocne dyskusje oraz za wsparcie finansowe udziału w konferencjach.

Spis treści

Wstęp.....	4
1 Podstawowe właściwości (Ga,Mn)As	6
1.1 Struktura krystaliczna	6
1.2 Temperatura Curie	8
1.3 Anizotropia magnetyczna	9
2 Podstawowe właściwości (Ga,Mn)N.....	13
2.1 Wysokotemperaturowe DMS: zarys historyczny i stan obecny.....	13
2.2 Struktura krystaliczna	18
3 Aparatura pomiarowa i metody badawcze.....	20
3.1 Magnetometria SQUID	20
3.1.1 Opis układu pomiarowego	20
3.1.2 Wyznaczanie momentu magnetycznego.....	25
3.2 Spektroskopia FMR	32
3.3 Magnetometria magnetooptyczna.....	35
4 Badanie właściwości magnetycznych (Ga,Mn)As na podłożu GaAs (113)A ..	38
4.1 Opis badanych próbek.....	38
4.2 Pomiar zależności namagnesowania od temperatury.....	40
4.3 Opis procesów magnesowania oraz anizotropii magnetycznej.....	43
4.4 Wyniki pomiarów rezonansu ferromagnetycznego	52
4.5 Przemagnesowanie.....	55
4.6 Porównanie wyników eksperymentu z teorią.....	57
5 Badanie właściwości strukturalnych i magnetycznych (Ga,Mn)N	61
5.1 Opis badanych próbek.....	61
5.2 Właściwości strukturalne	63
5.3 Właściwości magnetyczne (Ga,Mn)N	65
5.4 Poszukiwania ferromagnetyzmu	70
Podsumowanie.....	73
Bibliografia	77
Dodatek A. Program do obliczania sygnału SQUID'a z uwzględnieniem skończonych rozmiarów geometrycznych próbki	84
Dodatek B. Spis prac autora.....	87

Wstęp

Współczesna technologia informatyczna wykorzystuje ładunek elektryczny do przetwarzania informacji oraz spin do jej przechowywania. W rozcieńczonych półprzewodnikach półmagnetycznych (DMS^a) te dwie wielkości fizyczne są między sobą sprzężone, a zatem można mieć nadzieję, że na bazie tych materiałów zostaną stworzone elektroniczne urządzenia nowej klasy oraz zwiększona będzie wydajność już obecnych. Rozcieńczone półprzewodniki półmagnetyczne otrzymywane są na podstawie półprzewodników z grup II-IV, III-V lub IV-VI, w których pewna część kationów jest losowo zastąpiona przez jony metali przejściowych lub ziem rzadkich.

Na dzień dzisiejszy najbardziej znanym półprzewodnikiem półmagnetycznym jest (Ga,Mn)As. W tym materiale już wykazano eksperymentalnie możliwość wpływu na jego stan magnetyczny poprzez przyłożenie napięcia elektrycznego [1], możliwość przesunięcia ściany domenowej pod wpływem prądu elektrycznego [2], oraz zmianę anizotropii magnetycznej pod wpływem pola elektrycznego [3]. Niemniej jednak typowe temperatury Curie zmierzone dla tych materiałów na chwilę obecną są rzędu 150 – 190 K [4,5], dlatego głównym wyzwaniem jest otrzymanie półprzewodnika półmagnetycznego o temperaturze Curie wyższej niż temperatura pokojowa (dopiero taki półprzewodnik magnetyczny miałby szanse na zastosowanie praktyczne). Taka temperatura Curie jest przewidywana w ramach teoretycznego modelu *p-d* Zenera [6].

Niniejsza praca doktorska poświęcona jest zbadaniu właściwości magnetycznych wybranych rozcieńczonych półprzewodników półmagnetycznych: warstw (Ga,Mn)As wyhodowanych na podłożu GaAs o orientacji (113) oraz (Ga,Mn)N wyhodowanych na podłożu szafirowym. Wybór takiej orientacji podłoża GaAs jest umotywowany tym, że

^a Z języka angielskiego - dilute magnetic semiconductor.

kierunek wzrostu warstwy różni się od głównych kierunków krystalograficznych (Ga,Mn)As, co pozwala na porównanie wyników eksperymentalnych z przewidywaniami teoretycznymi (obliczonymi z zastosowaniem modelu *p-d* Zenera) w bardziej ogólnym przypadku, co stanowi jeden z głównych celów niniejszej pracy. Drugim celem pracy jest zbadanie właściwości magnetycznych warstw (Ga,Mn)N o zawartości manganu poniżej 1%, wyhodowanych metodą epitaksji z fazy gazowej związków metal-organicznych, co będzie istotnym krokiem ku zrozumieniu oddziaływań magnetycznych w materiałach o większej zawartości manganu. Zrozumienie tych oddziaływań jest niezbędne w poszukiwaniach ferromagnetyzmu o temperaturze Curie powyżej temperatury pokojowej.

Praca doktorska składa się z 5 rozdziałów. W pierwszym oraz drugim rozdziale zamieszczono szereg informacji zaczerpniętych z literatury na temat właściwości strukturalnych, elektronowych oraz magnetycznych badanych materiałów półprzewodnikowych. W rozdziale trzecim opisane są szczegółowo metody pomiarowe oraz aparatura badawcza wykorzystana przez autora. Rozdziały czwarty oraz piąty obejmują oryginalne wyniki badań własności strukturalnych oraz magnetycznych uzyskane przez autora pracy, a także ich analizę. I tak rozdział czwarty poświęcony jest badaniom warstw (Ga,Mn)As, zaś piąty – warstw (Ga,Mn)N. Pracę doktorską zamyka podsumowanie oraz dyskusja proponowanych kierunków dalszych badań. W dodatku A znajduje się tekst programu wspomagającego analizę pomiarów wykonanych przy pomocy magnetometru SQUID^a. Dodatek B zawiera spis publikacji, w których zostały zaprezentowane wyniki badań autora.

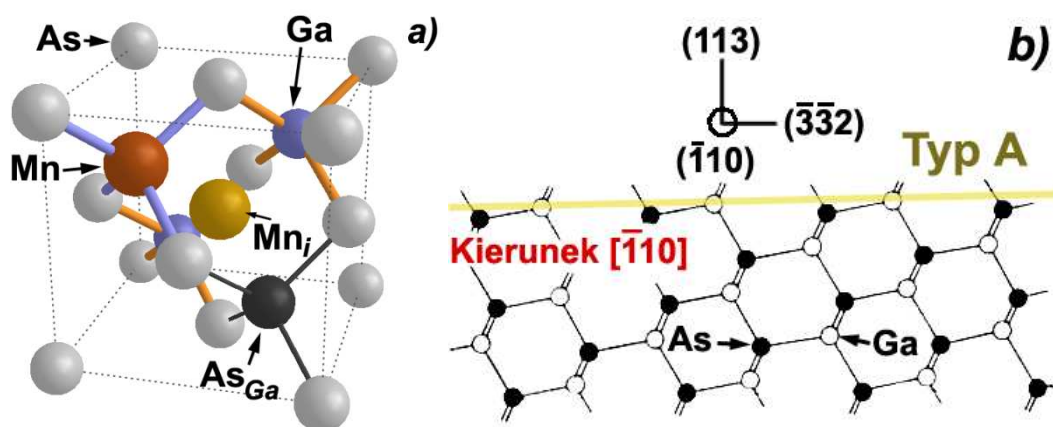
^a Z ang. - superconducting quantum interference device.

1 Podstawowe właściwości (Ga,Mn)As

1.1 Struktura krystaliczna

Idealny materiał (Ga,Mn)As składa się z komórek GaAs o strukturze blendy cynkowej (Rys. 1.1a), w których część jonów galu została losowo zastąpiona przez atomy manganu [7]. Wyniki badań rozpraszania rentgenowskiego pokazują, że stała sieci (Ga,Mn)As spełnia prawo Vegarda i zwiększa się liniowo wraz ze wzrostem koncentracji Mn [8,9,10]. Epitaksjalne kryształy (Ga,Mn)As są naprężone ze względu na niedopasowanie parametru sieciowego (Ga,Mn)As i podłoża. W przypadku warstwy (Ga,Mn)As na podłożu GaAs (mającym mniejszą stałą sieci), występują naprężenia ściskające w płaszczyźnie, natomiast, przy zastosowaniu warstwy buforowej (Ga,In)As powstają naprężenia rozciągające.

Atomy poszczególnych pierwiastków stopu (Ga,Mn)As nominalnie mają następujące konfiguracje elektronowe: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^1$ dla galu, $[\text{Ar}]3d^54s^2$ dla manganu i $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^3$ dla arsenu. Zatem naturalną pozycją dla wbudowanego w sieć GaAs manganu jest węzeł w pozycji galowej, gdzie dwa elektrony 4s manganu mogą zastąpić w tworzeniu wiązań dwa elektrony 4s galu [7,11]. Jon manganu znajduje się w stanie 2+ i silnie wiąże elektron wprowadzając dziurę pasmową do kryształu [12]. Ze względu na brak (w porównaniu do jonu As) elektronu na powłoce 4p, mangan działa jako płytki akceptor o energii wiązania dziury około 100 meV [13,14]. Oprócz dziury pasmowej jon Mn jest również źródłem zlokalizowanego momentu magnetycznego o wartości $5\mu_B$.



Rysunek 1.1. a) Struktura krystalograficzna (Ga,Mn)As z najbardziej rozpowszechnionymi defektami: Mn_i, As_{Ga}. b) Orientacja podłoża GaAs (113)A.

Wzrost niskotemperaturowy metodą MBE powoduje powstanie różnego rodzaju defektów strukturalnych GaAs takich jak: antypołożeniowe atomy As w pozycjach Ga (As_{Ga}) [15] i luki w pozycjach atomów galu [16]. Dodatkowo, niska rozpuszczalność manganu prowadzi do powstania defektów międzywęzłowych Mn_i przy wzroście koncentracji Mn [17]. Wśród defektów największy wpływ na właściwości magnetyczne mają defekty międzywęzłowe Mn_i. Związane jest to z tym, że jony Mn w pozycjach międzywęzłowych są podwójnymi donorami [18], czyli osłabiają oddziaływanie zachodzące za pośrednictwem dziur, oraz są sprzężone antyferromagnetycznie z najbliższymi podstawieniowymi jonami Mn.

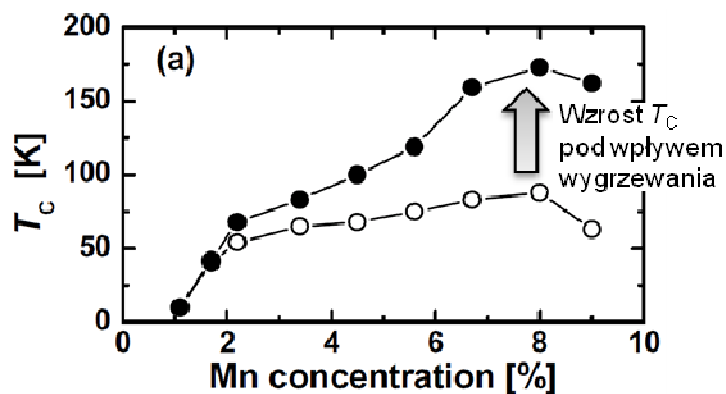
Na Rys. 1.1b pokazano schematycznie orientację podłoża (113)A. (Ga,Mn)As na podłożu GaAs (113)A zachowują strukturę krystaliczną blendy cynkowej. Prawo Vegarda jest również spełnione [19]. Zasadnicza różnica w porównaniu do (Ga,Mn)As osadzonego na podłożu GaAs (001) polega na powstaniu naprężenia ścinającego, co powoduje obniżenie symetrii. Takie obniżenie symetrii pozwala na porównanie danych eksperymentalnych z modelem *p-d* Zenera w ogólnym przypadku (co będzie dyskutowane w rozdziale 4.6).

1.2 Temperatura Curie

Uporządkowanie ferromagnetyczne stosunkowo odległych domieszek^a Mn w półprzewodniku wynika z antyferromagnetycznego oddziaływania wymiany pomiędzy momentami magnetycznymi jonów $3d$ Mn a delokalizowanymi nośnikami ładunku. Zakrojone na szeroką skalę badania doświadczalne (Ga,Mn)As z ostatnich kilku lat wykazały kilka ciekawych właściwości, na przykład: niższą koncentrację dziur niż koncentracja x jonów Mn, lub niespodziewanie małą magnetyzację nasycenia M_S , dla wysokiej wartości x . Te osobliwości związane są z nierównowagowym wzrostem (Ga,Mn)As metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych. Taki wzrost prowadzi do dużej gęstości defektów strukturalnych, głównie jonów Mn w pozycjach międzywęzłowych [20,21]. Takie defekty działają nie tylko jako podwójne donory, (a więc każdy taki defekt usuwa dwie dziury z materiału) ale także są sprzężone antyferromagnetycznie z sąsiednimi podstawieniowymi jonami Mn [22,23]. Wykazano jednak, że koncentracja dziur, temperatura Curie i namagnesowanie nasycenia mogą być zwiększone poprzez wygrzanie w temperaturze porównywalnej [24,25] lub niższej niż [20] temperatura wzrostu. Rys. 1.2 przedstawia wyniki przeprowadzonych pomiarów temperatury Curie dla próbek (Ga,Mn)As „as-grown” oraz wygrzanych. Niskotemperaturowe wygrzewanie (w temperaturze około 200 °C) prowadzi do wyraźnego zwiększenia T_C , zwłaszcza przy dużych koncentracjach jonów Mn. Jest to spowodowane dyfuzją większości międzywęzłowych jonów Mn z wnętrza warstwy do wolnej powierzchni, gdzie następuje ich pasywacja [17,26]. Pod wpływem wygrzewania gęstość dziur również się zwiększa [23]. Zwiększenie koncentracji dziur oraz zmniejszenie ilości

^a W fizyce półprzewodników zawartość domieszek nie przekracza ułamek procenta, natomiast w rozcieńczonych półprzewodnikach półmagnetycznych zawartość jonów magnetycznych jest znacznie większa, w związku z czym używanie terminu „domieszka” nie jest poprawne. Jednak ze względu na brak odpowiedniego terminu określającego jony magnetyczne, w ramach tej rozprawy będzie używany termin domieszka.

antyferromagnetycznie sprzężonych momentów magnetycznych prowadzi do zwiększenia temperatury Curie. Najwyższa uzyskana do chwili obecnej temperatura Curie wynosi 190 K [4,5].



Rysunek 1.2. Zależność temperatury Curie od koncentracji jonów Mn dla próbek „as-grown” (puste kółka) oraz wygrzanych (wypełnione kółka) [27].

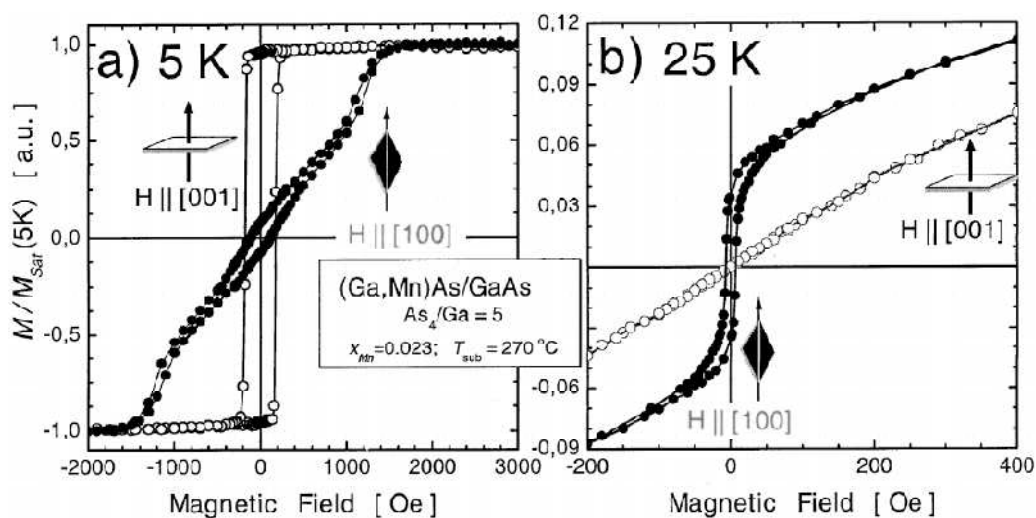
1.3 Anizotropia magnetyczna

Spowodowana przez silne sprzężenie spin-orbita ścisła korelacja pomiędzy właściwościami magnetycznymi i elektronowymi półprzewodników magnetycznych wiąże gęstość stanów tego materiału z jego właściwościami magnetycznymi i oferuje wiele nowych efektów i ich zastosowań. W miarę postępu badań tego materiału, stało się jasne, że szczegółowe zrozumienie podstawowych właściwości anizotropii magnetycznej ma kluczowe znaczenie w projektowaniu urządzeń i ich optymalizacji.

Anizotropia kształtu jest związana z istnieniem oddziaływań dipolowych pomiędzy momentami magnetycznymi, które mają największy zasięg spośród wszystkich oddziaływań, istotnie wpływających na właściwości magnetyczne układu. Długozasięgowość oddziaływań dipolowych powoduje zależność anizotropii od geometrycznego kształtu próbki. W przypadku cienkich warstw magnetycznych anizotropia kształtu prowadzi do ustawienia namagnesowania w płaszczyźnie próbki. Wielkość anizotropii kształtu jest ściśle związana z wielkością namagnesowania nasycenia poprzez relację $E_D = 2\pi M_S^2$. Ze względu na niewielkie wartości namagnesowania nasycenia (typowe wartości M_S dla (Ga,Mn)As wynoszą kilkadziesiąt emu/cm^3) anizotropia kształtu odgrywa drugorzędną rolę, jednak staje się bardzo istotna w pobliżu reorientacji osi łatwych namagnesowania, gdy inne wkłady do anizotropii są skompensowane.

Niskotemperaturowy epitaksjalny wzrost warstw powoduje niedopasowanie stałych sieciowych warstwy magnetycznej oraz podłoża (lub warstwy buforowej). Otrzymane w ten sposób warstwy są pseudomorficzne względem podłoża GaAs. Niedopasowanie sieci krystalicznej powoduje powstanie naprężenia epitaksjalnego, które jest główną przyczyną istnienia anizotropii magnetycznej w (Ga,Mn)As. W zależności od naprężeń epitaksjalnych materiał ten może mieć łatwe osie namagnesowania skierowane zarówno prostopadle do płaszczyzny w przypadku naprężeń rozciągających [28,29] lub w płaszczyźnie warstwy w przypadku naprężeń ściskających [30,31]. W tym ostatnim przypadku podstawową anizotropią w płaszczyźnie próbki może być albo anizotropia dwuosiowa z kierunkami wyróżnionymi [100] i [010], albo jednoosiowa z kierunkiem wyróżnionym [110] lub $[\bar{1}10]$ (patrz pracy [32,33]). Jednak anizotropia tego materiału jest bardziej skomplikowana. Na przykład w warstwach wyhodowanych na podłożu GaAs, w których występuje naprężenie ściskające, a zatem oczekiwany jest kierunek łatwy namagnesowania znajdujący się w płaszczyźnie próbki, zaobserwowano namagnesowanie

skierowane prostopadłe do płaszczyzny próbki [32,34]. Stanowi to potwierdzenie wpływu na anizotropię magnetyczną innych czynników takich jak koncentracja dziur i temperatura. Na Rys. 1.3 jest przedstawiony przykład takiego zachowania anizotropii magnetycznej.

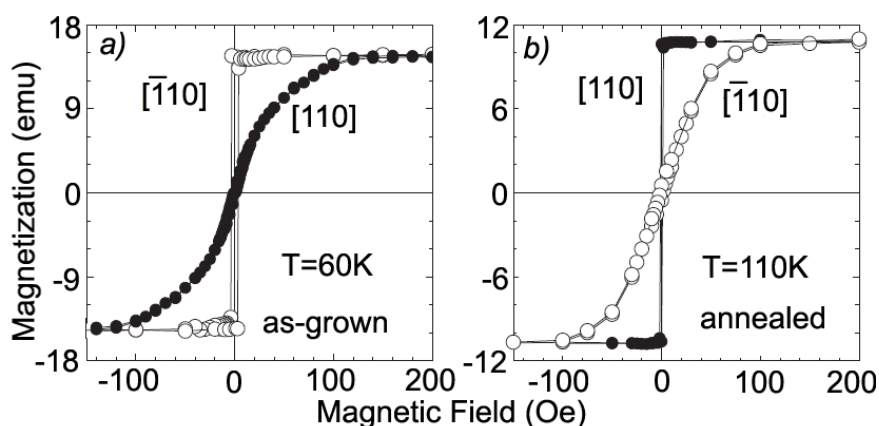


Rysunek 1.3. Krzywe magnesowania dla warstwy $\text{Ga}_{0.997}\text{Mn}_{0.023}\text{As}$ osadzonej na podłożu GaAs, zmierzone dla dwóch orientacji zewnętrznego pola magnetycznego: prostopadłej do powierzchni próbki (kółka puste) i równoległej do płaszczyzny próbki (kółka wypełnione). W temperaturze 5 K kierunek łatwy jest prostopadły do powierzchni próbki, zaś w 25 K – równoległy [34].

W typowych warstwach (Ga,Mn)As/GaAs z osiami łatwymi w płaszczyźnie próbki, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi [35,36], spodziewana jest czterokrotna symetria magnetyczna z osiami łatwego magnesowania skierowanymi wzdłuż kierunków $\langle 100 \rangle$ oraz $\langle 110 \rangle$. Ta dwuosiowa symetria jest obserwowana w niskich temperaturach, jednak oś łatwego namagnesowania skierowane są wyłącznie wzdłuż kierunków $\langle 100 \rangle$.

W dodatku do anizotropii dwuosiowej, wyniki eksperymentalne dla warstw (Ga,Mn)As/GaAs [31,32,37-42] wskazują na nierównoważność kierunków $[110]$ i $[\bar{1}10]$,

która prowadzi do jednoosiowej anizotropii w płaszczyźnie, jak to jest pokazane na Rys. 1.4. Ta anizotropia jednoosiowa nie jest przewidywana dla symetrii D_{2d} kryształu o symetrii T_d , naprężonego ściskająco. Takie zachowanie wskazuje na istnienie pewnego mechanizmu załamania symetrii, którego mikroskopowe pochodzenie nie jest jeszcze zidentyfikowane. Z danych eksperymentalnych wynika, że amplituda tej anizotropii nie zależy od grubości próbki, gdyż zarówno w warstwach o grubości $7\ \mu\text{m}$ [42] oraz $25\ \text{nm}$ (prawie trzy rzędy wielkości mniejszej) [33] zaobserwowana wielkość jest podobna. Eksperymenty z wykorzystaniem trawienia powierzchniowego wykluczyły także wpływ tlenku manganu na powierzchni próbki na występowanie tej anizotropii [17,43]. Powyższe prowadzi do konkluzji, że mechanizm odpowiedzialny za istnienie anizotropii jednoosiowej w płaszczyźnie próbki jest właściwością objętościową materiału.



Rysunek 1.4. Krzywe magnesowania w temperaturach bliskich T_C mierzone wzdłuż kierunków $[110]$ i $[\bar{1}10]$ dla próbek a) „as-grown” oraz b) po wygrzaniu pokazują silną anizotropię jednoosiową. Pod wpływem wygrzewania następuje reorientacja osi łatwej magnesowania [44].

2 Podstawowe właściwości (Ga,Mn)N

2.1 Wysokotemperaturowe DMS: zarys historyczny i stan obecny

Do końca lat 1980-tych, najbardziej znanymi i najbardziej badanymi spośród rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych były półprzewodniki typu II-VI (np. CdTe, ZnSe, CdSe, CdS, itp. ...) z domieszką jonów metali przejściowych (TM), które zastępują oryginalne kationy [45]. W takich półprzewodnikach walencyjność kationów odpowiada walencyjności jonu magnetycznego, dlatego niezbędne jest dodatkowe domieszkowanie do otrzymania materiału typu n lub typu p. Powszechnie uznaje się, że Mn w związkach typu II-VI znajduje się w stanie o wysokim spinie Mn^{2+} (d^5) charakteryzowanym przez $S = 5/2$. W takim układzie jony Mn nie wprowadzają i nie wiążą nośników, ale powodują obecność zlokalizowanych spinów. Przy niskiej gęstości nośników ładunku, DMS typu II-VI są paramagnetyczne ale pary najbliższych sąsiadów Mn-Mn są sprzężone antyferromagnetycznie z powodu oddziaływania nadwymiany bliskiego zasięgu. Natomiast, w związkach III-V jony Mn zastępują atom trójwartościowy, dostarczając zarówno zlokalizowane spiny jak i dziury ($Mn^{2+} + dziura$), w takim przypadku dodatkowe domieszkowanie jest zbędne do powstania oddziaływań spin-spin za pośrednictwem nośników [46,47].

Na przykład, zgodnie z wynikami badań optycznych, Mn w GaAs jest akceptorem scharakteryzowanym energią wiązania $E_A = 110$ MeV [48], co sugeruje, że zjonizowany

akceptor Mn^{2+} (d^5), wprowadza zlokalizowany spin $S = 5/2$ i dziurę do pasma walencyjnego. Jednakże, pomimo postępu technologicznego w przewyżnianiu ograniczeń wynikających z samokompensacji i słabej rozpuszczalności Mn w GaAs, temperatury Curie tego typu półprzewodników magnetycznych osiągają w dniu dzisiejszym wartości 150-190 K. Wyższe wartości zostały niedawno przewidziane dla związków $(\text{Ga,Mn})(\text{P,As})$ [49,50], ale eksperymentalnie zaobserwowano jeszcze niższe wartości [51].

Jeszcze mniej oczywista jest sytuacja w magnetycznie domieszkowanych azotkach i tlenkach. W tych materiałach niektóre grupy badawcze wykryły tylko paramagnetyczną odpowiedź, podczas gdy inne znalazły ferromagnetyzm istniejący w temperaturach znacznie powyżej temperatury pokojowej. Od strony teoretycznej, w tlenkach II-VI i azotkach III-V, krótka długość wiązania i mała wielkość oddziaływania spin-orbita powinna prowadzić do silnej hybrydyzacji $p-d$ i wysokiej wartości T_C . Według obliczeń w modelu pola średniego, oparte na GaN rozcieńczone półprzewodniki magnetyczne powinny wykazywać ferromagnetyzm powyżej temperatury pokojowej pod warunkiem, że koncentracja domieszek jonów metali przejściowych w nich jest rzędu 5% i że zawierają dużą gęstość dziur, powyżej 10^{20} cm^{-3} [6]. Ponadto, różne implementacje teorii funkcjonału gęstości (DFT^a) przewidują występowanie ferromagnetyzmu o wysokiej T_C w GaN domieszkowanym jonami Mn, Cr i V [52,53].

Jednak, gdy uzupełni się DFT symulacjami Monte Carlo, to wtedy teoretyczne wartości T_C zmniejszają się znacznie, aż do 55 K przy koncentracji jonów magnetycznych $x = 5\%$ [54] lub 30 K dla $x = 6\%$ [55]. Wysoka wartość T_C jest spodziewana jedynie przy obecności dziur w paśmie walencyjnym [56]. Badania fotoemisji absorpcji promieniowania X potwierdziły wzrost energii wymiany $p-d$ przechodząc z

^a Z ang. - density functional theory.

domieszkowanych magnetycznie arsenków do azotków oraz z tellurków do tlenków [57]. Niespodziewanie jednak, wyniki pomiarów magneto-odbicia światła spolaryzowanego wskazują na zmniejszenie rozszczepienia podpasm pasma walencyjnego, prowadząc do zmniejszenia lub nawet odwrócenia znaku sprzężenia $p-d$ [58,59,60].

Zastanawiające rozbieżności pomiędzy wynikami badań fotoemisyjnych i optycznych w domieszkowanych magnetycznie GaN i ZnO były wyjaśnione w ramach uogólnionej teorii [61], która wykracza poza przybliżenia wirtualnego kryształu i pola średniego oraz uwzględnia silne oddziaływania pomiędzy dziurami i zlokalizowanymi momentami magnetycznymi. Silne sprzężenie zwiększa energię wiązania domieszek magnetycznych i prowadzi do silnej lokalizacji dziur na jonach Mn^{2+} ($d^5 +$ dziura) w GaN, co powoduje, że konfiguracja zlokalizowanego centrum Mn^{3+} jest równoważna konfiguracji d^4 . W półprzewodnikach III-V następuje wyraźna tendencja zwiększenia lokalizacji neutralnego akceptora Mn wraz ze zmniejszeniem parametrów sieci krystalicznej, co można wywnioskować z wielkości przewodności hoppingowej dla GaAs, InP i GaP [62,63]. Powyższe stwierdzenie prowadzi do wniosku, że akceptor Mn w GaN o dużej energii jonizacji (równej 1,8 eV) [64,65], powinien być dobrze zlokalizowanym głębokim centrum domieszkowym. Tak silne sprzężenie $p-d$ przesuwa przejście metalizator, a tym samym pojawia się uporządkowanie ferromagnetyczne, do większej koncentracji dziur niż to przewidują wyniki obliczeń teoretycznych na podstawie przybliżeń wirtualnego kryształu i pola średniego. Jest to zgodnie ze stwierdzeniem, że zdelokalizowane lub słabo umiejscowione dziury są niezbędne do istnienia sprzężenia ferromagnetycznego [6,66]. Przewiduje się [61] (ale jeszcze nie jest to sprawdzone doświadczalnie), że przy osiągnięciu odpowiednio wysokiej koncentracji dziur - takiej, że stany związane są ekranowane – pojawi się ferromagnetyzm o wysokiej wartości T_C obliczonej w ramach przybliżeń kryształu wirtualnego i pola średniego.

Dane doświadczalne dla (Ga,Mn)N wykazują zadziwiająco szerokie spektrum właściwości magnetycznych: niektóre grupy badawcze znalazły wysokotemperaturowy ferromagnetyzm [67,68] z T_C aż do 940 K [68], zaś inne wykryły tylko paramagnetyczne właściwości, a ich wyniki pokazują, że sprzężenia spin-spin jest zdominowane poprzez oddziaływania antyferromagnetyczne. Ogólnie rzecz biorąc, pochodzenie ferromagnetyzmu w GaN domieszkowanym Mn nie jest jasne, obecnie istnieją dwa podstawowe podejścia do tej kwestii. Pierwsze podejście jest oparte na przybliżeniu pola średniego w modelu Zennera [6], natomiast w ramach drugiego podejścia ferromagnetyzm pochodzi z różnego rodzaju wydzieleni fazowych.

Zgodnie z modelem Zennera [6], w przypadku braku zdelokalizowanych lub słabo zlokalizowanych dziur, nie przewiduje się ferromagnetyzmu dla przypadkowo rozmieszczonych rozcieńczonych spinów. Rzeczywiście, ostatnie badania (Ga,Mn)N wskazują, że w próbkach zawierających do 6% rozcieńczonych jonów Mn, dziury są silnie zlokalizowane, a tym samym T_C poniżej 10 K jest zmierzona doświadczalnie [69,70]. Wyższe wartości T_C można uzyskać pod warunkiem, że zostaną opracowane skuteczne metody domieszkowania typu p dla rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych bazujących na azotkach.

Niespodziewanie jednak, ferromagnetyzm w pokojowej temperaturze sterowany polem elektrycznym został niedawno znaleziony w warstwach (Ga,Mn)N o niskiej zawartości Mn $\approx 0.25\%$ [71]. Tych wyników ($T_C \geq 300$ K) nie da się wytłumaczyć w ramach modelu $p-d$ Zennera, gdzie wzrost temperatury Curie jest liniowy ze stężeniem jonów Mn oraz gdzie dla $x < 0.5\%$, temperatura Curie nie powinna przekraczać 60 K.

Niektóre badania [72,73,74] wskazują na prawdopodobną obecność niektórych wtórnych faz pochodzących z niskiej rozpuszczalności jonów magnetycznych w GaN, jako źródeł ferromagnetyzmu. Niska rozpuszczalność jonów magnetycznych prowadzi do

separacji faz krystalicznych, tj. do wytrącania się związków magnetycznych, nanoklasterów ferromagnetycznych lub chemicznego podziału faz na regiony o wysokim i niskim stężeniu kationów magnetycznych, powstających bez zakłóceń budowy sieci krystalicznej. Pokazano niedawno, że agregacja jonów magnetycznych może być kontrolowana przez zmianę ich walencyjności. Szczególnie istotne w tym kontekście są dane dotyczące (Zn,Cr)Te, [75] (Ga,Fe)N, [76], a także (Ga,Mn)N, [74,77,78], gdzie została stwierdzona ścisła korelacja pomiędzy domieszkowaniem, właściwościami magnetycznymi i dystrybucją jonów magnetycznych.

Na ogół istnieje ścisły związek pomiędzy uporządkowaniem jonów i właściwościami magnetycznymi półprzewodników domieszkowanych magnetycznie. W szczególności, w zależności od różnych technik przygotowania i parametrów, spójnie wbudowane magnetyczne nanokryształy (jak wz-MnN w GaN [79,80]) lub wydzielenia fazowe (jak np. MnGa lub Mn₄N) mogą dać istotny wkład do całkowitego momentu magnetycznego badanych próbek. W szczególności, losowo rozmieszczone zlokalizowane spiny mogą dawać wkład paramagnetyczny do namagnesowania, podczas gdy obszary o dużej gęstości lokalnych magnetycznych kationów są odpowiedzialne za ferromagnetyczne właściwości [81]. W przypadku niskich stężeń domieszek magnetycznych, często jest trudnym wyzwaniem katagorycznie określenie pochodzenia uporządkowania ferromagnetycznego.

Do niedawna, większość obserwacji ferromagnetyzmu lub zachowania podobnego do ferromagnetycznego z temperaturami Curie w pobliżu temperatury pokojowej lub powyżej, wykonano przede wszystkim lub nawet wyłącznie na podstawie pomiarów histerezy magnetycznej. Jednakże, pomiary pośrednie takie jak magnetometria SQUID lub nawet pomiary anomalnego zjawiska Halla, mogą być niewystarczające do miarodajnego wnioskowania w tej sprawie, gdyż nie dają one informacji o ilości faz krystalicznych

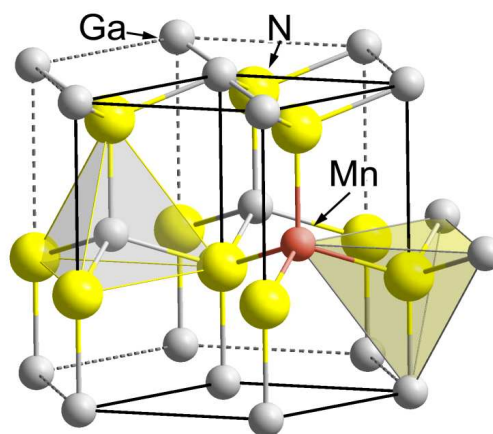
badanych próbek. W związku z tym, wymagany jest staranny i dokładny opis badanych materiałów w nanoskali. Może to być osiągnięte jedynie poprzez dokładne korelacje zmierzonych właściwość magnetycznych z wynikami pomiarów wykonanych przy pomocy zaawansowanych metod charakteryzacji materiałów, jak np. SXRD^a i EXAFS^b (rozpraszanie i absorpcja promieni rentgenowskich ze źródła synchrotronowego) oraz specyficznymi technikami mikroskopowymi z analizą chemiczną, które nadają się do wykrywania krystalograficznych i/lub chemicznych separacji fazowych.

2.2 Struktura krystaliczna

Warstwy (Ga,Mn)N krystalizują się w strukturze wurcytu odpowiadającej GaN, w której niektóre kationy są losowo zastąpione przez jony Mn. Na rysunku 2.1 schematycznie pokazana jest sieć krystaliczna azotku galu z manganem. Niestety, ograniczona rozpuszczalność jonów metali przejściowych w półprzewodnikach może doprowadzić do pojawienia się wytrażeń krystalicznych lub chemicznej separacji faz [76,79,82,83,84], tj. tworzenia regionów o takiej samej strukturze kryształu półprzewodnika, ale z odpowiednio wysokim i niskim stężeniem składnika magnetycznego.

^a Z ang. - synchrotron x-ray radiation diffraction.

^b Z ang. - extended x-ray absorption fine structure.



Rysunek 2.1. Struktura krystaliczna (Ga,Mn)N.

Jon Mn, znajdując się w pozycji podstawieniowej Ga, oddaje trzy elektrony na wiązania krystaliczne. W zależności od poziomu skompensowania, Mn może znajdować się w trzech różnych stanach ładunkowych: 1) zjonizowany akceptor Mn^{2+} , z pięcioma elektronami zlokalizowanymi na powłoce d ; 2) podstawieniowy mangan d^4 z czterema elektronami ciasno związanymi na powłoce d Mn; 3) Mn^{2+} + dziura (d^5 + dziura) z pięcioma elektronami na powłoce d manganu oraz dziurą zlokalizowaną na najbliższych anionach. W pierwszym przypadku (zjonizowany akceptor Mn^{2+} , z pięcioma elektronami zlokalizowanymi na powłoce d), jon manganu przyjmuje konfigurację elektronową d^5 i jego stan jest scharakteryzowany poprzez $S = 5/2$, $L = 0$. Moment magnetyczny jonu w stanie d^5 pochodzi wyłącznie ze spinu, a zatem, zachowanie namagnesowania takich jonów w zależności od temperatury i zewnętrznego pola magnetycznego opisuje się krzywą Brillouina. W drugim i trzecim przypadku jon manganu znajduje się w konfiguracji neutralnej Mn^{3+} ($S = 2$, $L = 2$). W tym przypadku nie jest możliwe zastosowanie funkcji Brillouina do opisu właściwości magnetycznych, i stosuje się bardziej skomplikowane modele teoretyczne.

3 Aparatura pomiarowa i metody badawcze

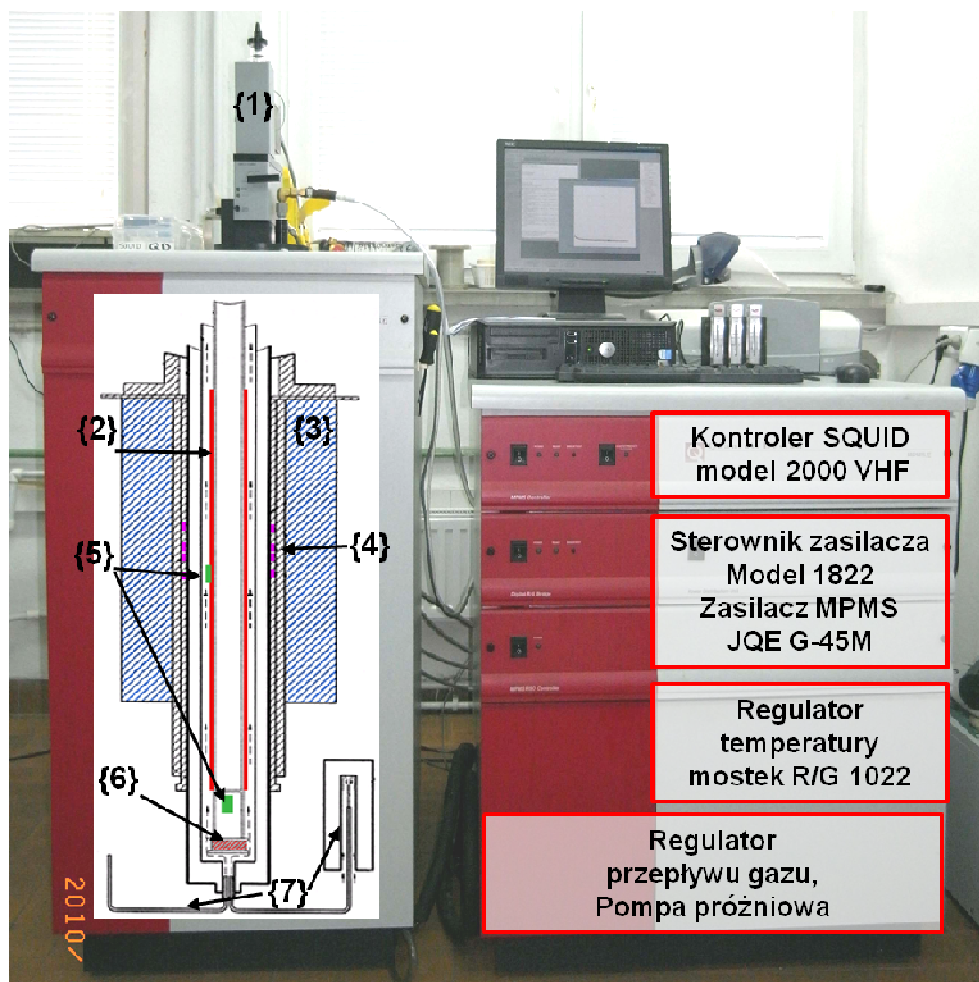
3.1 Magnetometria SQUID

3.1.1 Opis układu pomiarowego

Pomiary namagnesowania próbki w funkcji temperatury oraz przyłożonego pola magnetycznego wykonano przy pomocy magnetometru SQUID (nadprzewodnikowy interferometr kwantowy) Quantum Design MPMS 5 XL®. W tym układzie możliwe jest przykładanie pola magnetycznego H w zakresie $\pm 5\text{T}$ oraz zmiana temperatury w zakresie od 2 K do 350 K. Układ charakteryzuje się wysoką czułością pomiarową sięgającą 10^{-8} emu przy $H = 0$.

Schemat magnetometru SQUID jest przedstawiony na Rys. 3.1. Magnetometr SQUID składa się z kriostatu helowego oraz z konsoli kontrolującej wszystkie najważniejsze parametry pracy urządzenia.

Wewnątrz zbiornika zawierającego ciekły hel umieszczona jest cewka nadprzewodząca (Rys. 3.1{3}), wytwarzająca stałe pole magnetyczne w przestrzeni próbki. Wielkość pola magnetycznego określana jest na podstawie pomiaru natężenia prądu, płynącego przez cewkę. Zasilanie magnesu nadprzewodzącego zapewnia zasilacz *KEPCO JQE G-45M*. Natomiast wartość prądu podawanego na cewkę nadprzewodzącą oraz szybkość zmiany prądu w czasie są regulowane poprzez układ sterujący *QD Model 1802R/G* i oprogramowanie komputerowe.



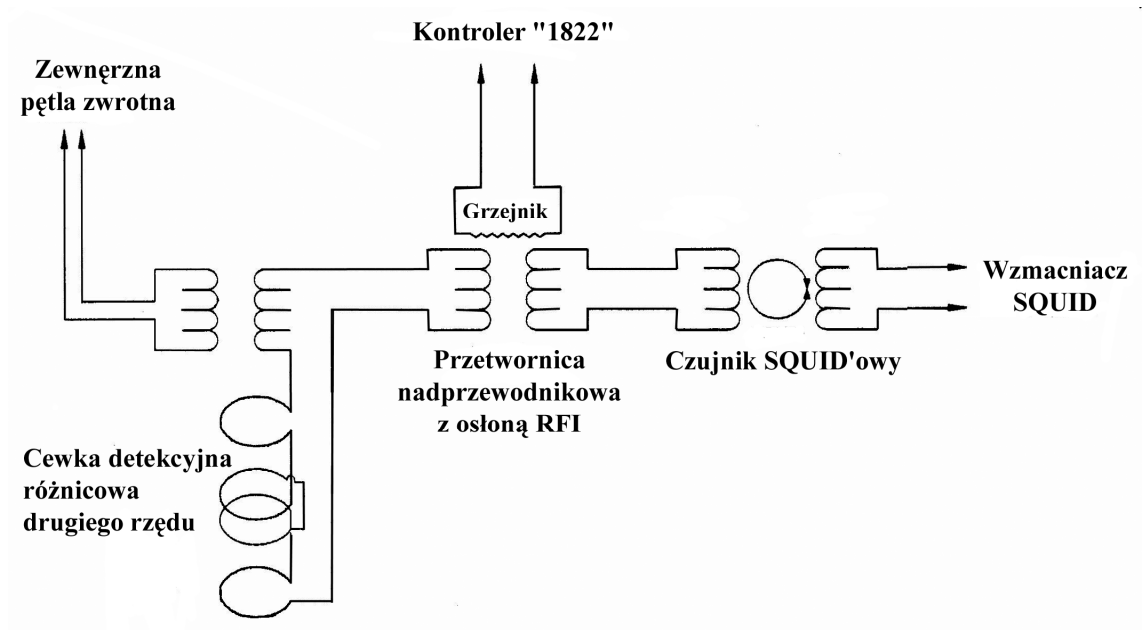
Rysunek 3.1. Schemat magnetometru SQUID MPMS XL-5. Oznaczenia wprowadzone na rysunku to odpowiednio: {1} układ kontrolujący położenie próbki względem cewek detekcyjnych (głowica RSO), {2} grzejnik komory próbki, {3} nadprzewodzący magnes, {4} cewki detekcyjne, {5} czujniki temperatury, {6} grzałka gazu podawanego do komory próbki, {7} układ wymiennika helu gazowego służący do kontroli temperatury.

Układ temperaturowy można podzielić na cztery części: czujniki temperatury (Rys. 3.1{5}), grzałka (Rys. 3.1{6}) i układ przepływu gazu (Rys. 3.1{7}). Dwa termometry o ujemnym współczynniku temperaturowym są wykorzystane do pomiaru temperatury. Pierwszy czujnik umieszczony na poziomie cewki detekcyjnej w komorze próbki, zaś drugi zamontowany od spodu komory próbki. Oba termometry są używane podczas pomiarów powyżej 14 K, natomiast przy temperaturach poniżej 14 K tylko dolny

czujnik temperatury jest aktywny. Jest to spowodowane wpływem silnych pól magnetycznych na precyzję termometrów poniżej 14 K. Dolny czujnik temperatury jest używany w całym zakresie temperatur, ponieważ jest ekranowany od wpływu pól magnetycznych. W celu uniknięcia różnic odczytu temperatury z dwóch czujników w okolicy 14 K, oprogramowanie podaje uśrednioną wartość temperatury w zakresie pomiędzy 10 a 14 K. Chłodzenie poniżej temperatury skraplania helu realizowane jest przy pomocy metody „pompowanego helu”, która polega na kontrolowanym wprowadzeniu małej ilości ciekłego helu z dewaru do obiegu chłodzenia. Ciekły hel zaczyna parować. Otrzymany w ten sposób gaz odpompowywany jest poprzez pompę próżniową i schładza komorę próbki poniżej 4.2 K. Zastosowane rozwiązania techniczne pozwalają na uzyskanie stabilności temperatury w komorze próbki rzędu 0.5 %.

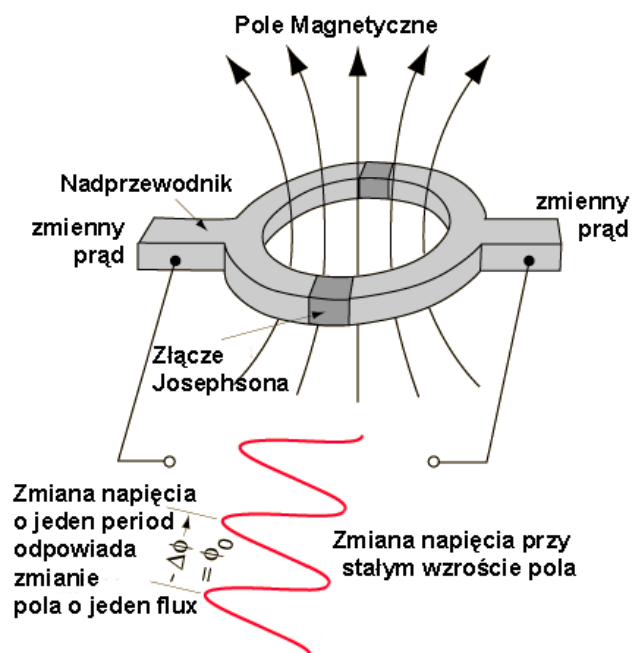
Układ detekcji sygnału MPMS SQUID składa się z bardzo czułych pętli detekcyjnych, nadprzewodnikowej przetwornicy z osłoną RFI^a, oraz czujnika SQUID i elektroniki sterującej. Nadprzewodnikowa przetwornica zawiera grzejnik, który jest używany do sterowania napięciem wejściowym pętli SQUID-owej w celu wygaszenia stałych prądów indukowanych w cewce detekcyjnej podczas zmiany pola magnetycznego w magnesie nadprzewodzącym. Schemat pętli detekcyjnych SQUID-a, oraz obwodu wejściowego pokazany jest na Rys. 3.2.

^a Z ang. - radio frequency interference.



Rysunek 3.2. Schemat układu detekcji sygnału MPMS SQUID [85].

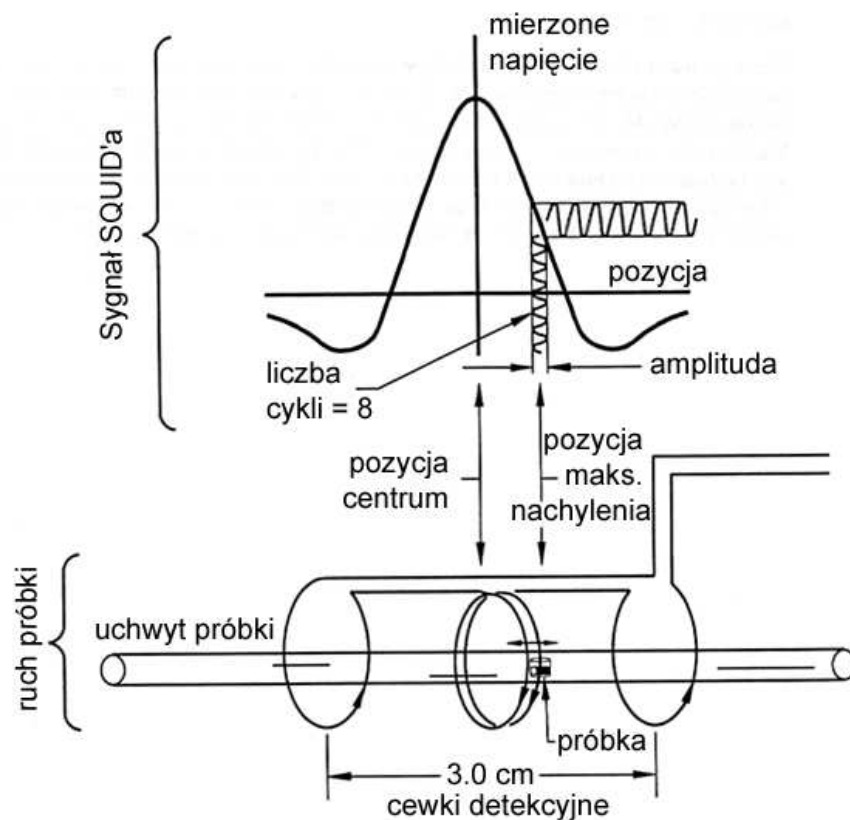
Pętle detekcyjne SQUID-a tworzą precyzyjnie zrównoważoną cewkę różnicową drugiego rzędu (taka cewka mierzy drugą pochodną strumienia pola magnetycznego pochodzącego od namagnesowania badanej próbki) o długości około 3 cm (1.2 cala) i średnicy 1.94 cm ($\approx 3/4$ cala). Taka cewka jest nieczuła (z dokładnością do 0.1 procenta) na jednorodne pole magnetyczne pochodzące z nadprzewodzącego magnezu, co powoduje to, że detektor SQUID-owy jest stosunkowo mało czuły na wahania pola w magnezie, nawet przy dużych zmianach pola magnetycznego. Sygnał zebrany przez cewkę detekcyjną, przesyłany jest do detektora SQUID-owego poprzez nadprzewodzącą przetwornicę z osłoną RFI charakteryzującej się poziomem wzmocnienia -3 dB i wyposażoną w filtr pasmowy, przepuszczający napięcie o częstotliwości około 20kHz. Taki układ pozwala systemowi pracować w bardzo zaszumionym otoczeniu bez skoków strumienia pola podczas pomiaru. Czujnik SQUID-owy jest zbudowany na bazie złącza Josephsona (Rys. 3.3). Dzięki powyższym rozwiązaniom, możliwe jest wykonanie pomiarów z bardzo wysoką czułością, do 10^{-8} emu.



Rysunek 3.3. Złącze Josephsona w czujniku SQUID-owym.

Bardzo ważnym udoskonaleniem układu pomiarowego jest zastosowanie głowicy oscylacyjnego ruchu próbki (głowica RSO^a). Układ RSO przesuwa próbkę ruchem sinusoidalnym przez cewki detekcyjne SQUID'a, oscylując wokół pozycji pomiarowej (patrz Rys. 3.4). W głowicy RSO jest zastosowany wysokiej jakości silnik serwo oraz procesor cyfrowej obróbki sygnałów. Serwo silnik w odróżnieniu od silników krokowych nie wstrzymuje ruchu do odczytu danych. Zastosowanie techniki detekcji fazy czulej („lock-in”) zmniejsza wpływ szumów niskoczęstotliwościowych na pomiar. Pomiary RSO są wykonywane z czułością 5×10^{-9} emu.

^a Z ang. - reciprocating sample option.



Rysunek 3.4. Układ RSO przemieszcza próbkę do góry i do dołu (na rysunku jest ruch w prawo - w lewo), oscylując wokół pozycji pomiarowej. Podczas ruchu próbki względem cewek pomiarowych MPMS MultiVu mierzy sygnał SQUIDowy proporcjonalny do momentu magnetycznego próbki.

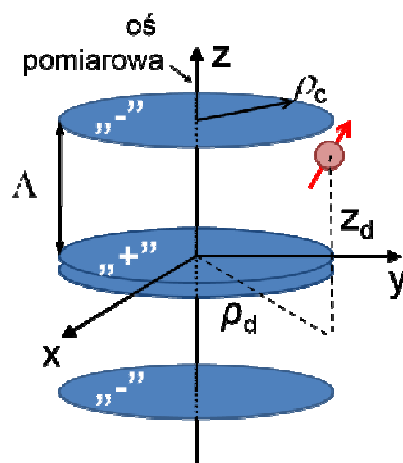
3.1.2 Wyznaczanie momentu magnetycznego.

Po dokonaniu akwizycji danych pomiarowych, oprogramowanie MPMS MultiVu wyznacza moment magnetyczny próbki. Wyznaczenie momentu magnetycznego odbywa się poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów funkcji odpowiedzi SQUIDA, policzonej dla punktowego dipola magnetycznego, do danych pomiarowych.

Oprogramowanie pomiarowe pozwala na analizę albo z wyznaczeniem położenia centrowania próbki, albo przy ustalonym położeniu centrowania próbki.

Istotną wadą tej metody jest przybliżenie próbki poprzez obiekt punktowy. W związku z tym moment magnetyczny wyznaczany przez oprogramowanie pomiarowe jest obarczony kilkuprocentowym błędem [86].

Dla obliczenia napięcia w cewce detekcyjnej indukowanego momentem magnetycznym próbki o skończonych wymiarach opracowano własną metodę obróbki sygnału SQUIDA. Wykorzystano w tym celu przybliżenie próbki objętościowej poprzez zbiór punktowych dipoli magnetycznych. W obszarze próbki została wprowadzona hipotetyczna siatka przestrzenna, w węzłach której umieszczone są punktowe dipole magnetyczne. Ponieważ część tych dipoli znajduje się poza osią pomiarową, to niezbędne jest policzenie funkcji odpowiedzi SQUIDA dla dipola magnetycznego dowolnie umieszczonego w przestrzeni.



Rysunek 3.5. Wprowadzone układy współrzędnych do obliczenia sygnału SQUIDA dla dowolnie umieszczonego w przestrzeni punktowego dipolu magnetycznego.

Ze względu na to że cewki detekcyjne są symetryczne względem osi z , natomiast badane próbki mają kształt prostopadłościanu, podczas obliczeń posługiwano się walcowym układem współrzędnych (Rys. 3.5). Wykonując sumowanie po wszystkich momentach magnetycznych, otrzymuje się ostateczną postać funkcji odpowiedzi SQUIDA we współrzędnych walcowych:

$$\begin{aligned}
 V_r^{SQUID} &= \frac{S}{N} \sum_{i=0}^N \int_0^{2\pi} \left(\frac{(z_r - \Lambda) \cos \varphi}{(\rho_r^2 + (z_r - \Lambda)^2)^{\frac{3}{2}}} - 2 \frac{z_r \cos \varphi}{(\rho_r^2 + z_r^2)^{\frac{3}{2}}} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{(z_r + \Lambda) \cos \varphi}{(\rho_r^2 + (z_r + \Lambda)^2)^{\frac{3}{2}}} \right) d\varphi \\
 V_z^{SQUID} &= \frac{S}{N} \sum_{i=0}^N \int_0^{2\pi} \left(\frac{\rho_c - \rho_{di} \cos \varphi}{(\rho_r^2 + (z_r - \Lambda)^2)^{\frac{3}{2}}} - 2 \frac{\rho_c - \rho_{di} \cos \varphi}{(\rho_r^2 + z_r^2)^{\frac{3}{2}}} \right. \\
 &\quad \left. + (z_r + \Lambda) \frac{\rho_c - \rho_{di} \cos \varphi}{(\rho_r^2 + (z_r + \Lambda)^2)^{\frac{3}{2}}} \right) d\varphi
 \end{aligned} \tag{3.1}$$

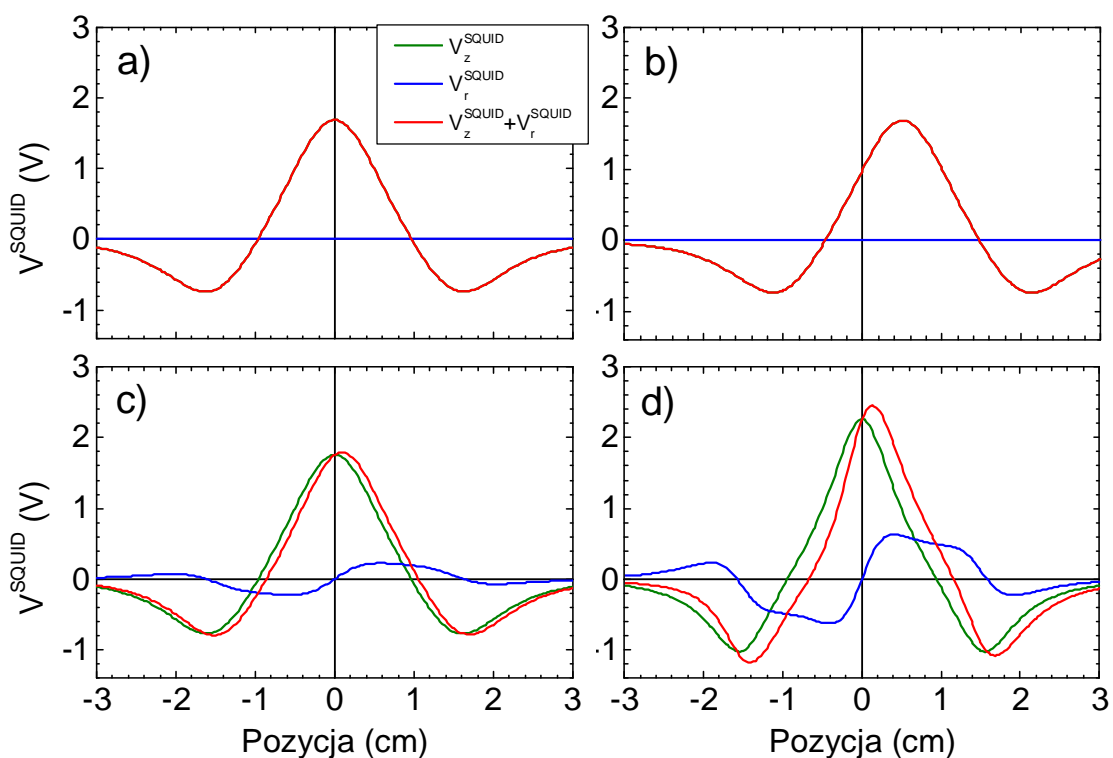
$$\text{gdzie: } z_r = z_{di} - z_{c0}, \rho_r^2 = \rho_{di}^2 - 2\rho_c \rho_{di} \cos \varphi,$$

ρ_{di} , z_{di} , φ – położenie i -tego dipolu magnetycznego względem centrum cewek detekcyjnych, Λ - odległość pomiędzy cewkami pomiarowymi, ρ_c - promień cewki detekcyjnej, N - liczba dipoli w siatce, S – stała kalibracyjna SQUID'a, V_z^{SQUID} oraz V_r^{SQUID} – napięcia mierzone przez układ dla momentu magnetycznego skierowanego wzdłuż oraz prostopadle do osi pomiarowej cewki.

Obliczenia numeryczne zostały wykonane w środowisku *Wolfram Mathematica*® 7.0. W obliczeniach sygnału SQUID'a dla próbki o skończonych rozmiarach geometrycznych zastosowano siatkę przestrzenną o odległości pomiędzy węzłami równej 0.01 cm. Użycie gęstszej siatki nie poprawia wyników, natomiast

znacząco wydłuża czas obliczeń. W dodatku A umieszczony jest napisany w tym celu program.

Na rysunku 3.6 przedstawione są funkcje odpowiedzi SQUIDA policzone dla momentu dipolowego punkowego. W przypadku gdy dipol magnetyczny jest umieszczony na osi cewki detekcyjnej, sygnał SQUID'a pochodzi wyłącznie od składowej równoległej do tej osi. Przy przesunięciu dipola wzdłuż osi z , funkcja odpowiedzi SQUID'owej również przesuwa się, jednak jej kształt i amplituda pozostają zachowane.



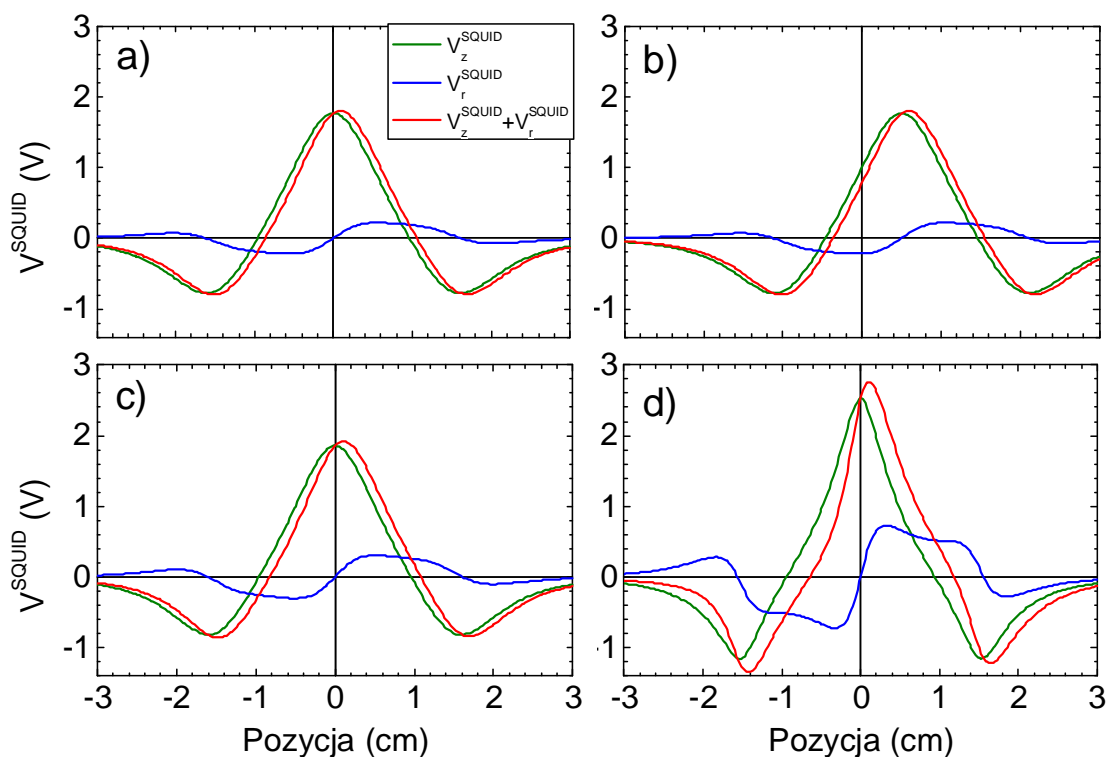
Rysunek 3.6. Policzony sygnał SQUID'a dla punkowego momentu magnetycznego.

a) wycentrowanego, b) przesuniętego wzdłuż osi „ z ” o 5 mm, c) odległego od osi „ z ” o 2 mm. d) odległego od osi „ z ” o 5 mm.

Jednak przy przesunięciu radialnym momentu magnetycznego, skierowanego prostopadle do osi z , powstaje dodatkowe napięcia indukowanego w cewce detekcyjnej.

Im większa jest odległość od osi z, tym większy jest wpływ składowej radialnej na mierzony sygnał. Natomiast sygnał pochodzący od momentu magnetycznego, skierowanego wzdłuż osi cewki detekcyjnej, ulega małemu zniekształceniu.

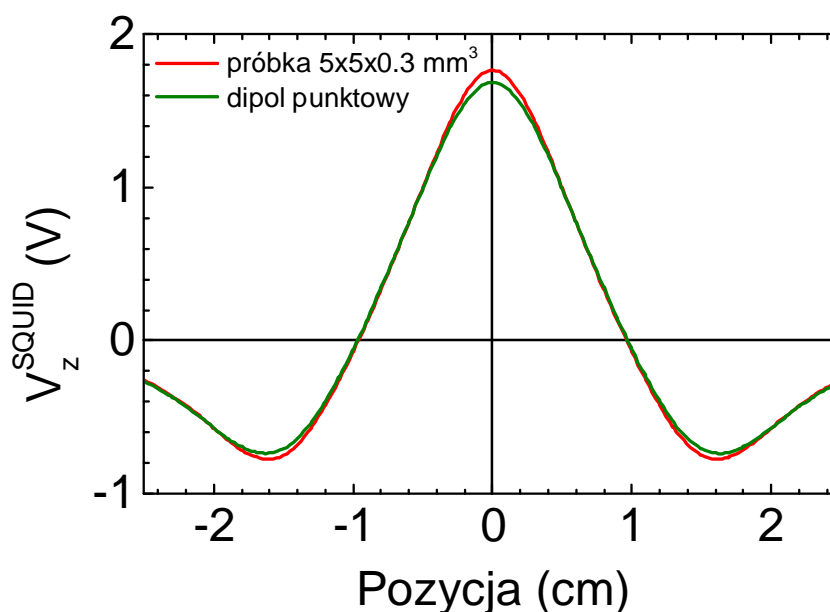
W przypadku próbki o skończonych wymiarach geometrycznych zależność kształtu sygnału SQUID'a od odległości od osi pomiarowej jest jeszcze większa, co jest pokazane na Rys. 3.7.



Rysunek 3.7. Wyliczony sygnał SQUID'a generowany przez próbkę o wymiarach 5x5x0.3mm (typowy rozmiar badanych w tej pracy próbek). Próbka jest: a) wycentrowana, b) przesunięta wzdłuż osi „z” o 5 mm, c) odległa od osi „z” o 2 mm. d) odległa od osi „z” o 5 mm.

Istotne jest również to, że w przypadku próbki umieszczonej na osi cewki detekcyjnej, skończone wymiary geometryczne powodują zmianę kształtu i amplitudy

sygnału, pochodzącego od momentu magnetycznego skierowanego wzdłuż tej osi. Na Rys. 3.8 pokazane jest porównanie sygnałów pochodzących od punkowego momentu dipolowego oraz próbki o wymiarach $5 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$. Zmiana sygnału, spowodowana skończonymi rozmiarami geometrycznymi, próbki prowadzi do błędnego wyznaczenia momentu magnetycznego przez oprogramowanie pomiarowe.



Rysunek 3.8. Policzony sygnał dla punkowego momentu dipolowego oraz próbki o skończonych wymiarach geometrycznych.

Ponieważ amplituda mierzonego sygnału jest wprost proporcjonalna do wartości momentu magnetycznego, to w celu otrzymania prawidłowej wartości momentu magnetycznego, wystarczy obliczyć odpowiednie współczynniki korygujące i wynik podawany przez program pomiarowy, pomnożyć/podzielić przez te współczynniki. Współczynniki obliczone zostały w następujący sposób: do obliczonego dla próbek o skończonym rozmiarze geometrycznym sygnału SQUID'a została dopasowana odpowiedź SQUID'a dla punkowego dipola magnetycznego. Wartości wyznaczone z tego

dopasowania są umieszczone w tabeli 3.1. Obliczeń dokonano dla typowych rozmiarów badanych próbek i ich różnych orientacji względem osi cewki detekcyjnej. Warto zauważyć, że dla próbek o kształcie sześcianu, niezależnie od ich wymiarów, obliczone współczynniki są praktycznie równe 1. Wielkość momentu magnetycznego obliczonego przez oprogramowanie pomiarowe, należy podzielić przez odpowiednią liczbę z tabeli 3.1. Obliczone poprawki są mniejsze niż 3%, jednak w pomiarach warstw (Ga,Mn)N, sygnał pochodzący od warstwy magnetycznej osiąga zaledwie kilka procent sygnału całkowitego (reszta pochodzi od podłoża). A zatem, niedokładność rzędu 3% w określeniu całkowitego sygnału prowadzi do niepewności pomiarowej rzędu 100%.

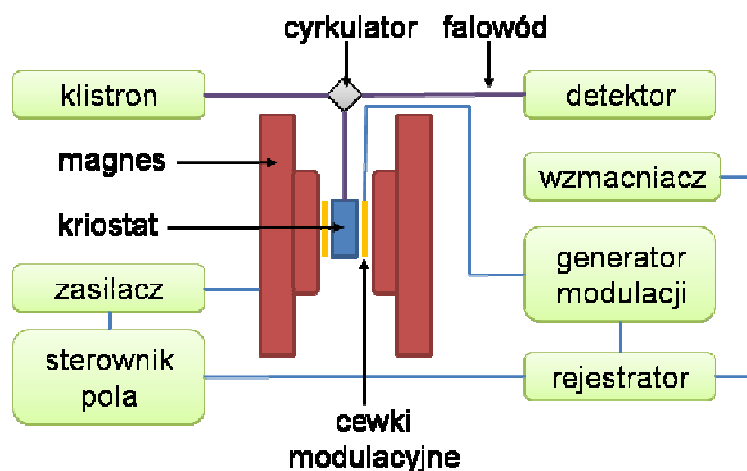
Rozmiar próbki (cm)			Współczynnik w zależności od kierunku osi pomiarowej		
x	y	z	równoległe do x	równoległe do y	równoległe do z
0.0	0.0	0.0	1.0000	1.0000	1.0000
0.5	0.5	0.03	0.9847	0.9847	1.0308
0.5	0.5	0.06	0.9849	0.9849	1.0305
0.5	0.4	0.03	0.9790	0.9954	1.0258
0.5	0.4	0.06	0.9792	0.9956	1.0254
0.5	0.4	0.1	0.9796	0.9960	1.0245
0.1	0.1	0.1	0.9999	0.9999	0.9999
0.2	0.2	0.2	0.9999	0.9999	0.9999
0.5	0.5	0.5	0.9995	0.9995	0.9995

Tabela 3.1. Współczynniki korygujące wartości momentu magnetycznego w zależności od kształtu próbki i jej orientacji względem osi detekcyjnej cewki. Dokładność wyznaczenia współczynników wynosi 1×10^{-4} .

W niniejszej rozprawie wszystkie wyniki zmierzone przy pomocy magnetometru SQUID zostały opracowane z uwzględnieniem geometrii badanych próbek.

3.2 Spektroskopia FMR

Do badań próbek techniką rezonansu ferromagnetycznego (FMR^a) wykorzystano spektrometr ESR^b firmy Bruker. Schemat typowego układu ESR przedstawiony jest na rysunku 3.9. Mikrofałe generowane są w klistronie, który umożliwia regulację mocy i (w bardzo ograniczonym zakresie) częstości promieniowania. Następnie, poprzez separujący źródło mikrofal od bloku detekcyjnego cyrkulator, kierowane są do wnęki rezonansowej, w której umieszczony jest kriostat helowy. Wychodzące z wnęki rezonansowej promieniowanie mikrofalowe zostaje przez cyrkulator skierowane do detektora. Wnęka rezonansowa umieszczona jest pomiędzy nabiegownikami elektromagnesu wytwarzającego jednorodne pole magnetyczne H .



Rysunek 3.9. Schemat typowego układu ESR.

W praktyce, w doświadczeniach rezonansowych przeprowadzanych w spektrometrach ESR zmieniane jest pole magnetyczne H a nie częstość mikrofal ω .

^a Z ang. - ferromagnetic resonance.

^b Z ang. - electron spin resonance.

Wynika to z faktu, że wytwarzanie i kontrola mikrofal w szerokim zakresie ich częstości, są nieporównywalnie trudniejsze niż uzyskanie jednostajnie zmiennego w czasie pola magnetycznego. Między nabiegownikami elektromagnesu znajdują się dodatkowe cewki modulacyjne, które wytwarzają sinusoidalnie zmienne pole magnetyczne o małej amplitudzie i częstości rzędu $10^4 \div 10^5$ Hz. Pole modulacyjne, które ma ten sam kierunek co pole H elektromagnesu sprawia, że blok detekcyjny zamiast zaabsorbowanej mocy promieniowania mikrofalowego P , rejestruje jej pochodną po polu magnetycznym dP/dH .

Rezonans ferromagnetyczny następuje wtedy, gdy częstotliwość fali elektromagnetycznej będzie równa częstotliwości precesji wektora namagnesowania. Maksymalne, rezonansowe, pochłanianie energii następuje przy częstości rezonansowej ω_R , gdy spełniony jest następujący warunek [87] (zawierający drugie pochodne energii swobodnej F dla położenia równowagi statycznej):

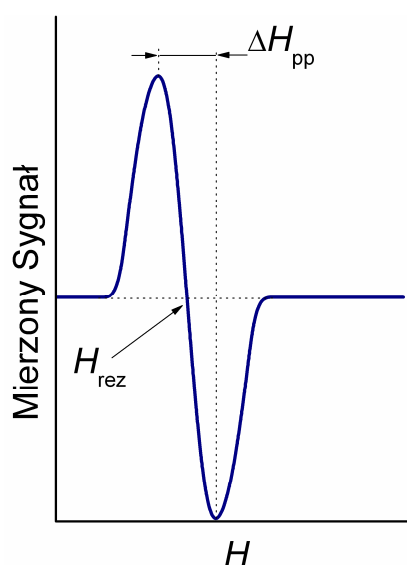
$$\left(\frac{\omega_R}{\gamma}\right)^2 = \frac{1}{\sin^2(\theta)} \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta \partial \varphi} \right)^2 \right] \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \theta} = \frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0$$

gdzie θ , φ - kąty kierunkowe wektora magnetyzacji, F - energia swobodna układu, $\gamma = g\mu_B\hbar^{-1}$ - stosunek giromagnetyczny elektronu, g - czynnik Landégo, μ_B - magneton Bohra, \hbar - stała Plancka.

Rezonans może zachodzić dla różnych par wielkości ω i H , jednak najczęściej stosowanym zakresem energii fotonów jest tzw. pasmo X o częstości promieniowania elektromagnetycznego około 9.5 GHz. Wynika to z optymalizacji funkcjonalności i łatwości użytkowania. Użycie źródła mikrofal o wyższej częstości wymaga silniejszych

pól magnetycznych. Ponadto większe ω oznacza krótszą długość fali mikrofal a tym samym mniejsze rozmiary wnęki, co utrudnia preparatykę próbek. Z drugiej strony korzystanie ze spektrometru wyposażonego w źródło mikrofal o częstotliwości niższej niż 9 GHz pociąga za sobą konieczność stosowania niższych wartości pól magnetycznych, co wprowadza ograniczenie na szerokość możliwych do badania linii rezonansowych.



Rysunek 3.10. Schematyczny kształt rejestrowanej linii rezonansu ferromagnetycznego. H_{rez} – pole rezonansowe, ΔH_{pp} - szerokość linii.

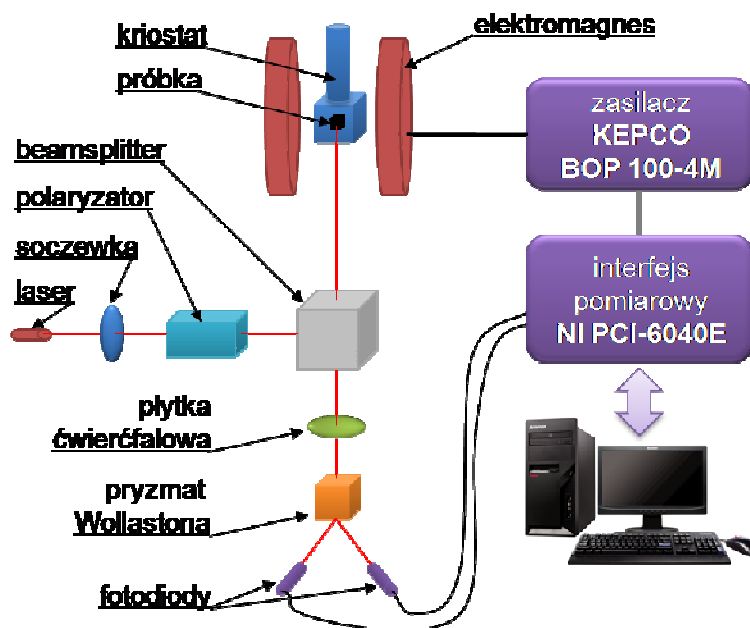
Kształt linii rezonansowej otrzymywanej w eksperymencie FMR przedstawiono schematycznie na Rys. 3.10. Jak wspomniano wyżej, spektrometr rezonansu spinowego rejestruje pochodną absorbowanej mocy promieniowania mikrofalowego po polu magnetycznym. W związku z tym rejestrowana linia rezonansowa nie ma „dzwonowego” kształtu lecz jest jej pochodną. Pole rezonansowe H_{rez} odpowiada punktowi, w którym następuje zmiana wypukłości/wkłęśności linii rezonansowej i w którym druga pochodna d^2P/dH^2 osiąga wartość minimalną.

Szerokość linii rezonansowej wygodnie jest zdefiniować jako odległość pomiędzy jej ekstremami (ang. peak-to-peak): H_{pp} . Jednak, wielkość ta nie jest tożsama z szerokością połówkową $\Delta H_{1/2}$ krzywej absorpcji rezonansowej. W przypadku, gdy krzywa absorpcji opisywana jest funkcją Lorentza, szerokość linii rezonansowej związana jest z szerokością połówkową przy pomocy relacji: $\Delta H_{1/2} = \sqrt{3}H_{pp}$. W rzeczywistości linie rezonansu ferromagnetycznego wykazują kształty dużo bardziej złożone, zwłaszcza w przypadku będącego przedmiotem zainteresowania tej rozprawy materiału (Ga,Mn)As. Ich kształty nie muszą być zgodne z pochodną funkcji Lorentza, ze względu na nakładanie się linii na skomplikowane tło lub wpływ innych efektów, których rezultatem są krzywe będące pochodnymi splotu funkcji Lorentza i Gaussa. Ponadto linia bardzo często jest asymetryczna. Wówczas dla pełnego opisu kształtu trzeba zastosować bardziej wyrafinowaną obróbkę danych pomiarowych.

3.3 Magnetometria magnetoptyczna

Krzywe przemagnesowania mierzono wykorzystując magneto-ptyczny efekt Kerra bazujący na analizie polaryzacji lub eliptyczności wiązki światła odbitej od badanej próbki. Schemat wykorzystanego układu pomiarowego, bazującego na metodzie różnicowej przedstawiono na Rys. 3.11. Metoda różnicowa pomiaru krzywych magnesowania polega na pomiarze różnicy intensywności dwóch liniowo spolaryzowanych składowych wiązki światła odbitego o prostopadłych względem siebie płaszczyznach polaryzacji. Część optyczna układu pomiarowego składa się z takich elementów jak:

- laser półprzewodnikowy, emitujący spójną wiązkę światła o długości fali $\lambda = 637 \text{ nm}$;
- soczewka skupiająca wiązkę światła na powierzchni próbki;
- polaryzator krystaliczny Glana Tompsona;
- beamsplitter krystaliczny;
- płytka ćwierćfalowa;
- pryzmat Wollastona, rozczepiający wiązkę światła na dwie liniowo spolaryzowane o prostopadłych względem siebie płaszczyznach polaryzacji;
- dwie fotodiody.



Rysunek 3.11. Schemat układu magnetoptycznego.

Ustawienie soczewki ogniskującej przed polaryzatorem niweluje depolaryzację światła w soczewce. Zastosowanie płytki ćwierćfalowej pozwala na pomiar eliptyczności

światła odbitego, co eliminuje wpływ okienek kriostatu na mierzony sygnał (gdyż w polu magnetycznym wprowadzają one dodatkowe skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła). Zastosowanie beamsplitera pozwala na zrealizowanie stricte polarnej konfiguracji Kerra, w której wiązka światła pada prostopadle na powierzchnię próbki. W ten sposób mierzona jest wyłącznie składowa prostopadła namagnesowania.

Pole magnetyczne generowane jest za pomocą elektromagnesu, i może być zmieniane w zakresie ± 2 kOe. Odpowiednią temperaturę próbki zapewnia kriostat helowy CRYOMECH ST-15 z zamkniętym obiegiem chłodzenia. Kriostat ten pozwala na wykonywanie pomiarów w temperaturach od 10 K do 350 K.

Sterowanie układem pomiarowym odbywa się z komputera poprzez interfejs pomiarowy National Instruments DAQ PCI-6040E.

4 Badanie właściwości magnetycznych (Ga,Mn)As na podłożu GaAs (113)A

4.1 Opis badanych próbek

Badane warstwy (Ga,Mn)As zostały wyhodowane na podłożu GaAs o orientacji (113)A metodą niskotemperaturowej epitaksji z wiązek molekularnych [88]. Całkowita zawartość jonów x Mn wynosiła 6.4% i została wyznaczona za pomocą spektrometrii masowej jonów wtórych. Natomiast dwa razy mniejsza efektywna zawartość jonów Mn (jonów dających wkład do namagnesowania) została wyznaczona ze zmierzonej wartości namagnesowania nasycenia w niskiej temperaturze M_S . Zaobserwowane efektywne obniżenie wartości x jest spowodowane przede wszystkim obecnością jonów Mn w pozycjach międzywęzłowych. Takie defekty punktowe działają jako podwójne donory oraz tworzą silnie sprzężone antyferromagnetyczne pary z najbliższym podstawieniowym jonem Mn [21,22,89]. Pary te nie wnoszą wkładu do namagnesowania ani do oddziaływania ferromagnetycznego. Dlatego efektywna koncentracja jonów Mn, które generują M_{exp} , zostaje zmniejszona do wartości $x_{eff} = x - 2x_i$, gdzie $x_i N_0$ jest koncentracją jonów Mn w pozycjach międzywęzłowych, N_0 - koncentracją kationów. Dodatkowo wartość namagnesowania, mierzona eksperymentalnie, M_{exp} jest redukowana poprzez namagnesowanie dziur M_h , które jest skierowane w przeciwnym kierunku do momentów magnetycznych jonów manganu M_{Mn} . Z tego faktu wynika, że wartość $M_{Mn} = M_{exp} + |M_h|$ musi być obliczona z wykorzystaniem x_{eff} oraz namagnesowania dziur M_h , policzonego w ramach teorii pola średniego modelu $p-d$ Zener'a [6,35].

Obliczenia zostały przeprowadzone w sposób samo-uzgodniony, z określeniem koncentracji dziur z następującej zależności: $p = N_0(x - 3x_I) = N_0(3x_{eff} - x)/2$, z pominięciem efektów kompensacji ładunków [90].

Wygrzewanie próbek (Ga,Mn)As w temperaturach niższych lub porównywalnych z temperaturami hodowania [20,25] jest często stosowane do polepszenia parametrów materiałowych (Ga,Mn)As. Podczas wygrzewania zachodzi dyfuzja międzywęzłowych jonów Mn na powierzchnię próbki [17], dzięki czemu wzrasta x_{eff} , p oraz temperatura Curie. Badane w ramach tej pracy warstwy (Ga,Mn)As zostały wygrzane w 200°C. W ten sposób otrzymano trzy próbki o różnych parametrach: S1 – „as-grown”, S2 – wygrzana w ciągu 1.5h, S3 – wygrzana w ciągu 5h. Ze zmierzonych wartości M_{exp} określono wielkości x_{eff} oraz koncentracji dziur (patrz Tabela 4.1). Obliczona na podstawie modelu Zenera temperatura Curie $T_C^{obl.}$ jest porównywalna z wyznaczoną eksperymentalnie (patrz Tabela 4.1). Stosunkowo niewielki wzrost temperatury Curie pod wpływem wygrzania świadczy o tym, że proces dyfuzji międzywęzłowych jonów Mn na powierzchnie nie jest tak efektywny jak w warstwach (Ga,Mn)As wyhodowanych na podłożu GaAs o orientacji (001).

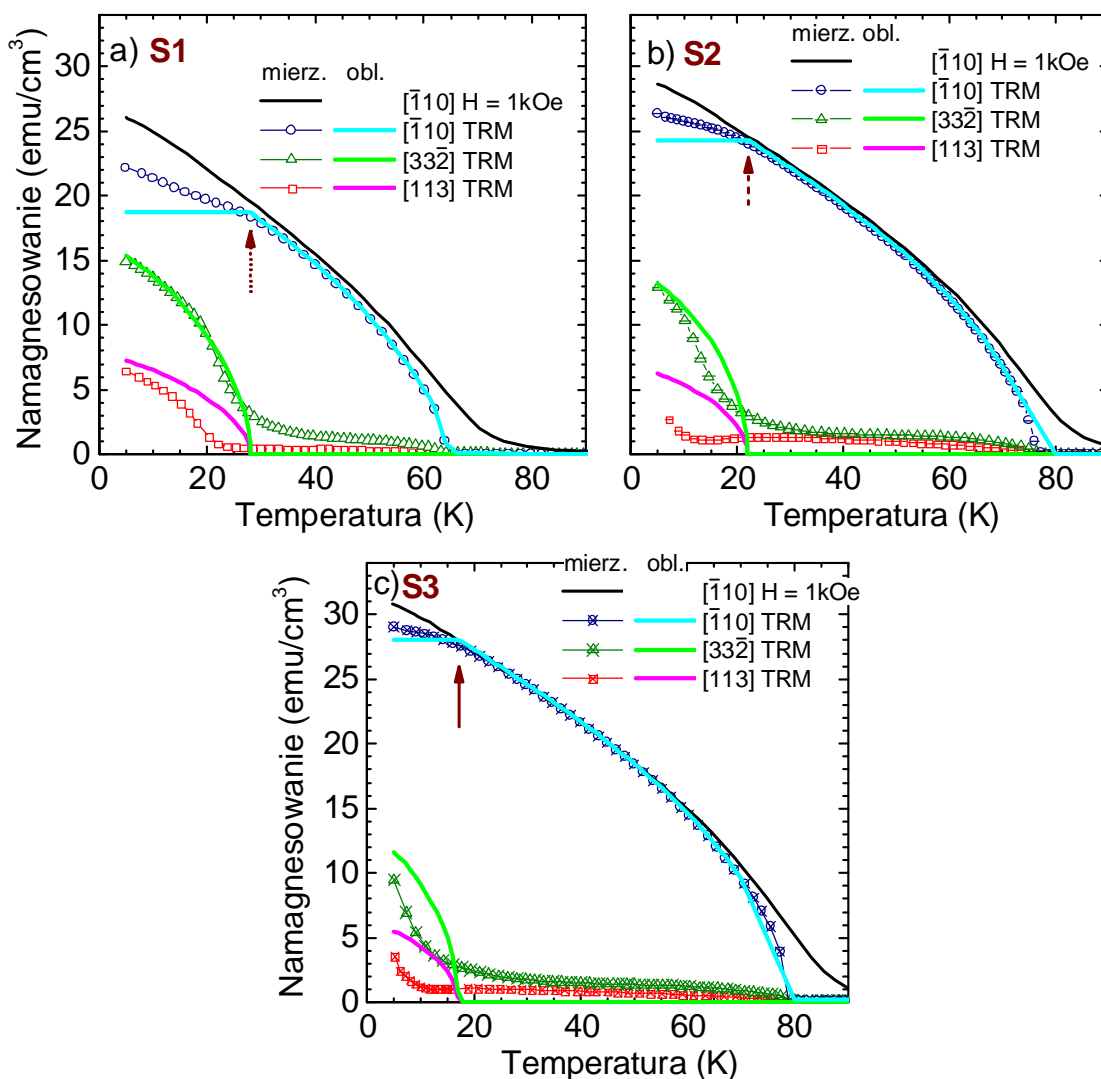
	Próbka	x_{eff} (%)	p (10^{20} cm ⁻³)	T_C (K)	$T_C^{obl.}$ (K)
S1	„as-grown”	2.7	2.0	65	46
S2	wygrzana w $T=200^\circ\text{C}$, przez 1.5h	3.1	3.3	77	73
S3	wygrzana w $T=200^\circ\text{C}$, przez 5h	3.3	3.8	79	85

Tabela 4.1. Wartości parametrów badanych próbek. Efektywna koncentracja jonów Mn oraz koncentracja dziur zostały wyliczone z eksperymentalnie zmierzonej wartości namagnesowania. Wartość T_C została określona z zależności $M(T)$.

4.2 Pomiar zależności namagnesowania od temperatury

Pomiar zależności pozostałości magnetycznej od temperatury daje możliwość jakościowej analizy anizotropii magnetycznej oraz pozwala na wyznaczenie temperatury Curie T_C . Podczas pomiaru przy pomocy magnetometru SQUIDowego, próbka najpierw była schłodzona poniżej temperatury Curie w polu zewnętrznym 1 kOe. Następnie zewnętrzne pole magnetyczne zostało wyłączone i był wykonany pomiar pozostałości magnetycznej jako funkcji rosnącej temperatury (TRM). Ponieważ pola resztkowe w magnezie są bardzo małe, to namagnesowanie próbki rotuje do najbliższego łatwego kierunku magnesowania, określonego tylko poprzez wewnętrzne pola anizotropii magnetycznej. Pomiary przeprowadzono dla trzech wzajemnie prostopadłych kierunków: $[113]$, $[33\bar{2}]$ oraz $[\bar{1}10]$. Zależność temperaturowa pozostałości magnetycznej dla próbek przed i po wygrzewaniu przedstawiona jest na Rys. 4.1.

Zarówno przed jak i po wygrzewaniu próbki składowa namagnesowania zmierzona wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ jest największa dla wszystkich badanych próbek oraz w całym zakresie temperatur jest praktycznie równa namagnesowaniu nasycenia. Namagnesowanie nasycenia w temperaturach dużo mniejszych od temperatury Curie zostało wyznaczone z pomiaru w polu magnetycznym $H = 1$ kOe. Ponieważ namagnesowanie pozostałych składowych ($[113]$, $[33\bar{2}]$) jest bardzo małe, to w tym zakresie temperatur anizotropia jednoosiowa o kierunku łatwym $[\bar{1}10]$ jest dominująca. Takie prawie idealnie jednoosiowe zachowanie przy $T \rightarrow T_C$ pozwala na wykorzystanie $TRM_{[\bar{1}10]}$ do określenia temperatury Curie. Z drugiej strony, poniżej pewnej temperatury T^* (zaznaczonej strzałkami na Rys. 4.1), $TRM_{[\bar{1}10]}$ staje się zauważalnie mniejsza niż $M_S(T)$, oraz inna składowa płaszczyznowa - $TRM_{[33\bar{2}]}$ - przybiera znaczące wartości, czemu towarzyszy również zwiększenie składowej $TRM_{[113]}$.



Rysunek 4.1. Temperaturowe zależności pozostałości magnetycznej próbek a) S1, b) S2, c) S3. Czarne linie pokazują wynik pomiaru w polu 1 kOe wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ podczas schładzania próbki. Połączone punkty pokazują wynik pomiaru termoremanencji wzdłuż różnych kierunków oznaczonych w legendzie. Ciągłe grube linie przedstawiają składowe namagnesowania obliczone na podstawie modelu dwóch stałych anizotropii: jednoosiowej i dwuosiowej w płaszczyźnie (001). Temperatura T^* , w której zachodzi reorientacja spinowa, zaznaczona strzałkami.

Zaobserwowana zmiana składowych namagnesowania wskazuje na odejście łatwego kierunku od kierunku $[\bar{1}10]$ poniżej pewnej temperatury charakterystycznej.

Takie zachowanie jest identyczne z ogólnym zachowaniem namagnesowania, zaobserwowanym w próbkach (Ga,Mn)As, osadzonych na podłożu GaAs o orientacji (001) z naprężeniem ściskającym [33,39,41,42,91,92]. W warstwach osadzonych na podłożu GaAs (001) anizotropia jednoosiowa o kierunku łatwym $[1\bar{1}0]$, dominująca w wyższych temperaturach, przechodzi w anizotropię dwuosiową o kierunkach łatwych namagnesowania $\langle 100 \rangle$. Reorientacja spinowa zachodzi w temperaturze, w której wartości stałych anizotropii jednoosiowej i dwuosiowej są sobie równe [91].

Przeprowadzając w stosunku do badanych próbek analogiczne rozumowanie jak i w przypadku (001) (Ga,Mn)As, można zastosować podobny opis za pomocą dwóch anizotropii płaszczyznowych (jednoosiowej i dwuosiowej), przy założeniu, że wektor namagnesowania rotuje w płaszczyźnie (001) (pod wpływem temperatury, bez zewnętrznego pola magnetycznego). Zakładając dodatkowo, że wartość stałej anizotropii jednoosiowej jest proporcjonalna do $M_S^2(T)$, natomiast stała anizotropii dwuosiowej jest proporcjonalna do $M_S^4(T)$ [91], oraz że te stałe są sobie równe w temperaturze T^* (w której zachodzi reorientacja spinowa), można jakościowo zamodelować rotację namagnesowania indukowaną zmianą temperatury, oraz obliczyć trzy składowe namagnesowania, mierzone przy pomocy SQUIDA. Pogrubione linie ciągłe na Rys. 4.1 pokazują wyniki takiego modelowania oraz w miarę dobrze oddają wynik eksperymentalny. Dlatego temperatura T^* jest identyfikowana jako taka temperatura, w której zachodzi reorientacja spinowa od anizotropii dwuosiowej z kierunkami łatwymi $\langle 100 \rangle$ do jednoosiowej z kierunkiem łatwym $[1\bar{1}0]$. Z drugiej strony, niezgodność krzywych zmierzonych oraz obliczonych, widoczna na Rys. 4.1, pokazuje, że należy zastosować bardziej skomplikowany model anizotropii magnetycznej. W szczególności, łatwo zauważyć, że z zachowania wartości TRM w niskiej temperaturze wynika, że namagnesowanie w 5 K odchodzi od kierunku $\langle 100 \rangle$ pod wpływem wygrzewania. Kąt pomiędzy kierunkiem $[100]$ a namagnesowaniem

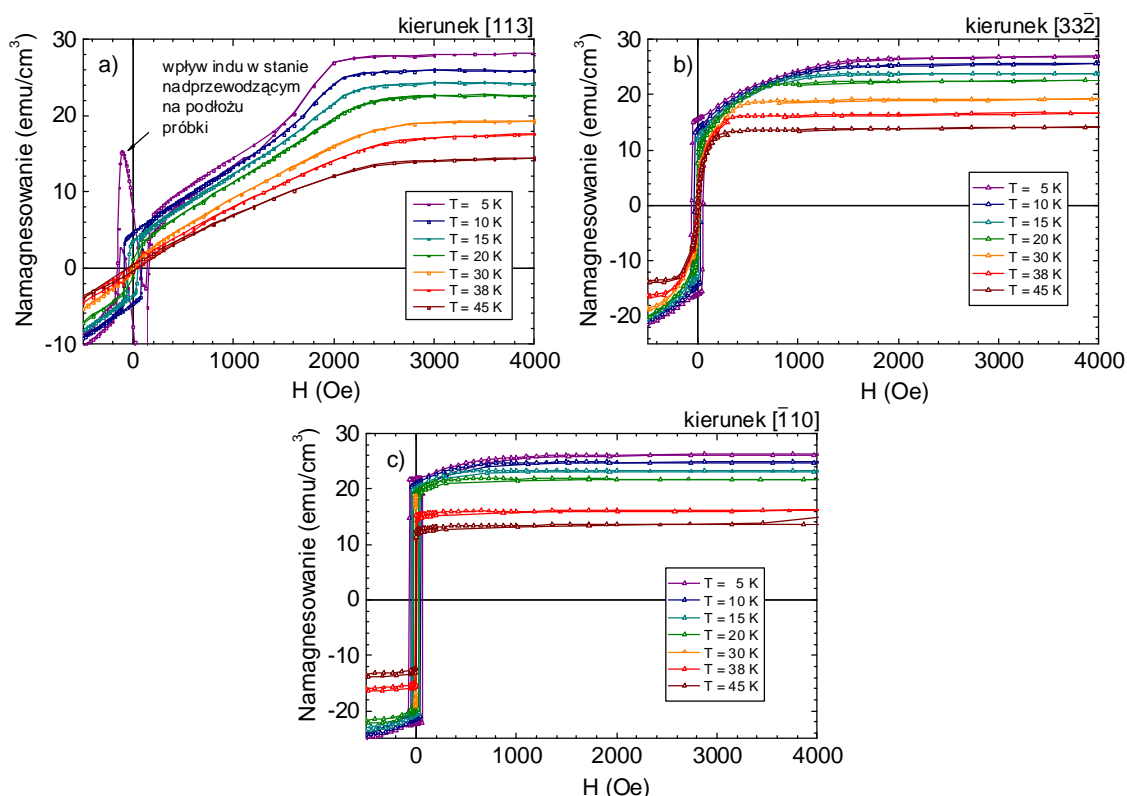
zwiększa się z 9 poprzez 19 do 26 stopni dla próbek odpowiednio S1, S2 i S3. Jednocześnie kąt pomiędzy wektorem \vec{M} a płaszczyzną (113) maleje z 13 do 7 stopni. Takie zachowanie wskazuje na to, że płaszczyzna, w której znajdują się obydwa łatwe kierunki magnesowania w niskiej temperaturze, odchyła się pod wpływem wygrzewania od płaszczyzny (001) do płaszczyzny (113).

4.3 Opis procesów magnesowania oraz anizotropii magnetycznej

Podstawowym pomiarem wykorzystanym do badań materiałów magnetycznych jest pomiar krzywej magnesowania w funkcji przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego o „piło-podobnej” zależności od czasu. Na podstawie otrzymanych w wyniku pomiaru krzywych histerezy wyznacza się podstawowe wielkości, charakteryzujące badany materiał: namagnesowanie nasycenia, pozostałość magnetyczną oraz pole koercji.

Oprócz tych parametrów istotny jest również kształt krzywej magnesowania. W anizotropowych magnetycznych materiałach kształt krzywej magnesowania jest ściśle związany z anizotropią magnetyczną. A zatem w takich materiałach, w zależności od kierunku pomiaru, zmienia się kształt krzywej magnesowania. Przy czym w przypadku, gdy pomiar jest wykonany wzdłuż osi łatwej magnesowania, magnetyzacja osiąga stan nasycenia przy mniejszych wartościach pola magnetycznego, niż przy pomiarach w innych kierunkach. Na Rys. 4.2 przedstawione są wyniki pomiarów krzywych magnesowania próbki S1 w trzech różnych wzajemnie prostopadłych kierunkach. Kształt krzywych

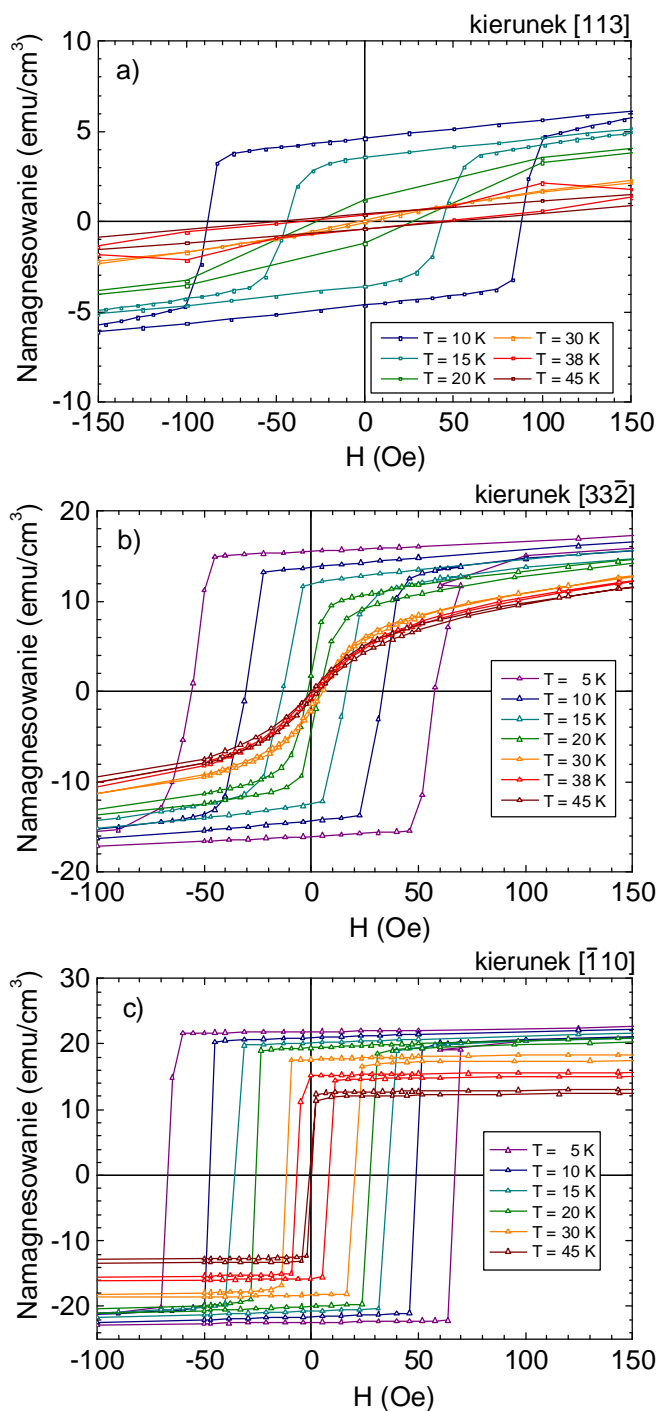
magnesowania, zmierzonych wzdłuż kierunku $[113]$, szczególnie w niskich temperaturach jest bardzo skomplikowany, co wskazuje na nietrywialny układ anizotropii.



Rysunek 4.2. Krzywe magnesowania próbki S1 zmierzone w polu magnetycznym przykładanym w różnych kierunkach: a) $H||[113]$, b) $H||[33\bar{2}]$, c) $H||[\bar{1}10]$. Anomalia krzywej magnesowania w małych polach, zmierzona w temperaturze 5 K w kierunku $[113]$, pochodzi od indu w stanie nadprzewodzącym, który został naniesiony na dolną powierzchnię podłoża próbki przed osadzaniem warstw.

Anomalne zachowanie namagnesowania w małych polach, zmierzone w temperaturze $T = 5$ K dla kierunku $[113]$, pochodzi od indu obecnego na dolnej powierzchni podłoża próbki, który znajduje się w stanie nadprzewodzącym i który wykorzystywany jest przy hodowaniu próbek metodą MBE w celu zapewnienia lepszego kontaktu termicznego. W związku z tym obszar niskich pól musi być pominięty przy dalszej analizie krzywych magnesowania, zmierzonych w temperaturach poniżej 10K.

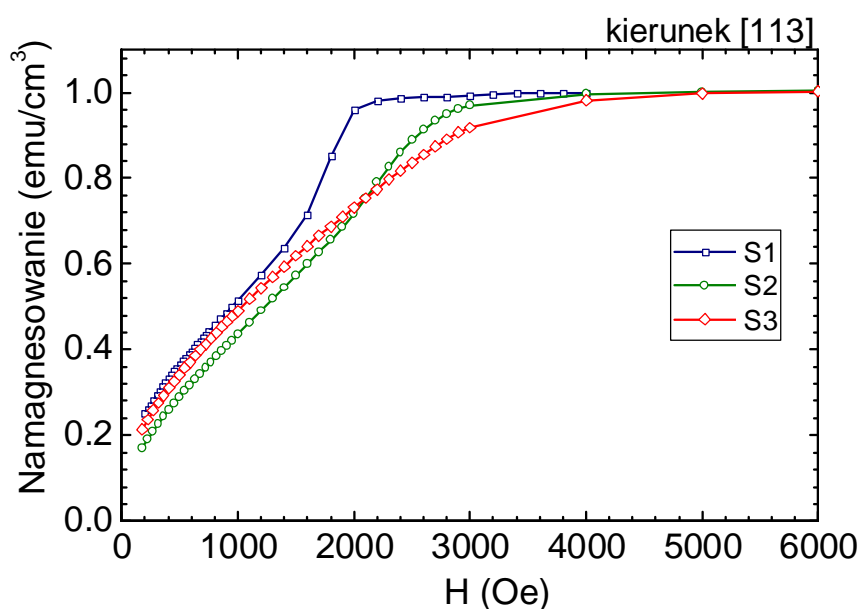
Natomiast w wyższych temperaturach krzywe magnesowania, typowe dla osi łatwej magnesowania, zostały zaobserwowane dla kierunku $[\bar{1}10]$.



Rysunek 4.3. Pętle histerezy dla próbki S1 zmierzone w polu magnetycznym przykładanym w różnych kierunkach: a) $H \parallel [113]$, b) $H \parallel [33\bar{2}]$, c) $H \parallel [\bar{1}10]$ (dane z

Rys. 4.2 w innej skali).

Na Rys. 4.3 przedstawione są histerezy zmierzone dla próbki S1. W temperaturach poniżej 20 K zostały zaobserwowane prostokątne pętle histerezy. Największe pole koercji stwierdzono dla kierunku [113], natomiast najmniejsze – dla kierunku $[33\bar{2}]$. Niezerowa wartość namagnesowania pozostałościowego w każdym z tych trzech kierunków świadczy o tym, że kierunek magnetyzacji nie jest skierowany wzdłuż żadnego z kierunków pomiarowych. Wraz ze wzrostem temperatury, histerezy zmierzone w kierunkach [113] oraz $[33\bar{2}]$ stają się coraz bardziej pochyle, natomiast histerezy zmierzone wzdłuż kierunku $[\bar{1}10]$ pozostają prostokątne. Taka ewolucja kształtu histerez prowadzi do wniosku, że wraz ze wzrostem temperatury kierunki [113] oraz $[33\bar{2}]$ stają się kierunkami magnesowania coraz bardziej trudnymi. Natomiast kierunek $[\bar{1}10]$ staje się kierunkiem łatwym magnesowania. Jest to zgodne z wynikami jakościowej analizy zachowania namagnesowania w funkcji temperatury, przeprowadzonej w rozdziale 4.2.



Rysunek 4.4. Znormalizowane krzywe magnesowania, zmierzone w temperaturze 5 K.

Kształt krzywej magnesowania ulega zmianie pod wpływem wygrzewania. Na Rys. 4.4 pokazane są znormalizowane krzywe magnesowania zmierzone w 5 K w kierunku [113] dla próbek przed i po wygrzaniu. Zmiana kształtu krzywej magnesowania wskazuje na zmniejszenia wpływu anizotropii kubicznej wraz z wygrzewaniem.

W celu bardziej precyzyjnego określenia anizotropii magnetycznej, wykonano dopasowanie fenomenologicznego modelu teoretycznego do eksperymentalnie zmierzonych krzywych magnesowania $\vec{M}(\vec{H})$. W pracach [93,94] wykazano, że precyzyjny opis anizotropii magnetycznej w (Ga,Mn)As (113)A wymaga uwzględnienia co najmniej czterech komponent anizotropii magnetycznej: anizotropii kubicznej z osiami wyróżnionymi $\langle 100 \rangle$, anizotropii jednoosiowej z kierunkiem $[1\bar{1}0]$ oraz dwóch anizotropii jednoosiowych z kierunkami trudnymi [113] i [001]. Pierwsze dwie stałe są powszechnie obserwowane w (Ga,Mn)As osadzonym na podłożu GaAs o orientacji (001) i wystarczają do jakościowego opisu warstw osadzonych na podłożu GaAs o orientacji (113). Dwie pozostałe anizotropie, zależne od orientacji podłoża, wynikają z naprężeń epitaksjalnych oraz zawierają anizotropię pochodzącą od efektu odmagnesowania. W prezentowanym w niniejszej pracy podejściu dwie pozapłaszczyznowe anizotropie jednoosiowe zostały połączone w jedną, z kierunkiem trudnym skierowanym pomiędzy kierunkami [001] a [113]. W takim przypadku energia swobodna układu przyjmuje postać:

$$\begin{aligned}
 F = & -\vec{H} \cdot \vec{M} + K_C(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) \\
 & + K_{u\bar{1}10} \sin(\varphi)^2 \sin(\theta)^2 \\
 & + K_{u1}[\cos(\theta) \cos(\theta_A) \\
 & - \cos(\varphi) \sin(\theta) \sin(\theta_A)]^2
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

gdzie:

\vec{H} – natężenie zewnętrznego pola magnetycznego,

\vec{M} - namagnesowanie próbki,

K_C - stała anizotropii kubicznej,

$K_{u\bar{1}10}$ - stała anizotropii jednoosiowej w płaszczyźnie,

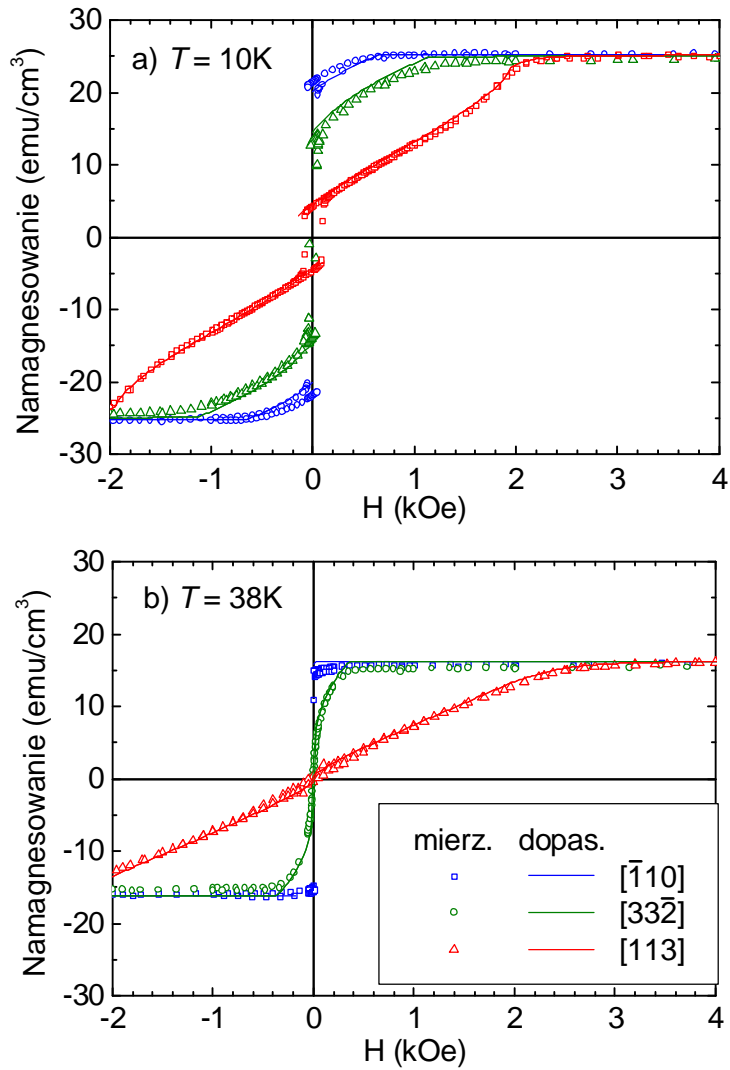
K_{u1} - stała anizotropii jednoosiowej pozapłaszczyznowej,

α_i - cosinusy kierunkowe wektora namagnesowania względem kierunków $\langle 100 \rangle$,

θ, φ - kąty kierunkowe wektora namagnesowania,

θ_A - kąt pomiędzy kierunkiem trudnym anizotropii pozapłaszczyznowej oraz kierunkiem $[311]$.

Minimalizując numerycznie energię swobodną, opisaną wzorem (4.1), względem zmiennych θ i φ , możliwe jest odtworzenie obrotu wektora namagnesowania \vec{M} , jeżeli startuje się z zadanej orientacji i dokonuje się zmiany kierunku lub amplitudy zewnętrznego pola magnetycznego. Dopasowując otrzymany „ślad” wektora namagnesowania do danych eksperymentalnych można wyznaczyć wartości stałych anizotropii magnetycznej. Tę procedurę zastosowano w różnych temperaturach dla próbek zarówno przed jak i po wygrzaniu dla trzech orientacji kierunku przykładanego pola magnetycznego. Na Rys. 4.5 pokazane są zmierzone (prezentowane już wcześniej na Rys. 4.2) oraz dopasowane zależności namagnesowania od pola dla próbki S1, dla dwóch różnych temperatur.



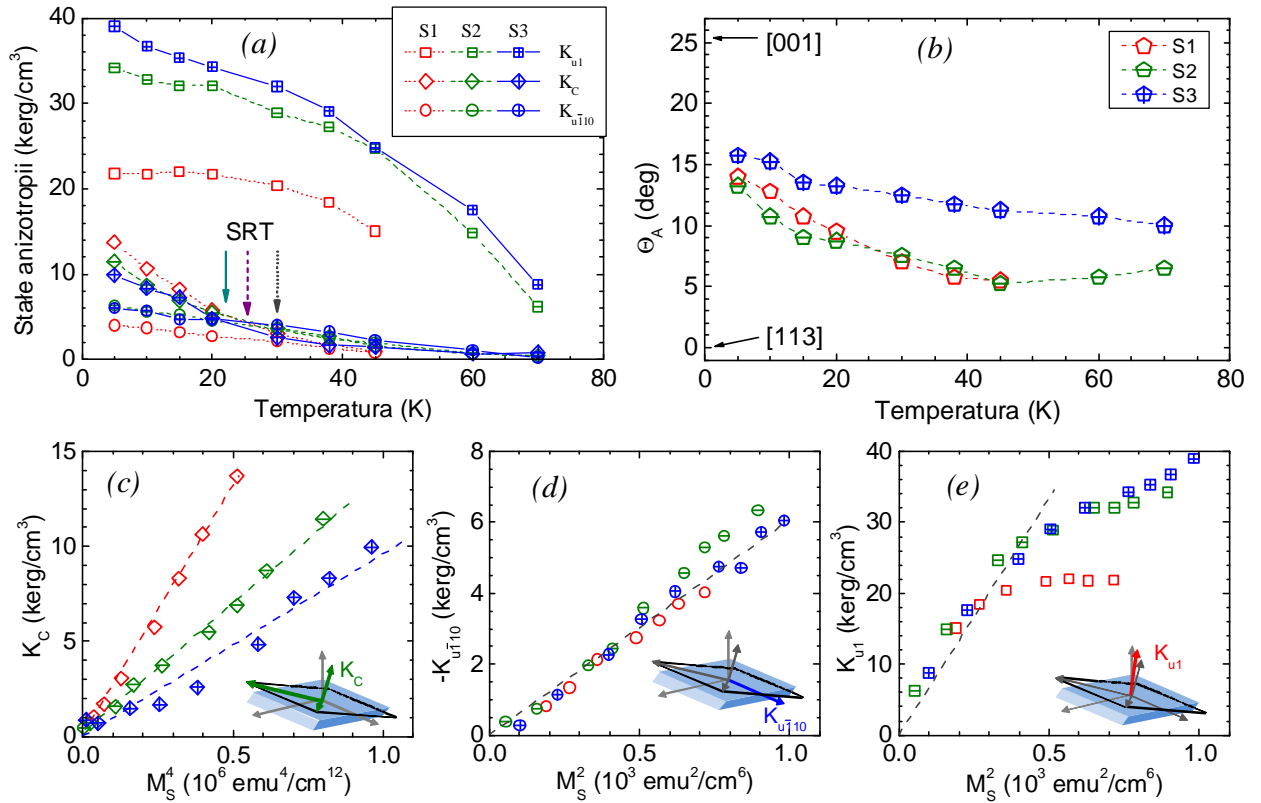
Rysunek 4.5. Przykładowe krzywe magnesowania próbki S1, zmierzone wzdłuż trzech wzajemnie prostopadłych kierunków $[113]$, $[33\bar{2}]$, $[\bar{1}10]$: a) w temperaturze poniżej reorientacji spinowej; b) w temperaturze powyżej reorientacji spinowej. Punkty pokazują wyniki eksperymentalne, natomiast linie ciągłe - wynik dopasowania.

Zależność temperaturowa trzech stałych anizotropii magnetycznej oraz kąta θ_A pokazana jest odpowiednio na Rys. 4.6a i Rys. 4.6b. Wartości wszystkich stałych anizotropii K_i maleją wraz ze wzrostem temperatury, oraz, podobnie jak i w (Ga,Mn)As na podłożu GaAs (001), stała kubiczna K_C (z osiami łatwymi $\langle 001 \rangle$) i anizotropia jednoosiowa w płaszczyźnie próbki są proporcjonalne do odpowiednio M_S^4 i M_S^2 ,

potwierdzając poprawność zastosowania podejścia monodomenowego do analizy otrzymanych obrotów namagnesowania. Zależności $K_C(T)$ oraz $K_{u\bar{1}10}(T)$ potwierdzają istnienie reorientacji spinowej zachodzącej w płaszczyźnie (001). Ta reorientacja spinowa wspomniana już przy okazji analizy danych *TRM* (patrz rozdział 4.2) zachodzi wtedy, gdy $K_C(T)$ oraz $K_{u\bar{1}10}(T)$ osiągają równe wartości. Odpowiednie temperatury zaznaczone są na Rys. 4.6a strzałkami. Co więcej te temperatury są zgodne z dokładnością do 2-3 K z temperaturami zaznaczonymi na Rys. 4.1, co jeszcze raz potwierdza poprawność podejścia, zastosowanego do określenia anizotropii magnetycznej. Z Rys. 4.6a można zauważyć, że temperatura reorientacji spinowej przesuwa się do niższych temperatur dla próbek S1 i S3, ponieważ pod wpływem wygrzewania anizotropia jednoosiowa w płaszczyźnie ulega silnemu wzmocnieniu w porównaniu z anizotropią kubiczną.

Z rysunku 4.6e widać, że w przeciwieństwie do zachowania anizotropii kubicznej $K_C(M_S^4)$ oraz jednoosiowej w płaszczyźnie $K_{u\bar{1}10}(M_S^2)$, K_{u1} wykazuje bardziej skomplikowaną zależność od M_S^2 . Proporcjonalność pozapłaszczyznowej anizotropii jednoosiowej do M_S^2 widoczna jest tylko dla małych wartości M_S (w wysokiej temperaturze). Przy obniżeniu temperatury, wartość K_{u1} odbiega od proporcjonalności do M_S^2 , przy czym efekt ten jest najsilniejszy dla próbki S1. Takie zachowanie wiąże się z drugą reorientacją spinową (od trudnej do łatwej pozapłaszczyznowej osi anizotropii magnetycznej). Takiego typu SRT zachodzi również w warstwach (Ga,Mn)As osadzonych na podłożu GaAs o orientacji (001), naprężonych ściskająco przy zmniejszeniu temperatury i było zaobserwowane w próbkach o średniej bądź wysokiej koncentracji jonów Mn, ale przy małej koncentracji dziur [32]. Efekt ten zależy od stosunku rozszczepienia spinowego pasma walencyjnego do energii Fermiego. Dlatego w próbce S1 o najniższej koncentracji dziur, odchylenie od proporcjonalności funkcji $K_{u1}(M_S^2)$ jest największe. Natomiast po wygrzewaniu koncentracja nośników staje się

większa i spodziewana jest silna anizotropia w płaszczyźnie (dla warstw z naprężeniem ściskającym), która słabiej zależy od wielkości rozszczepienia pasma walencyjnego, co też zostało zaobserwowano eksperymentalnie.



Rysunek 4.6. a) Zależność temperaturowa wyznaczonych stałych anizotropii. Ciągła, przerywana i punktowana strzałka wskazuje temperaturę reorientacji spinowej w próbce odpowiednio S1, S2 i S3. b) Zależność kąta θ_A od temperatury. c)-e) zależności stałych anizotropii: $K_C(M_S^4)$, $K_{u\bar{1}10}(M_S^2)$, $K_{u1}(M_S^2)$.

Parametr θ_A może służyć jako miernik kąta pomiędzy łatwą płaszczyzną (prostopadłą do kierunku trudnego K_{u1}) a płaszczyzną powierzchni próbki. Jak pokazano na Rys. 4.6b, ten kąt pozostaje niemal stały w pewnym zakresie, natomiast zwiększa się zauważalnie poniżej temperatury reorientacji spinowej w której $K_{u\bar{1}10} = K_C$. Takie

zachowanie znów wskazuje na odchylenie namagnesowania od kierunku $[1\bar{1}0]$ w płaszczyźnie (113). Jednak wartość maksymalna ($\theta_A \cong 15^\circ$) wskazuje na to, że obrót namagnesowania \vec{M} nie zachodzi w płaszczyźnie (001), i że nie jest skierowany wzdłuż kierunków $\langle 100 \rangle$. Koniec wektora namagnesowania \vec{M} podąża po skomplikowanej trajektorii pomiędzy płaszczyznami (001) a (113), co stanowi liczbowe potwierdzenie przeprowadzonej prostej analizy wyników pomiarów termoremanencji opisanej w rozdziale 4.2.

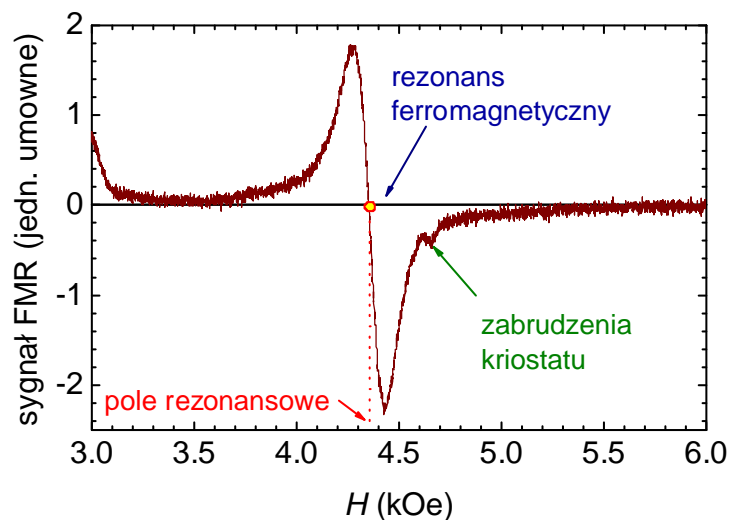
4.4 Wyniki pomiarów rezonansu ferromagnetycznego

Do badań anizotropii magnetycznej często stosuje się technikę rezonansu ferromagnetycznego. W ten sposób, w temperaturze 5 K, została zbadana anizotropia magnetyczna (Ga,Mn)As osadzonego na GaAs o orientacji (311)A poprzez zespoły naukowe Bihlera [93,94,95]. Na rysunku 4.7 przedstawione jest typowe widmo rezonansu FMR otrzymane dla próbki S2, złożone z pojedynczej linii rezonansowej. Mierzone linie rezonansu FMR są stosunkowo szerokie, rzędu setek Oe, zwłaszcza w porównaniu z szerokościami linii rezonansu paramagnetycznego ESR dla przejść $\Delta m_S = \pm 1$ jonu manganu w GaAs, które wynoszą typowo kilkadziesiąt Oe [11]. Mod jednorodny rezonansu ferromagnetycznego jest kolektywnym i koherentnym wzbudzeniem całego układu spinowego i jako taki jest bardzo podatny na wpływ niedoskonałości struktury krystalicznej czy powierzchni, dlatego można spodziewać się istotnego wpływu zaburzeń (wynikających np. z niejednorodności składu chemicznego) na szerokość linii rezonansu

FMR. Warto jednak zwrócić uwagę, że korzystając z nierówności Mandelsztama-Tamma [96]:

$$\delta E \delta \tau \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.2)$$

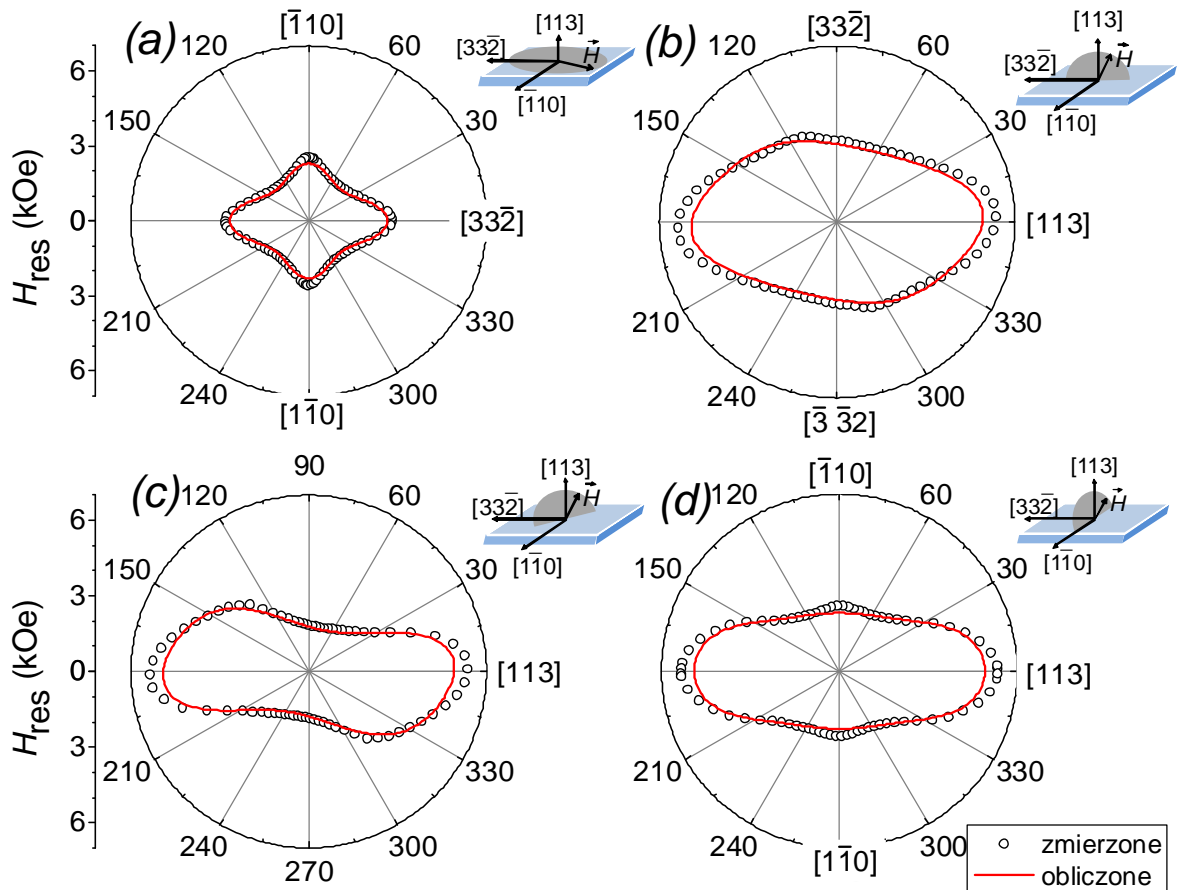
formułującej heisenbergowską zasadę nieoznaczoności dla stanu kwantowego o nieoznaczoności energii δE i czasie życia $\delta \tau$, można oszacować czas relaksacji namagnesowania ze stanu wzbudzonego do stanu nasycenia. Dla linii rezonansu FMR o przykładowej szerokości 200 Oe, otrzymuje się czas relaksacji rzędu 100 ps, czyli wartość porównywalną z charakterystycznym czasem relaksacji spin-sieć, wyznaczonym dla arsenku galu z manganem [97,98,99].



Rysunek 4.7. Typowe widmo rezonansu ferromagnetycznego obserwowane w badanych warstwach (Ga,Mn)As.

Pole rezonansowe H_{rez} , w zależności od orientacji przyłożonego pola magnetycznego względem osi krystalograficznych próbki, może zmieniać się w bardzo

szerokim zakresie: od 1 do 6 kOe. Na obserwowaną wartość pola rezonansowego H_{rez} dominujący wpływ wywiera anizotropia magnetyczna. Znając anizotropię można zamodelować zależność pola rezonansowego od kierunku przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego, korzystając ze wzoru (3.2).



Rysunek 4.8. Zależności kątowe pola rezonansu ferromagnetycznego dla zewnętrznego pola magnetycznego obracanego w czterech różnych płaszczyznach: (113), $(\bar{1}10)$, $(33\bar{2})$,

$\frac{1}{2\sqrt{11}}(3 - \sqrt{11}, 3 + \sqrt{11}, -2)$. Pomiar wykonano dla próbki S2 w temperaturze 10K.

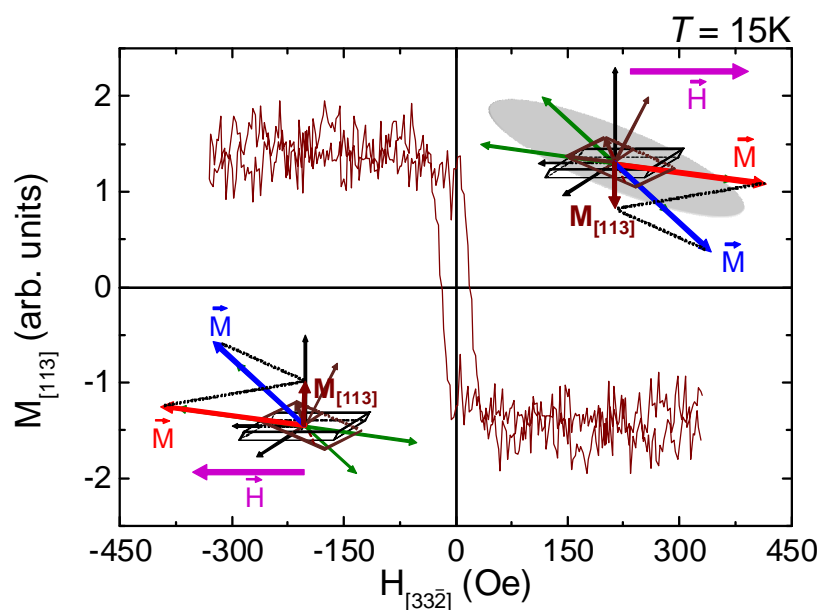
Punkty pokazują zmierzone wartości pola rezonansowego. Linie ciągłe pokazują obliczone wartości H_{rez} na podstawie stałych anizotropii wyznaczonych z krzywych magnesowania

(w rozdziale 4.3).

Na Rys. 4.8 pokazana jest zależność pola rezonansowego od kierunku przykładanego zewnętrznego pola magnetycznego (punkty). Linia ciągła ilustruje wynik modelowania z anizotropią opisaną wzorem (4.1) i wartościami stałych anizotropii wyznaczonymi z pomiarów krzywych magnesowania (w rozdziale 4.3). Zgodność pomiędzy modelem i wynikami doświadczalnymi jest bardzo dobra, co stanowi potwierdzenie, prawidłowości opisu głównych właściwości anizotropii przez równanie (4.1) oraz poprawności zastosowanej metody wyznaczenia anizotropii z krzywych magnesowania.

4.5 Przemagnesowanie

Opisana w rozdziale 4.3 kombinacja anizotropii magnetycznej pozwala na przeprowadzenie ciekawego przemagnesowania pozapłaszczyznowej składowej namagnesowania pod wpływem pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie. W temperaturze poniżej reorientacji spinowej (20-30 K) osie łatwego magnesowania skierowane są blisko kierunku $\langle 100 \rangle$, czyli są odchylone od płaszczyzny próbki (113). Taka orientacja osi łatwych powoduje niezerową składową namagnesowania $M_{[113]}$. Oprócz tego te dwie osie łatwego magnesowania określają płaszczyznę, która znajduje się pomiędzy płaszczyznami (001) i (113), przecinającymi się na linii $[\bar{1}10]$. Dlatego przełączenie pola zorientowanego w dowolnym kierunku (oprócz $[\bar{1}10]$) powoduje obrót namagnesowania powiązany z przekraczaniem linii $[\bar{1}10]$ z półpłaszczyzny ponad powierzchnią próbki, do półpłaszczyzny poniżej powierzchni próbki – czyli przełączanie składowej $M_{[113]}$ namagnesowania.



Rysunek 4.9. Zależność pozapłaszczyznowej składowej namagnesowania od pola przyłożonego w płaszczyźnie próbki, zmierzona w $T = 15$ K dla próbki S1. Wstawki ilustrują proces przemagnesowania.

Taki proces jest zilustrowany na Rys. 4.9 w najbardziej ciekawej konfiguracji, gdy pole jest przykładane w płaszczyźnie próbki w kierunku $[33\bar{2}]$. Przy pomocy magnetometru magnetoptycznego została zmierzona prostopadła do płaszczyzny próbki składowa namagnesowania $M_{[113]}$. Ewidentna zmiana znaku sygnału odzwierciedla przełączenie namagnesowania pod wpływem pola w płaszczyźnie próbki.

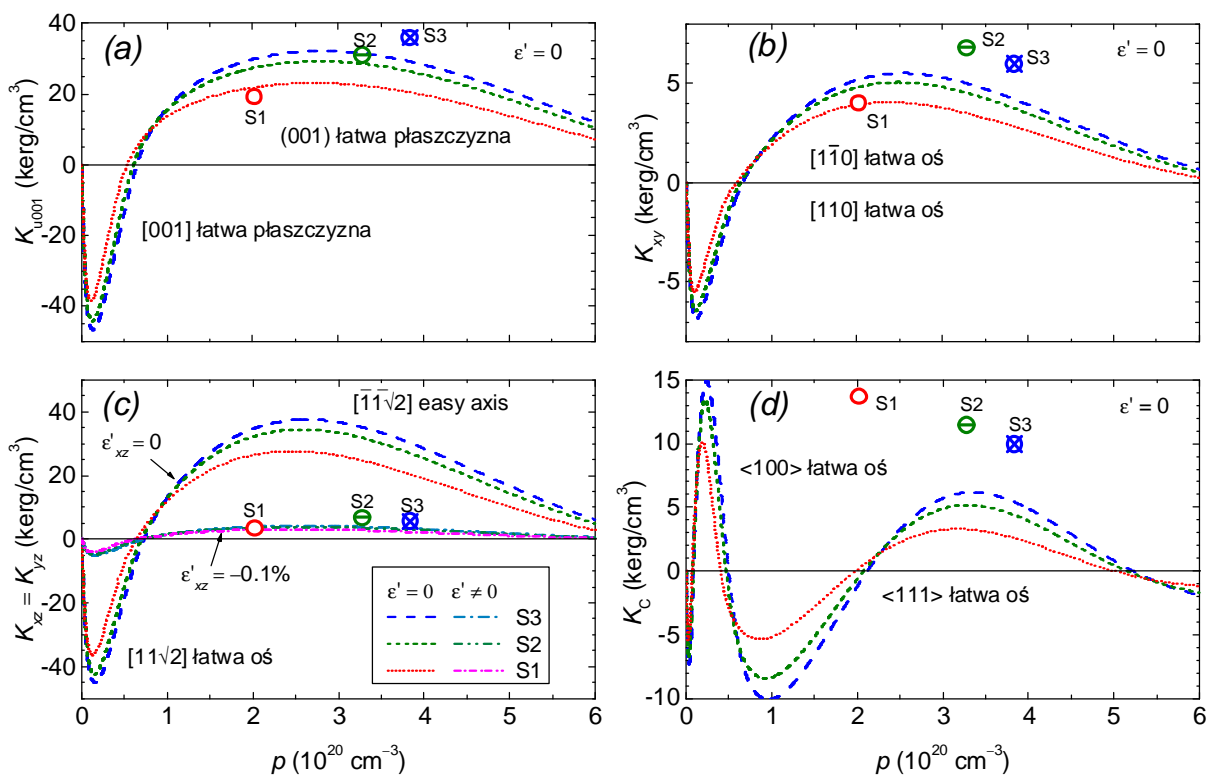
4.6 Porównanie wyników eksperymentu z teorią

Właściwości magnetyczne (Ga,Mn)As opisuje się przy pomocy teorii $p-d$ Zenera [6]. W tym modelu właściwości termodynamiczne określone są poprzez wkład nośników ładunków pasma walencyjnego do energii swobodnej układu. Energia swobodna układu obliczana jest z uwzględnieniem oddziaływania spin-orbita w ramach przybliżenia $k \cdot p$ [6,35,89,100] albo w modelu ciasnego wiązania [101] (z uwzględnieniem oddziaływania $p-d$ pomiędzy nośnikami ładunku a zlokalizowanymi spinami jonów Mn z wykorzystaniem przybliżenia wirtualnego kryształu i pola molekularnego). W obu tych podejściach anizotropia magnetyczna zależy od tensora naprężeń.

Metoda numeryczna, wykorzystana do obliczeń anizotropii magnetycznej na podstawie macierzy hamiltonianu jest opisana w pracy [35]. Wyniki obliczeń stałych anizotropii w zależności od koncentracji nośników dla różnych wartości namagnesowania nasycenia przedstawione są na Rys. 4.10. W celu porównania wartości zmierzonych i obliczonych wartości należy zastosować następujące transformacje:

$$\begin{aligned}K_{u001} &= \frac{1 + 3 \cos(2\theta'_A)}{4} K_{u1} - \frac{1}{2} K_{u\bar{1}10} - \frac{8}{11} 2\pi M_S^2 \\K_{xy} &= \frac{1 - \cos(2\theta'_A)}{2} K_{u1} - K_{u\bar{1}10} - \frac{2}{11} 2\pi M_S^2 \\K_{xz} &= -\frac{\sqrt{2} \sin(2\theta'_A)}{2} K_{u1} - \frac{6}{11} 2\pi M_S^2\end{aligned}\tag{5.3}$$

gdzie $\theta'_A = \theta_A - \arccos\left(\frac{3}{\sqrt{11}}\right)$.



Rysunek 4.10. Linie pokazują teoretyczne zależności stałych anizotropii (a) K_{u001} , (b) K_{xy} , (c) K_{xz} oraz (d) K_C od koncentracji dziur p , obliczone w ramach modelu Zenera.

Punkty pokazują wartości stałych anizotropii otrzymane eksperymentalnie [90].

Na Rys. 4.10a pokazane są krzywe zależności wartości stałej anizotropii K_{u001} od koncentracji dziur. Obliczenia zostały przeprowadzone bez dodatkowego naprężenia ϵ' ($\epsilon' = 0$). Ponieważ wpływ ϵ' na amplitudę K_{u001} jest zanedbywalnie mały, to wynik obliczeń odzwierciedla wynik eksperymentalny. Mimo tego, że rozrzut punktów eksperymentalnych jest większy niż krzywych teoretycznych, zgodność pomiędzy danymi obliczonymi i zmierzonymi jest dobra (Rys 4.10a.) i została osiągnięta bez użycia dodatkowych naprężeń oraz innych pasowanych parametrów. Trzeba zaznaczyć że w wykonanych obliczeniach uwzględniono namagnesowanie dziur. W przypadku pominięcia namagnesowania dziur, zmierzona wartość K_{u001} systematycznie przewyższa wartość obliczoną teoretycznie.

Dla próbek (Ga,Mn)As osadzonych na podłożu GaAs o orientacji (001), dla opisu anizotropii jednoosiowej w płaszczyźnie próbki, wprowadzono dodatkowe naprężenie. W przypadku dowolnie zorientowanego podłoża, są trzy stałe anizotropii tego typu: K_{xy} , K_{yz} i K_{xz} . Dla próbek (113) (Ga,Mn)As, zachowanie symetrii wymaga, aby spełniony był warunek $K_{xz} = K_{yz}$ (to założenie potwierdzone jest eksperymentalnie). Odpowiednie stałe anizotropii K_{xy} i K_{xz} przedstawione są na Rys. 4.10b i Rys. 4.10c. Nawet przy braku dodatkowego naprężenia ϵ' te stałe anizotropii przybierają niezerowe wartości. Obliczone wielkości K_{xy} przy $\epsilon' = 0$ dają akceptowalną zgodność z danymi eksperymentalnymi. Dokładne odtworzenie danych eksperymentalnych możliwe jest po wprowadzeniu dodatkowego naprężenia $\epsilon'_{xy} \cong 0.001\%$ dla próbki S1 oraz 0.01% dla próbek S2 i S3.

W porównaniu z opisem stałej K_{xy} , opis teoretyczny wartości K_{xz} wymaga wprowadzenia znaczącej wartości dodatkowego naprężenia $\epsilon'_{xz} = -0.1\%$. A zatem, w odróżnieniu od (Ga,Mn)As (001), nie ma potrzeby wprowadzania dodatkowego naprężenia w płaszczyźnie w celu poprawnego opisu anizotropii jednoosiowej w płaszczyźnie. Natomiast do poprawnego opisu anizotropii prostopadłej, dodatkowe odkształcenie jest dwa razy większe w porównaniu z warstwami (Ga,Mn)As na podłożu GaAs o orientacji (001). Powyższe stwierdzenie potwierdza, że rekonstrukcja powierzchni podczas wzrostu oraz względne preferencje orientacji jonów podstawieniowych Mn, odgrywają decydujący wpływ na mechanizm prowadzący do obniżenia symetrii magnetycznej układu.

Wartości kubicznej stałej anizotropii K_C , pokazane są na Rys. 4.10d. Ponieważ wielkość stałej K_C jest praktycznie nieczuła na ϵ' , obliczenia zostały przeprowadzone dla przypadku $\epsilon' = 0$. Podobnie jak i w przypadku próbek o orientacji podłoża (001) [32], obecna teoria przewiduje niższe wartości stałej K_C , szczególnie dla małej koncentracji dziur, gdzie teoria przewiduje zmianę znaku stałej kubicznej (co nie jest potwierdzone

eksperymentalnie). Przyczyna tej niezgodności i, w szczególności, jej relacja do obniżenia symetrii, do dziś nie jest jeszcze znana.

5 Badanie właściwości strukturalnych i magnetycznych (Ga,Mn)N

5.1 Opis badanych próbek

Warstwy (Ga,Mn)N zostały wyhodowane metodą epitaksji ze związków metalorganicznych (MOVPE^a) na płaszczyźnie *c* szafiru. Rolę prekursorów pełniły związki chemiczne TMGa (trimetylgal), NH₃ oraz MeCp₂Mn (bi-metylcyklopentadienylmanganu) dla odpowiednio Ga, N i Mn. Gazem nośnym był wodór. Proces wzrostu został przeprowadzony według dobrze opanowanej procedury, opisanej w pracy [102]. Na podłoże szafiru została naniesiona warstwa nukleacyjna GaN, którą wygrzano w atmosferze NH₃ w celu rekrytalizacji. Następnie wyhodowano warstwę buforową GaN o grubości rzędu 1 μm, w temperaturze 1030°C. Na warstwę buforową naniesiono warstwę GaN domieszkowaną Mn przy stałej wartości strumienia prekursora TMGa i ze zmieniającą się wartością strumienia MeCp₂Mn w zakresie od 25 do 490 sccm (standartowych kubicznych centymetrów na minutę). Typowe grubości GaN domieszkowanego Mn zawierają się w zakresie 200 ÷ 700 nm. Nominalna zawartość Mn w kolejno hodowanych próbkach była zmieniana skokowo od niskiej do wysokiej i na odwrót, żeby zminimalizować długotrwałe efekty „pamięciowe” związane z obecnością resztkowych ilości Mn w reaktorze. Podczas całego procesu wzrostu, próbki były ciągle obracane w celu uzyskania jednorodności. W trakcie wzrostu były wykonywane pomiary elipsometryczne dla kontroli procesu wzrostu. W celu sprawdzenia powtarzalności

^a Z ang. - metalorganic vapour phase epitaxy.

otrzymanych próbek, po około pół roku została wyhodowana druga seria próbek. Właściwości próbek obu serii okazały się podobne. Tabela 5.1 zawiera spis próbek oraz ich parametry.

Próbka	Ilość podawanego prekursora MeMnCp2 (sccm)	Grubość (nm)	koncentracja Mn ³⁺ wyznaczona SQUID (10 ²⁰ cm ⁻³)	Koncentracja Mn ³⁺ wyznaczona SIMS ^a (10 ²⁰ cm ⁻³)
#000B	0	470	<0.06	
#025A	25	450	0.28	0.3
#050A	50	400	0.80	0.6
#100A	100	400	0.80	
#100B	100	520	0.27	
#125A	125	400	0.60	0.5
#150A	150	400	1.00	0.7
#200B	200	500	0.90	
#225A	225	370	1.60	1.1
#250A	250	370	1.40	
#275A	275	400	1.60	
#300A	300	400	1.40	1.3
#300B	300	520	1.40	
#325A	325	400	2.20	
#350A	350	370	2.20	
#375A	375	400	2.50	1.9
#400A	400	370	2.60	
#400B	400	500	2.00	
#475A	475	700	2.70	
#490A	490	700	3.80	2.4
#490B	490	470	2.70	

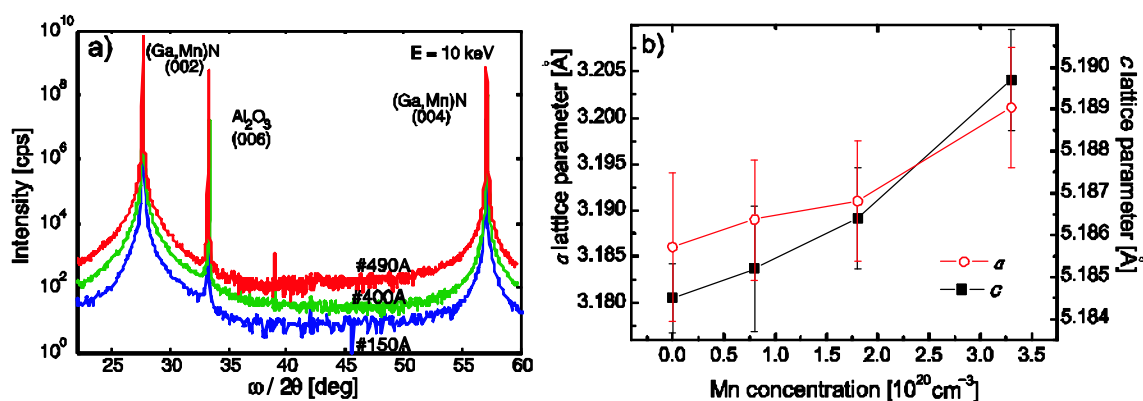
Tabela 5.1. Spis próbek oraz ich parametry. Litery „A” i „B” w nazwie próbek oznaczają odpowiednio pierwszą i drugą serię próbek.

^a Spektroskopia masowa jonów wtórnych (z ang. secondary ion mass spectrometry).

5.2 Właściwości strukturalne

Jak zostało już podkreślone (w rozdziale 2.1), konieczne jest stwierdzenie, czy badane warstwy nie zawierają wtórnych faz, nanoklasterów lub wytrąceń. Ostatnio pokazano bowiem, że ograniczona rozpuszczalność metali przejściowych w półprzewodnikach może doprowadzić do chemicznej separacji faz, tj. do tworzenia regionów o takiej samej strukturze kryształu półprzewodnika, ale z odpowiednio wysokim i niskim stężeniem składnika magnetycznego [76,79,82,83].

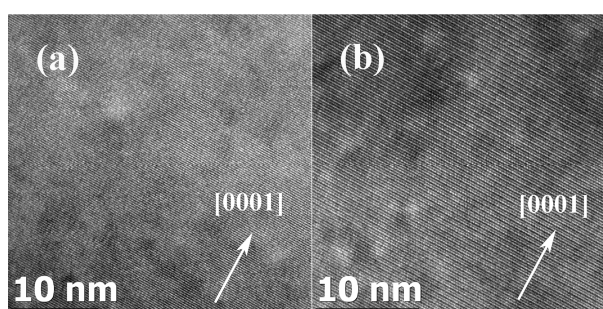
W celu sprawdzenia jednorodności hodowanych warstw (Ga,Mn)N przeprowadzono pomiary SXRD (rozpraszania promienie rentgenowskich ze źródła synchrotronowego) – patrz Rys. 5.1a. Wąskie piki dyfrakcyjne dla GaN (002) o szerokości połówkowej w zakresie od 240" do 290" wskazują na wysoką jakość kryształu.



Rysunek 5.1. a) Widmo SXRD warstw (Ga,Mn)N, b) zależność stałych sieci od koncentracji jonów Mn [105].

Z analizy widm dyfrakcji SXRD, pokazanych na Rys. 5.1a, wynika, że w szerokim zakresie koncentracji Mn nie ma obcych faz krystalicznych. Wraz ze wzrostem stężenia jonów Mn obserwowane jest przesunięcie pików (Ga,Mn)N (002) do mniejszych kątów. Takie przesunięcie wskazuje na zwiększenie stałej sieci c , i jest zgodne z obserwacjami dokonanymi przez inne zespoły naukowe [103,104]. Z dokładniejszej analizy pików wyznaczono zależność stałej sieci a od koncentracji jonów Mn. Zmiany stałych sieci a i c w zależności od koncentracji jonów Mn przedstawione są na Rys. 5.1b.

Pomiary HRTEM^a (wysokorozdzielcza transmisyjna mikroskopia elektronowa) zostały wykonane dla wszystkich warstw (Ga,Mn)N. Niezależnie od koncentracji Mn nie zaobserwowano separacji faz krystalicznych. Na Rys. 5.2, pokazane przykładowe obrazy HRTEM uzyskane wzdłuż osi krystalograficznych $[10\bar{1}0]$ oraz $[11\bar{2}0]$.

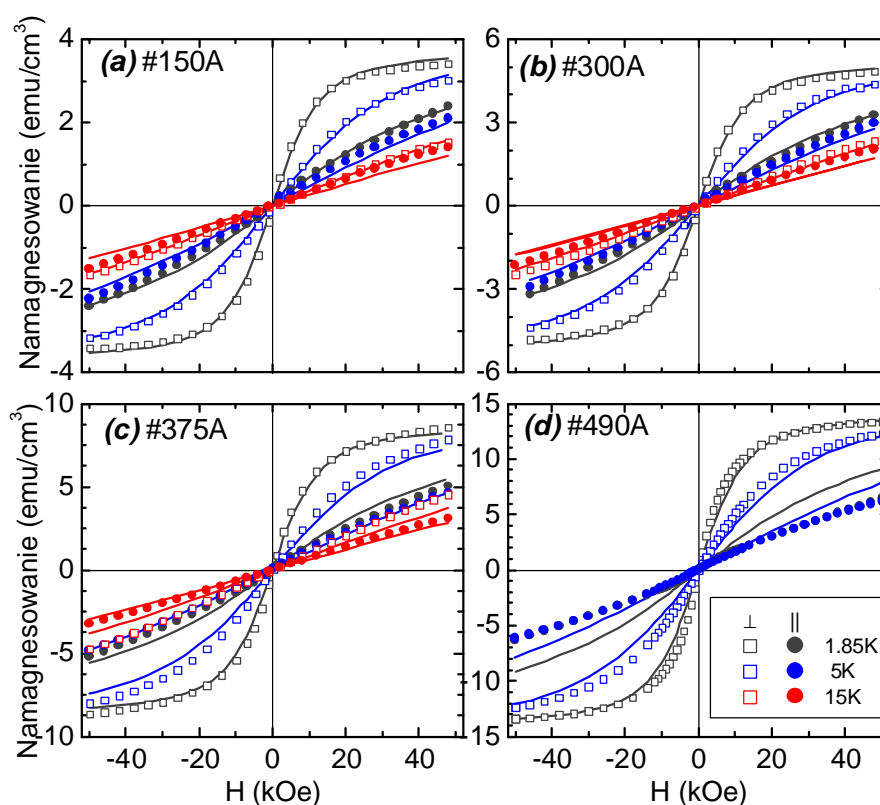


Rysunek 5.2. Obrazy HRTEM wzdłuż kierunków krystalograficznych: a) $[10\bar{1}0]$, b) $[11\bar{2}0]$ (rysunek wzięty z pracy [105]).

^a Z ang. - high-resolution transmission electron microscopy.

5.3 Właściwości magnetyczne (Ga,Mn)N

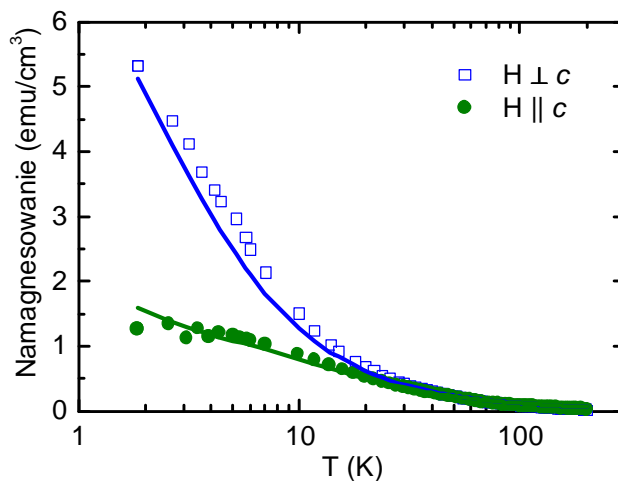
Zbadano zarówno temperaturową zależność namagnesowania w stałym polu jak i zależność namagnesowania od wartości przyłożonego pola magnetycznego w stałej temperaturze. Takie same procedury eksperymentalne zastosowano do pomiarów w polu skierowanym w płaszczyźnie próbki i prostopadle do płaszczyzny próbki.



Rysunek 5.3. Wyniki pomiarów namagnesowania w temperaturach 1.85 K, 5 K oraz 15 K warstw (Ga,Mn)N w funkcji pola magnetycznego, przykładanego równoległe (punkty wypełnione) oraz prostopadle (punkty puste) do osi *c* kryształu dla próbek o różnej ilości podawanego prekursora Mn podczas hodowania. Linie ciągłe pokazują krzywe magnesowania, obliczone w ramach modelu nieoddziaływujących jonów Mn³⁺ w polu krystalicznym [105].

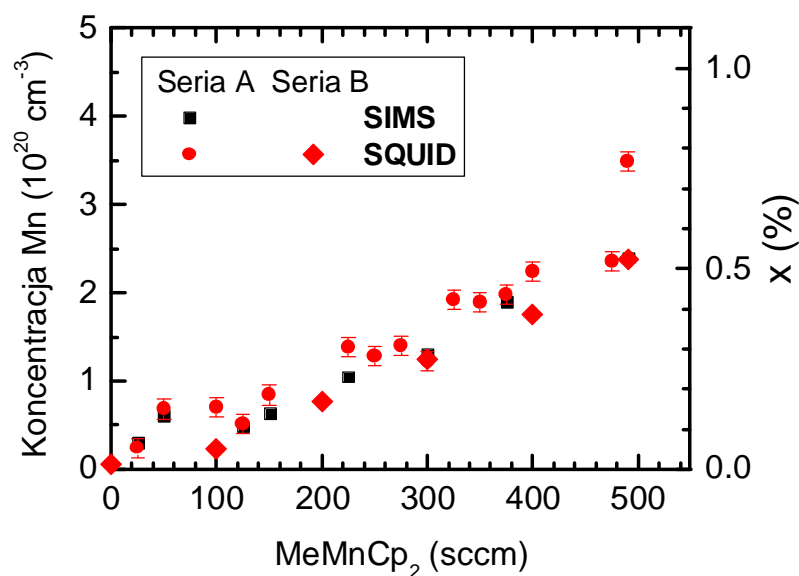
Na Rys. 5.3 pokazane są wybrane zależności $M(H)$ w niskich temperaturach. Zmierzone krzywe pokazują paramagnetyczne zachowanie z widoczną anizotropią względem osi c kryształu. Istnienie anizotropii wskazują na niesferyczność orbitali jonów Mn, oczekiwaną dla stanu $L \neq 0$.

Z drugiej strony, krzywe magnesowania nie wykazują żadnych właściwości ferromagnetycznych, typowych dla (Ga,Fe)N [82] przy porównywalnych koncentracjach jonów magnetycznych, potwierdzając brak wydzieleni fazowych w badanych próbkach, a więc brak zarówno chemicznej jak i krystalicznej separacji faz. Powyższe obserwacje pozwalają traktować jony Mn jako całkowicie nieoddziaływujące magnetycznie. Linie ciągłe na rysunkach 5.3 i 5.4 pokazują dopasowania do danych eksperymentalnych odpowiedzi paramagnetycznej nieoddziaływujących jonów Mn^{3+} ($L = 2$, $S = 2$), z uwzględnieniem trygonalnego pola krystalicznego struktury krystalicznej GaN typu wurcytu oraz dystorsji Jahn-Tellera [105].



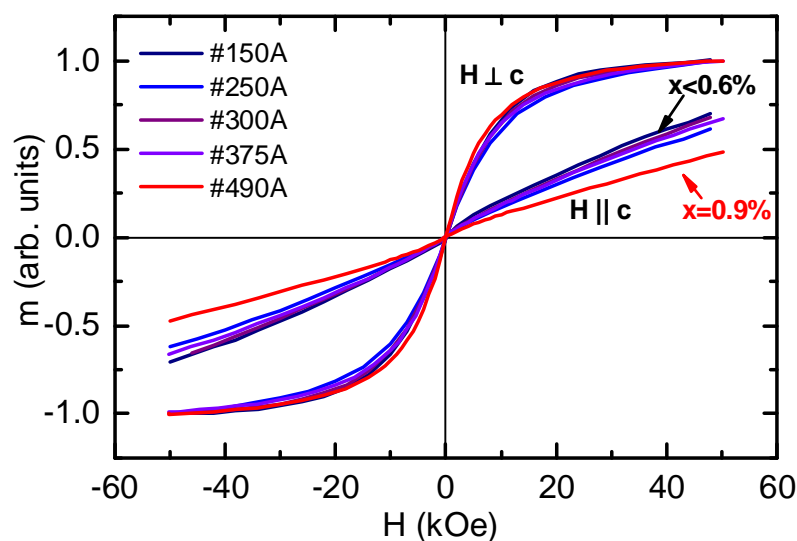
Rysunek 5.4. Zależność temperaturowa namagnesowania zmierzona dla próbki #375A (oznaczona punktami) w polu $H = 10$ kOe. Linie ciągłe reprezentują namagnesowanie policzone w ramach modelu nieoddziaływujących jonów Mn^{3+} w polu krystalicznym [105].

Zgodność pomiędzy danymi doświadczalnymi oraz teoretycznymi potwierdza słuszność zastosowanego podejścia, co - z drugiej strony - jest zgodne z poprzednimi wynikami badań [64,65], w których stwierdzono, że bez specjalnego domieszkowania lub gdy stechiometria związku GaN:Mn jest zachowana, jony Mn znajdują się wyłącznie w stanie Mn^{3+} . Warto zwrócić uwagę na to, że wszystkie krzywe teoretyczne zostały policzone z wykorzystaniem tylko jednego zestawu parametrów pola krystalicznego, z jednym parametrem dopasowania – koncentracją $n_{Mn^{3+}}$. Na Rys. 5.5 narysowano zależność wartości $n_{Mn^{3+}}$ w funkcji wielkości przepływu prekursora manganu wraz z wartościami koncentracji wyznaczonymi za pomocą SIMS.



Rysunek 5.5. Koncentracja jonów Mn otrzymana z pomiarów namagnesowania (czerwone punkty), oraz pomiarów za pomocą spektrometrii masowej jonów wtórnych (punkty czarne).

Jednak są wskazówki na to, że oddziaływania pomiędzy jonami Mn zaczynają odgrywać istotną rolę dla koncentracji $x_{Mn} \gtrsim 0.6\%$. Na Rys. 5.6 pokazane są znormalizowane wartości namagnesowania (względem wartości w $T = 2\text{ K}$, w polu w płaszczyźnie $H = 50\text{ kOe}$). Niezależność kształtu krzywych magnesowania od x_{Mn} dla $x_{Mn} \lesssim 0.6\%$ oznacza, że oddziaływania pomiędzy jonami Mn są zanedbywalnie małe. Z drugiej strony, zależność $M(H)$ dla próbki z $x_{Mn} = 0.9\%$ (#490A) zauważalnie odstaje od krzywych zmierzonych dla warstw o koncentracji $x_{Mn} \lesssim 0.6\%$, wskazując na pojawienie się możliwego sprzężenia ferromagnetycznego Mn-Mn wraz ze zwiększeniem ilości najbliższych sąsiadów jonów Mn. Mimo tego, z powodu bardzo małej zawartości jonów Mn w badanych próbkach, nie można oszacować siły oddziaływań magnetycznych ze zmierzonych wartości namagnesowania. Trzeba również zauważyć, że w zależności od typu centrów Mn w (Ga,Mn)N mogą zachodzić zarówno ferromagnetyczne i/lub antyferromagnetyczne oddziaływania $d-d$. Obecność jonów Mn^{2+} prowadzi do antyferromagnetycznej nadwymiany, podobnie jak w II-Mn-VI DMS, gdzie niezależnie od elektrycznego domieszkowania, pozycja pasma d jonów Mn prowadzi do konfiguracji $3d^5$. Istotnie, podobne antyferromagnetyczne uporządkowanie i paramagnetyczne zachowanie, typowe dla manganu w stanie ładunkowym $2+$ o spinie $S = 5/2$, było zaobserwowane w objętościowych próbkach (Ga,Mn)N, zawierających 9% jonów Mn [73]. Z drugiej strony, obliczenia wykonane dla jonów Mn^{3+} metodą DFT wskazują na istnienie sprzężenia ferromagnetycznego [106,107], oraz eksperymentalnie została zaobserwowana temperatura Curie $T_C \approx 8\text{ K}$ w $Ga_{1-x}Mn_xN$ o koncentracji manganu $x \approx 6\%$, gdzie większość jonów Mn znajduje się w stanie ładunkowym Mn^{3+} [69,108]. Zmierzone zależności namagnesowania potwierdzają wyniki literaturowe i rozszerzają je na obszar bardzo rozcieńczonych próbek. Podsumowując, ferromagnetyzm za pośrednictwem nośników ładunku może być wykluczony na tym etapie w badanych warstwach.



Rysunek 5.6. Krzywe magnesowania wybranych próbek (Ga,Mn)N, zmierzone w $T = 1.85$ K, znormalizowane względem wartości namagnesowania w płaszczyźnie w polu 50 kOe.

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na unikalność Mn w GaN, mianowicie $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ z $x \lesssim 1\%$ jest paramagnetyczny i nie wykazuje uporządkowania magnetycznego nawet w skali nanometrowej, w porównaniu z GaN domieszkowanym innymi jonami metali przejściowych. W zależności od warunków wzrostu, limit rozpuszczalności jonów metali przejściowych jest dość niski i w większości przypadków, za wyjątkiem jonów Mn, jest dość ciężko wprowadzić więcej niż 1% magnetycznych domieszek w przypadkowo rozłożone pozycje podstawieniowe. Na przykład, limit rozpuszczalności jonów żelaza w azotku galu wynosi $x \approx 0.4\%$ przy zoptymalizowanych warunkach wzrostu, przy czym, sprzężenie ferromagnetyczne w nanoskali jest obserwowane na każdym poziomie rozcieńczenia [82]. Stosunkowo duży limit rozpuszczalności jonów Mn w GaN jest niezmiernie ważny z punktu widzenia poszukiwań

długozasięgowego uporządkowania ferromagnetycznego, przekazywanego za pomocą nośników swobodnych [6,35]. To nie tylko pozwala oczekiwać wysokiej koncentracji jonów Mn, istotnej dla istnienia długozasięgowego uporządkowania, ale również pozwala spodziewać się, że efekty pochodzące od nośników swobodnych nie będą zamaskowane sygnałem z nanokryształów o różnych fazach.

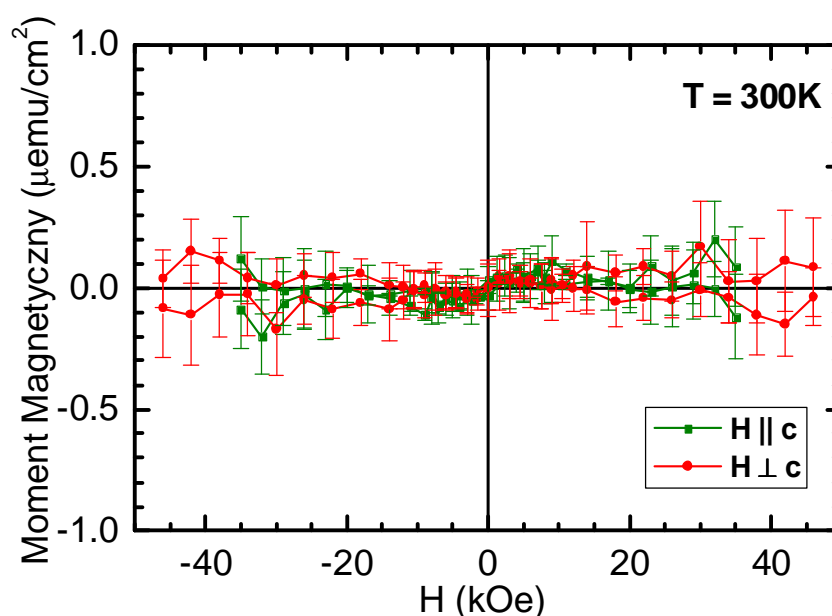
5.4 Poszukiwania ferromagnetyzmu

Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi modelu p-d Zennera [6,35] można spodziewać się ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej w (Ga,Mn)N i podobnych związkach pod warunkiem, że jest wystarczająca ilość domieszek magnetycznych (5% lub więcej) oraz że są dziury w paśmie walencyjnym. Przy czym drugi z tych warunków jest znacznie trudniejszy do spełnienia, ponieważ energia wiązania akceptorów Mn w przybliżeniu silnego wiązania prowadzi do lokalizacji dziur.

Niespodziewanie, ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej w $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ typu p o zawartości Mn $x \approx 0.25\%$ został zaobserwowany w pracy [71]. Badana w tej pracy struktura wielowarstwowa (izolator - półprzewodnik typu p - półprzewodnik typu n) była następująca (Ga,Mn)N/(Al,Ga)N:Mg/GaN:Si. Dodatkowo w tej strukturze do warstw typu p i typu n zostały doprowadzone kontakty elektryczne. Zaobserwowano korelację pomiędzy ferromagnetyzmem warstwy (Ga,Mn)N w 300K a koncentracją dziur w interfejsie (Ga,Mn)N/(Al,Ga)N:Mg. Koncentracja dziur w interfejsie była kontrolowana poprzez przyłożenie napięcia pomiędzy kontaktami elektrycznymi w poprzek złącza p-n badanej struktury, powodując przy tym zanik właściwości ferromagnetycznych. Oprócz

zaskakująco wysokiej temperatury Curie, dość duża wartość namagnesowania spontanicznego (75 emu/cm^3) została wykryta w badanej próbce [71]. W pracy [71] dodatkowo przyjęto, że dziury są akumulowane w warstwie (Ga,Mn)N na interfejsie z warstwą (Al,Ga)N:Mg w obszarze o grubości rzędu 1 nm, w związku z tym, oczekiwana (z obliczeń teoretycznych) wartość momentu magnetycznego jest o dwa rzędy wielkości mniejsza niż zaobserwowana eksperymentalnie.

W celu sprawdzenia istnienia ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej, zostały wyhodowane wielowarstwy identyczne z badanymi w pracy [71]. Pomiary właściwości magnetycznych wielowarstw tego typu wykazały brak ferromagnetycznego sygnału (patrz Rys. 5.7) w temperaturze pokojowej.



Rysunek 5.7. Sygnał magnetyczny zmierzony w temperaturze pokojowej dla próbki (Ga,Mn)N/(Al,Ga)N:Mg/GaN:Si. Wkłady paramagnetyczny i diamagnetyczny do namagnesowania zostały odjęte.

Warto podkreślić że rozdzielczość przeprowadzonego eksperymentu jest rzędu $0.3 \mu\text{emu}/\text{cm}^3$. Ponieważ spodziewany jest brak ferromagnetyzmu w tego typu próbkach, to pochodzenie sygnału ferromagnetycznego zaobserwowanego w pracy [71] bez przeprowadzonej dokładnej analizy strukturalnej pozostaje niejasne.

Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych (Ga,Mn)As na podłożu GaAs o orientacji (113)A i (Ga,Mn)N na podłożu szafirowym, wykonanych technikami magnetometrii SQUIDowej, magnetometrii magnetoptycznej oraz spektroskopii FMR. Tematyka ta mieści się w jednym z priorytetowych kierunków badań współczesnej nauki, jakim jest znalezienie i wdrożenie do praktycznych zastosowań materiałów łączących właściwości elektronowe półprzewodników z właściwościami magnetycznymi.

W ramach niniejszej pracy zostały przeprowadzone badania właściwości magnetycznych warstw (Ga,Mn)As w szerokim zakresie temperatur oraz został zrobiony najbardziej pełny opis - na dzień dzisiejszy - anizotropii magnetycznej. Najważniejsze konkluzje wynikające z przeprowadzonych badań (Ga,Mn)As są następujące:

- W wysokich temperaturach (w porównaniu z T_c) kierunek $[\bar{1}10]$ jest kierunkiem łatwym magnesowania zarówno przed, jak i po wygrzaniu. W niskich temperaturach zachodzi reorientacja osi łatwych magnesowania do pary kierunków $[100]$ oraz $[010]$ (w pierwszym przybliżeniu). Zachowanie namagnesowania w funkcji temperatury jest jakościowo podobne do zachowania magnetyzacji w warstwach (Ga,Mn)As wyhodowanych na podłożu (001) w zerowym polu magnetycznym. Jednak wektor namagnesowania znajduje się w płaszczyźnie zbliżonej do płaszczyzny (001) tylko w przypadku niskich koncentracji dziur. Wraz ze wzrostem koncentracji dziur płaszczyzna, w której następuje obrót namagnesowania pod wpływem temperatury, odchyła się do płaszczyzny próbki (113).

- Wyznaczono wartości stałych anizotropii magnetycznej metodą dopasowania modelu fenomenologicznego do krzywych magnesowania zmierzonych za pomocą SQUIDA. Porównanie wyników pomiarów FMR potwierdza poprawność zastosowanego podejścia. Otrzymane wartości stałych anizotropii kubicznej oraz jednoosiowych są proporcjonalne do odpowiednio M_S^4 oraz M_S^2 . Odchylenie od proporcjonalności pozapłaszczyznowej stałej anizotropii wskazuje na istnienie drugiej reorientacji spinowej, przy której pozapłaszczyznowa oś łatwego magnesowania z kierunku trudnego staje się kierunkiem łatwym przy obniżeniu temperatury.
- Z przeprowadzonych pomiarów magnetoptycznych zostało eksperymentalnie potwierdzone, że możliwe jest przełączenie pozapłaszczyznowej składowej magnetyzacji za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego przyłożonego w płaszczyźnie próbki.
- Dla wartości koncentracji dziur oraz efektywnej zawartości jonów manganu określonych z wielkości namagnesowania nasycenia oraz całkowitej ilości jonów Mn, model *p-d* Zenera dobrze opisuje (bez użycia jakichkolwiek dodatkowych parametrów dopasowania) temperaturę Curie, oraz znak i amplitudę anizotropii jednoosiowej z kierunkiem wyróżnionym [001] (K_{u001}), pochodzącej od naprężeń epitaksjalnych. Jednocześnie przewidywane teoretycznie wartości kubicznej stałej anizotropii są mniejsze od zmierzonych eksperymentalnie. Porównanie eksperymentalnych oraz teoretycznych wartości stałych anizotropii K_{xy} i K_{xz} wskazuje na istnienie dodatkowego naprężenia ścinającego. Niezerowe komponenty tensora dodatkowego naprężenia ścinającego wynoszą $\epsilon'_{xz} = \epsilon'_{yz} \approx -0.1\%$, podczas gdy dla warstw (Ga,Mn)As wyhodowanych na podłożu GaAs (001) $\epsilon'_{xy} \approx 0.05\%$. Powyższy wynik może wskazywać na występowanie preferencji wbudowania jonów Mn podczas procesu wzrostu.

Warstwy (Ga,Mn)N wyhodowane metodą MOVPE o różnej zawartości jonów Mn ($x \lesssim 1\%$), zostały zbadane metodami charakteryzacji strukturalnej (SXRD, HRTEM) oraz magnetycznej za pomocą magnetometru SQUID. Najważniejsze wnioski są następujące:

- Pomiar strukturalny wykazał brak wydzielenia fazowych, zarówno krystalicznych jak i separacji chemicznej faz, co wskazuje na to, że limit rozpuszczalności jonów Mn jest wyższy niż jonów Cr oraz Fe przy zastosowaniu tej samej metody hodowania.
- W otrzymanych próbkach (Ga,Mn)N spiny manganu pozostają niesparowane ze względu na brak nośników ładunku w paśmie walencyjnym oraz zbyt niską zawartość domieszek magnetycznych.
- Zależność właściwości magnetycznych zarówno od temperatury jak i od zewnętrznego pola magnetycznego można dobrze opisać przy pomocy teorii nieoddziaływujących jonów Mn w polu krystalicznym.
- Wyniki pomiarów magnetometrycznych wykonanych za pomocą SQUIDA wskazują na to, że jony manganu znajdują się w konfiguracji $3+$. Jednak zebrane dane pomiarowe nie pozwalają na jednoznaczne rozróżnienie pomiędzy konfiguracjami d^4 oraz $d^5 + h$ stanu Mn^{3+} .
- Badania struktur wielowarstwowych domieszkowanych modulacyjnie warstw $Ga_{1-x}Mn_xN/(Ga,Al)N:Mg$ nie potwierdziły obecności ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej.

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki badań warstw (Ga,Mn)As wyhodowanych na podłożu GaAs o orientacji (113)A oraz (Ga,Mn)N uzupełniły informacje na temat szeregu parametrów charakteryzujących własności strukturalne oraz magnetyczne analizowanych materiałów. Jednak autor uważa, że dotychczas wykonane

badania nie wyczerpują możliwości dalszych studiów właściwości omawianych rozcieńczonych półprzewodników półmagnetycznych. Zatem wydaje się, że bardzo ważne byłoby przeprowadzenie dalszych prac dotyczących:

- obliczeń teoretycznych *ab-initio* w celu ustalenia preferencji rozkładu jonów Mn w (Ga,Mn)As,
- badań próbek (Ga,Mn)N o większej zawartości domieszek magnetycznych oraz nośników ładunku, w celu określenia oddziaływań jonów manganu między sobą.

Bibliografia

- [1] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura et al., *Nature*, **408**, 944 (2000).
- [2] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno., *Nature*, **428**, 539 (2004).
- [3] D. Chiba, M. Sawicki, Y. Nishitani, Y. Nakatani, F. Matsukura, and H. Ohno., *Nature*, **455**, 515 (2008).
- [4] K. Olejnik, M. H. S. Owen, V. Novak, J. Masek, A. C. Irvine, J. Wunderlich, and T. Jungwirth., *Phys. Rev. B*, **78**, 054403 (2008).
- [5] M. Wang, R. P. Champion, A. W. Rushforth, K. W. Edmonds, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 132103 (2008).
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand., *Science*, **287**, 1019 (2000).
- [7] R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi, and M Tanaka., *Phys. Rev. B*, **58**, 1100 (1998).
- [8] G. M. Schott, W. Faschinger, and L. W. Molenkamp., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1807 (2001).
- [9] J. Sadowski and J. Z. Domagala., *Phys. Rev. B*, **2004**, 075206 (2004).
- [10] V. Avrutin, Humienik. D., S. Frank et al., *J. Appl. Phys.*, **98**, 023909 (2005).
- [11] N. Almeleh and B. Goldstein., *Phys. Rev.*, **128** (4), 1568 (1962).
- [12] J. Szczytko, A. Twardowski, K. Świątek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, and K. Ando., *Phys. Rev. B*, **60**, 8304 (1999).
- [13] R. A. Chapman and W. G. Hutchinson., *Phys. Rev. Lett.*, **18**, 443 (1967).
- [14] M. Linnarson, E. Janzen, B. Monemar, M. Kleverman, and A. Thilderkvist., *Phys. Rev. B*, **55**, 6938 (1997).
- [15] D. E. Bliss, W. Walukiewicz, J. W. Ager, E. E. Haller, K. T. Chan, and S. Tanigawa., *J. Appl. Phys.*, **71**, 1699 (1992).
- [16] M. Stellmacher, R. Bisaro, P. Galtier, J. Nagle, K. Khirouni, and J. C. Bourgoin., *Semicond. Sci. Technol.*, **16**, 440 (2001).

- [17] K.W. Edmonds, P. Bogusławski, K.Y.Wang et al., *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 037201 (2004).
- [18] F. Maca and J. Masek., *Phys. Rev. B*, **65**, 235209 (2002).
- [19] J. Daeubler, M. Glunk, W. Schoch, W. Limmer, and R. Sauer., *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 051904 (2006).
- [20] K. W. Edmonds, K. Y. Wang, R. P. Champion, A. C. Neumann, N. R. S. Farley, B. L. Gallagher, and C. T. Foxon., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4991 (2002).
- [21] K. M. Yu, W. Walukiewicz, T. Wojtowicz, I. Kuryliszyn, X. Liu, Y. Sasaki, and J. K. Furdynia., *Phys. Rev. B*, **65**, 210303 (2002).
- [22] J. Blinowski and P. Kacman., *Phys. Rev. B*, **67**, 121204 (2003).
- [23] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Champion et al., *J. Appl. Phys.*, **95**, 6512 (2004).
- [24] S. J. Potashnik, K. C. Ku, R. Mahendrian, S. H. Chun, R. F. Wang, N. Samarth, and P. Schiffer., *Phys. Rev. B*, **66**, 012408 (2002).
- [25] T. Hayashi, Y. Hashimoto, S. Katsumoto, and Y. Iye., *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1691 (2001).
- [26] Ku. C. K., S. J. Potashnik, R. F. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2302 (2003).
- [27] K.Y. Wang, R.P. Champion, K.W. Edmonds, et. al., *Proc. 27th Int. Conf. on Phys. of Semicon.* (New York 2005), Flagstaff AZ USA, 333.
- [28] L. Thevenard, L. Largeau, O. Mauguin, G. Patriarache, A. Lemaître, N. Vernier, and J Ferre., *Phys. Rev. B*, **73**, 195331 (2006).
- [29] M. Glunk, J. Daeubler, L. Dreher et al., *Phys. Rev. B*, **79**, 195206 (2009).
- [30] F. Matsukura, M. Sawickia, T. Dietl, D. Chiba, and H. Ohno., *Physica E*, **21**, 1032 (2004).
- [31] X. Liu, Sasaki Y., and J. K. Furdyna., *Phys. Rev. B*, **67**, 205204 (2003).
- [32] M. Sawicki, F. Matsukura, A. Idziaszek et al., *Phys. Rev. B*, **70**, 245325 (2004).
- [33] M. Sawicki, K.-Y. Wang, K. W. Edmonds et al., *Phys. Rev. B*, **71**, 121302 (2005).

- [34] M. Sawicki, F. Matsukura, T. Dietl et al., *J. Superconductivity/Novel Madgn.*, **16**, 7 (2003).
- [35] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura., *Phys. Rev. B*, **63**, 195205 (2001).
- [36] M. Abolfath, T. Jungwirth, J. Bru, and A. H. MacDonald., *Phys. Rev. B*, **63**, 054418 (2001).
- [37] G. P. Moore, J. Ferre, A. Mougín, M. Moreno, and L. Daewertitz., *J. Appl. Phys.*, **94**, 4530 (2003).
- [38] H. X. Tang, R. K. Kawakami, D. D. Awschalom, and M. L. Roukes., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 107201 (2003).
- [39] K. Y. Wang, K. W. Edmonds, R. P. Campion, L. X. Zhao, C. T. Foxon, and B. L. Gallagher., *Phys. Rev. B*, **72**, 085201 (2005).
- [40] D. Hrabovsky, E. Vanelle, A. R. Fert et al., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2806 (2002).
- [41] U. Welp, V. K. Vlasko-Vlasov, X. Liu, J. K. Furdyna, and T. Wojtowicz., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 167206 (2003).
- [42] U. Welp, V. K. Vlasko-Vlasov, A. Menzel, H. D. You, X Liu, J. K. Furdyna, and T. Wojtowicz., *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 260 (2004).
- [43] J. K. Furdyna, T. Wojtowicz, X. Liu, K. M. Yu, W. Walukiewicz, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer., *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, S5499 (2004).
- [44] M. Sawicki., *J. Magn. Magn. Mater*, **300**, 1 (2006).
- [45] J. K. Furdyna., *J. Appl. Phys*, **64**, R29 (1988).
- [46] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L. L. Chang., *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 2664 (1992).
- [47] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye., *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 363 (1996).
- [48] M. Linnarsson, E. Janzen, B. Monemar, M. Kleverman, and A. Thilderkvist., *Phys. Rev. B*, **55**, 6938 (1997).
- [49] A. H. MacDonald, P. Schiffer, and N. Samarth., *Nature Materials*, **4**, 195 (2005).

- [50] J. Masek, J. Kudrnovsky, F. Maca et al., *Phys. Rev. B*, **75**, 045202 (2007).
- [51] M. A. Scarpulla, B. L. Cardozo, R. Farshchi, W. M. Hlaing Oo, M. D. McCluskey, K. M. Yu, and O. D. Dubon., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 207204 (2005).
- [52] K. Sato and H. Katayama-Yoshida., *Semicond. Sci. Technol*, **17**, 367 (2002).
- [53] L. Kronik, M. Jain, and J. R. Chelikowsky., *Phys. Rev. B*, **66**, 041203 (2002).
- [54] L. Bergqvist, O. Eriksson, J. Kudrnovsky, V. Drchal, P. Korzhavyi, and I. Turek., *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 137202 (2004).
- [55] K. Sato, W. Schweika, P. H. Dederichs, and H. Katayama-Yoshida., *Phys. Rev. B*, **70**, 210202 (2004).
- [56] T. Schulthess, W. M. Temmermann, Z. Szotek, W. H. Butler, and G. M. Stocks., *Nature Materials*, **4**, 838 (2005).
- [57] J. I. Hwang, Y. Ishida, M. Kobayashi et al., *Phys. Rev. B*, **72**, 085216 (2005).
- [58] W. Pacuski, D. Ferrand, J. Cibert et al., *Phys. Rev. B*, **76**, 165304 (2007).
- [59] E. Przeździecka, E. Kaminska, M. Kiecana, M. Sawicki, Ł. Kłopotowski, W. Pacuski, and Kossut. J., *Solid State Commun.*, **139**, 541 (2006).
- [60] W. Pacuski, P. Kossacki, D. Ferrand et al., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 037204 (2008).
- [61] T. Dietl., *Phys. Rev. B*, **77**, 085208 (2008).
- [62] T. Dietl, D.D. Awschalom, M. Kaminska, and H. Ohno. *Spintornics*. (Elsevier, Amsterdam, 2008).
- [63] K. P. Korona, A. Wyszomolek, M. Kamińska et al., *Phys. B*, **382**, 220 (2006).
- [64] T. Graf, M. Gjukic, M. S. Brandt, M. Stultzmann, and O. Ambacher., *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5159 (2002).
- [65] T. Graf, S. T. B. Goennenwien, and M. S. Brandt., *Phys. Status Solidi B*, **239**, 277 (2003).
- [66] T. Dietl, A. Haury, and Y. M. d'Aubigne., *Phys. Rev. B*, **55**, 3347 (1997).
- [67] M. L. Reed, N. A. El-Masry, H. H. Stadelmaier et al., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3473

- (2001).
- [68] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori., *J. Cryst. Growth*, **237**, 1358 (2002).
- [69] E. Sarigiannidou, F. Wilhelm, E. Monroy et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 041306 (2006).
- [70] K. W. Edmonds, S. V. Novikov, M. Sawicki et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 152114 (2005).
- [71] N. Nepal, M. Oliver Luen, J. M. Zavada, S. M. Bedair, P. Frajtag, and N. A. El-Masry., *J. Appl. Phys.*, **94**, 132505 (2009).
- [72] N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, M. E. Overberg, C. R. Abernathy, S. J. Pearton, S. N. G. Chu, and R. G. Wilson., *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3475 (2001).
- [73] M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, T. Szyszko, and S. Podsiadło., *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 2432 (2001).
- [74] S. Dhar, O. Brandt, A. Trampert, K. J. Friedland, Y. J. Sun, and K. H. Ploog., *Phys. Rev. B*, **67**, 165205 (2003).
- [75] S. Kuroda, N. Hishizawa, K. Takita, M. Mitome, Y. Bando, K. Osuch, and T. Dietl., *Nature Materials*, **6**, 440 (2007).
- [76] A. Bonanni, A. Navarro-Quezada, Tian Li et al., *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 135502 (2008).
- [77] M. J. Reed, F. E. Arkun, E. A. Berkman et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 102504 (2005).
- [78] M. H. Kane, M. Strassburg, W. E. Fenwick et al., *J. Cryst. Growth*, **591**, 287 (2006).
- [79] G. Martinez-Criado, A. Somogyi, S. Ramos et al., *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 131927 (2005).
- [80] J. A. Chan, J. Z. Liu, H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger., *Phys. Rev. B*, **78**, 184109 (2008).
- [81] A. Bonanni., *Semicond. Sci. Technol.*, **R41**, 22 (2007).
- [82] A. Bonanni, M. Kiecana, C. Simbruner et al., *Phys. Rev. B*, **75**, 125210 (2007).
- [83] M. Jamet, A. Barski, T. Devillers et al., *Nature Materials*, **6**, 653 (2006).

- [84] A. Navarro-Quezada, W. Stefanowicz, Tian Li et al., *Phys. Rev. B*, **81**, 205206 (2010).
- [85] *Quantum Design Magnetic Property Measurement System MPMS® XL*. (Quantum Design, San Diego).
- [86] P. Stamenov and J. M. D. Coey., *Rev. Sci. Instrum.*, **77**, 015106 (2006).
- [87] A. H. Morish. *Fizyczne podstawy magnetyzmu*. (PWN, Warszawa, 1970).
- [88] M. Reinwald, U. Wursbauer, M. Doeppe et al., *J. Cryst. Growth*, **278**, 690 (2005).
- [89] T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A. H. MacDonald., *Rev. Mod. Phys.*, **78**, 809 (2006).
- [90] W. Stefanowicz, C. Śliwa, P. Aleshkevych et al., *Phys. Rev. B*, **81**, 155203 (2010).
- [91] K.-Y. Wang, M. Sawicki, K. W. Edmonds et al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 217204 (2005).
- [92] H. X. Tang, R. K. Kawakami, D. D. Awschalom, and M. L. Roukes., *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 107201 (2003).
- [93] W. Limmer, M. Glunk, J. Daebler et al., *Phys. Rev. B*, **74**, 205205 (2006).
- [94] W. Limmer, M. Glunk, J. Daebler et al., *Microelectron. J.*, **37**, 1490 (2006).
- [95] C. Bihler, H. Huebl, M. S. Brandt et al., *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 012507 (2006).
- [96] L. I. Mandelshtam and I. E. Tamm., *J. Phys. (USSR)*, **9**, 249 (1945).
- [97] J. Wang, C. Sun, Y. Hashimoto et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, R501 (2006).
- [98] E. Rozkotová, P. Němec, N. Tesařová et al., *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 232505 (2008).
- [99] R. Sustaviciute, S. Balakauskas, R. Adomavicius, A. Krotkus, and J. Sadowski., *Acta Phys. Pol. A*, **112**, 311 (2007).
- [100] J. Zemen, J. Kucera, K. Olejnik, and T. Jungwirth., *Phys. Rev. B*, **80**, 155203 (2009).
- [101] A. Werpachowska and T. Dietl., *arXiv:0910.1907* (2009).
- [102] A. Bonanni, D. Stifter, A. Montaigne-Ramila, K. Schmidegg, K. Hingerlc, and H. Sitter., *J. Cryst. Growth*, **248**, 211 (2003).

- [103] G. Thaler, R. Frazier, B. Gila et al., *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2578 (2004).
- [104] X. G. Cui, Z. K. Tao, R. Zhang et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 152116 (2008).
- [105] W. Stefanowicz, D. Sztenkiel, B. Faina et al., *Phys. Rev. B*, **83**, 235210 (2010).
- [106] P. Bogusławski and J. Bernholc., *Phys. Rev. B*, **72**, 115208 (2005).
- [107] X. Y. Cui, B. Delley, A. J. Freeman, and C. Stampfl., *Phys. Rev. B*, **76**, 045201 (2007).
- [108] S. Marcet, W. Pacuski, E. Sarigiannidou et al., *Phys. Status Solidi: C*, **3**, 4062 (2006).

Dodatek A. Program do obliczania sygnału
SQUID'a z uwzględnieniem skończonych rozmiarów
geometrycznych próbki

```
Clear[sx,sy,sz,dx,dy,dz,ρm,zm,S,pr2,ρd,zr,zd,zc,zc0,ls];

(*--parametry geometryczne cewki detekcyjnej--*)
ρc = 0.97;(*0.97 cm*)
Λ = 1.519;(*1.519 cm*)
zc0=0; (*pozycja centrum próbki*)
ls=6; (*długość skanu*)
(*=====*)

(*-----rozmiar próbki w cm-----*)

sx=0.55;
sy=0.05;
sz=0.45;
(*=====*)

(*--rozmiar komórki siatki przestrzennej w cm--*)
δx=0.01;
δy=0.01;
δz=0.01;
(*=====*)

(*--pozycja centrum geometrycznego próbki względem centrum
geometrycznego cewek pomiarowych-----*)
dx=0.06; (*przesunięcie próbki w cm*)
dy=0;
dz=0;
(*=====*)

(*--wzdłużny oraz poprzeczny moment magnetyczny próbki,
czynnik kalibracyjny SQUID'a -----*)

ρm=1;
zm=1;
S=-0.15435;
(*=====*)

(*---obliczenie zmiennych pomocniczych---*)
```

```

ρr2 = ρc2+ρd2-2ρc ρd Cos[φ];
zr = zd-zc-zc0;

Hr={};
Hz={};
H={};

v=( sx/δx+1)( sy/δy+1)( sz/δz+1); (*wyznaczenie ilości
węzłów sieci*)

(*---obliczenie zasadnicze---*)

ProgressIndicator[Dynamic[zd],{zc0-ls/2,zc0+ls/2}]

For[zd=zc0-ls/2, zd≤zc0+ls/2,zd+=0.01ls,

  Hrxy=0;
  Hzxy=0;
  For[x=-(sx/2)+dx,x≤sx/2+dx,x+=δx,
    For[y=-(sy/2)+dy,y≤sy/2+dy,y+=δy,

      ρd=√(x2+y2);

      For[z=-(sz/2)+dz,z≤sz/2+dz,z+=δz,

        zc=z;

        If[Abs[x-dx]≤sx/2&&Abs[y-dy]≤sy/2&&Abs[z-dz]≤sz/2,

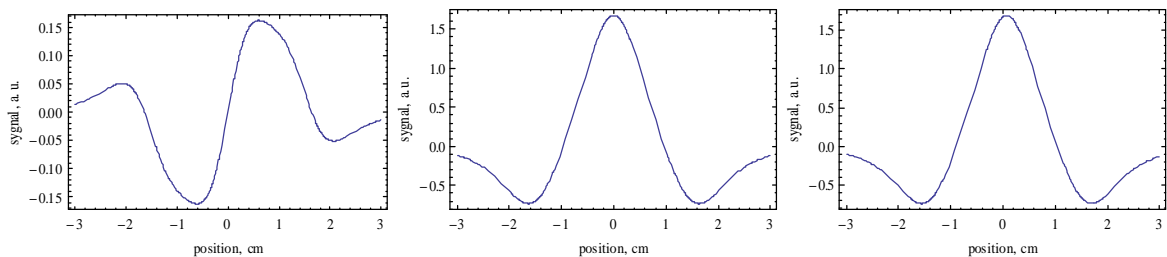
          Hrxy+=S/v ρc NIntegrate[((zr-Λ) Cos[φ]/(ρr2+(zr-Λ)2)3/2
-2 (zr) Cos[φ]/(ρr2+(zr)2)3/2+(zr+Λ) Cos[φ]/(ρr2+(zr+Λ)2)3/2
),{φ,0,2π},AccuracyGoal→4];
          Hzxy+=S/v ρc NIntegrate[((ρc-ρd Cos[φ])/
(ρr2+(zr-Λ)2)3/2-2 (ρc-ρd Cos[φ])/
(ρr2+(zr)2)3/2+(ρc-ρd Cos[φ])/
(ρr2+(zr+Λ)2)3/2),{φ,0,2π},AccuracyGoal→4];
        ];
      ];
    ];
  ];
  AppendTo[Hz,{zd,Hzxy}];
  AppendTo[Hr,{zd,Hrxy}];
];
Clear[x,y,z];

```

```

Hr=Interpolation[Hr,InterpolationOrder→1];
Hz=Interpolation[Hz,InterpolationOrder→1];
(*--rysowanie otrzymanych wyników---*)
TableForm[{{Plot[Hr[z], {z, zc0 - ls/2, zc0 + ls/2},
ImageSize -> 280, PlotRange -> All, Axes -> False, Frame ->
True, FrameLabel -> {"position, cm", "sygnal, a.u."}],
Plot[Hz[z], {z, zc0 - ls/2, zc0 + ls/2}, ImageSize -> 280,
PlotRange -> All, Axes -> False, Frame -> True, FrameLabel -
> {"position, cm", "sygnal, a.u."}], Plot[\[Rho]m Hr[z] + zm
Hz[z], {z, zc0 - ls/2, zc0 + ls/2}, ImageSize -> 280,
PlotRange -> All, Axes -> False, Frame -> True, FrameLabel -
> {"position, cm", "sygnal, a.u."}]}}]

```



```

If[v==1,modelZ=Hz];
dane=Table[{z,HZ[z]},{z,zc0-ls/2,zc0+ls/2,0.01ls}];

```

(*--wyznaczenie współczynników korygujących (umieszczonych w tabeli 3.1 w rozdziale 3.1.2---*)

```

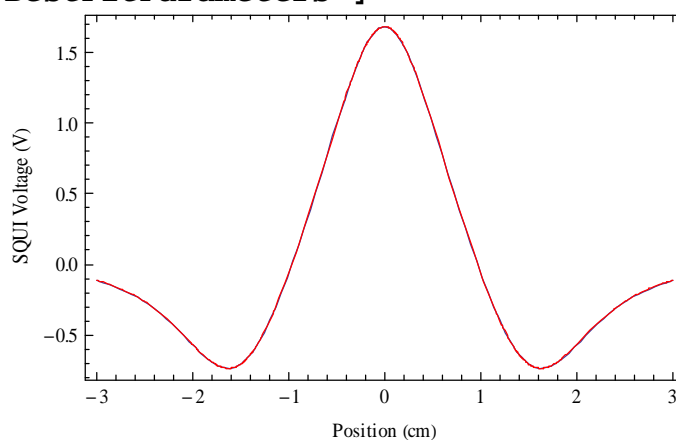
zzz=NonlinearModelFit[dane,A modelZ[z],A,z];

```

```

Show[
ListPlot[dane,Joined→True],
Plot[Normal[zzz],{z,zc0-ls/2, zc0+ls/2}, PlotStyle→Red,
PlotRange→All], Axes→False, Frame→True,FrameLabel→{"Position
(cm)","SQUID Voltage (V)"}]
zzz["BestFitParameters"]

```



```
{A→0.996134}
```

Dodatek B. Spis prac autora

Prace związane z realizacją rozprawy doktorskiej:

1. “Magnetic anisotropy of epitaxial (Ga,Mn)As on (113)A GaAs”, **W. Stefanowicz**^a, C. Śliwa, P. Aleshkevych, T. Dietl, M. Döppe, U. Wurstbauer, W. Wegscheider, D. Weiss, M. Sawicki, *Phys. Rev. B* **81** 155203(2010). – Praca została wyróżniona przez edytorów jako “Suggested to read”.
2. „Structural and paramagnetic properties of dilute Ga_{1-x}Mn_xN”, **W. Stefanowicz**, D. Sztenkiel, B. Faina, A. Grois, M. Rovezzi, T. Devillers, F. d’Acapito, A. Navarro-Quezada, Tian Li, R. Jakieła, M. Sawicki, T. Dietl, A. Bonanni, *Phys. Rev. B* **81**, 235210 (2010).
3. “Embedded magnetic phases in (Ga,Fe)N: Key role of growth temperature”, A. Navarro-Quezada, **W. Stefanowicz**, Tian Li, B. Faina, M. Rovezzi, R. T. Lechner, T. Devillers, F. d’Acapito, G. Bauer, M. Sawicki, T. Dietl, A. Bonanni, *Phys. Rev. B* **81**, 205206 (2010). – Praca została wybrana do publikacji w czasopiśmie „Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology” w wydaniu od 31 Maja 2010 roku.

Pozostałe publikacje z udziałem autora niniejszej rozprawy doktorskiej:

4. “Magnetic phase diagram of ultrathin films”, V. Zablotskii, **W. Stefanowicz**, A. Maziewski, *J. Appl. Phys.* **101**, 113904 (2007).

^a W publikacjach autor używa polskiej pisowni swojego imienia i nazwiska.

5. "Changes in magnetic properties of ultrathin cobalt films as induced by Mo, V, Au overlayers", L. Baczewski, R. Gieniusz, A. Maziewski, A. Petrouchik, **W. Stefanowicz**, I. Sveklo, M. Tekielak, A. Wawro, V. Zablotkii, *J Magn. Magn. Mat.* **316**, e511-e514 (2007).
6. „Image processing study of ultrathin cobalt domain structure evolution induced by overlayer structure.”, W. Dobrogowski, Z. Kurant, A. Nedzwiedz, **W. Stefanowicz**, M. Tekielak, L. T. Baczewski, A. Wawro, A. Maziewski. *Materials Science Poland* **25**, 405 (2007).
7. „Micromagnetic simulations and analytical description of magnetic configurations in nanosized magnets”, M. Kisielewski, A. Maziewski, V. Zablotkii, **W. Stefanowicz**, *Physica B* **372**, 316-319 (2006).
8. „Dendritic domain structures in ultrathin cobalt films”, **W. Stefanowicz**, M. Tekielak, V. Bucha, A. Maziewski, V. Zablotkii, L. T. Baczewski, A. Wawro, *Materials Science Poland* **24**, 783-788 (2006).
9. „Numerical Simulations of Magnetization Distribution and Magnetization Processes in Ultrathin Films”, **W. Stefanowicz**, M. Kisielewski, A. Maziewski, *Molecular Physics Reports* **40**, 150-156 (2004).