

UNIWERSYTET WARSZAWSKI WYDZIAŁ FIZYKI

Jacek Szczytko

## Półprzewodniki Półmagnetyczne III-V z Manganem

Praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Andrzeja Twardowskiego

WARSZAWA 3 lipca 2001

## Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować:

- **prof. dr hab. Andrzejowi Twardowskiemu**, mojemu promotorowi, za wieloletnią opiekę naukową, wsparcie merytoryczne, ogrom poświęconego czasu i bardzo owocne dyskusje.
- **prof. dr hab. Marianowi Grynbergowi** za umożliwienie mi wykonania tej pracy w *Zakładzie Fizyki Ciała Stałego* oraz za okazane zainteresowanie i cenne uwagi.
- **prof. dr hab. Witoldowi Bardyszewskiemu** za wsparcie przy opracowaniu modelu absorpcji i cenne dyskusje.
- **dr Marcie Palczewskiej** (ITME) i **dr Krzysztofowi Świątkowi** (IF PAN) bez których pomocy nie byłyby możliwe eksperymenty EPR.
- **Erykowi van der Horst** (High Field Magnet Laboratory, Nijmegen) i **Bartkowi Pawlakowi** (Universiteit van Amsterdam), którzy spędzili ze mną wiele czasu próbując zmierzyć moje próbki w silnych polach magnetycznych.
- prof. H. Munekacie (Tokio), prof. H. Ohno (Sendai), prof. M. Tanace (Tokio) i prof. J. Furdynie (Notre Dame, USA) za próbki, które mogłem mierzyć.
- wszystkim kolegom i pracownikom Zakładu Fizyki Ciała Stałego za okazaną mi pomoc i życzliwość oraz za wspaniałą atmosferę pracy. W szczególności ogromnie pomogli mi dr Wojtek Mac, dr Ania Stachow, dr Piotrek Kossacki, mgr Michał Herbich, dr Jacek Gosk, mgr Marcin Zając, dr Sergiey Lavorik, dr Jurek Łusakowski, dr hab. Nguyen The Khoi oraz mgr Asia Kutner (Zakład Badań Strukturalnych).
- **Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej** za wsparcie moich badań i przyznanie mi *Stypendium Krajowego dla Młodych Naukowców.*
- **Komitetowi Badań Naukowych** za częściowe wsparcie tych badań, w szczególności za granty 7 T08A 028 12 i 7 T08A 055 20.

Na zakończenie chciałbym podziękować mojej najbliższej Rodzinie: w szczególności Rodzicom, za nieustającą pomoc i wsparcie oraz mojej Żonie Małgosi za miłość, cierpliwość i wyrozumiałość. Małgosi i Kubie tę pracę dedykuję.

# Spis rzeczy

1	Wst	ęp		3				
	1.1	Publik	acje	5				
2	Bad	ane ma	teriały	6				
	2.1	Półprz	zewodniki półmagnetyczne III-V.	6				
	2.2	Warstv	wy epitaksjalne $Ga_{1-x}Mn_xAs$ i $In_{1-x}Mn_xAs$ .	7				
	2.3	Kryszt	tały objętościowe $Ga_{1-x}Mn_xSb$ hodowane metodą Bridgmana	10				
		2.3.1	Pomiary rentgenowskie struktury krystalicznej $Ga_{1-x}Mn_xSb_1$ .	10				
	2.4	Mikro	kryształy $Ga_{1-x}Mn_xN$	12				
3	Cen	trum m	langanu	14				
	3.1	Wprov	wadzenie	14				
	3.2	Metod	a eksperymentalna	15				
	3.3	Pomia	r EPR dla kryształów III-V z Mn – centra Mn	16				
		3.3.1	Centrum neutralnego akceptora. Jon Mn <sup>3+</sup>	16				
		3.3.2	Centrum zjonizowanego akceptora $A^-$ . Jon Mn <sup>2+</sup>	17				
		3.3.3	Centrum neutralnego akceptora $A^0$ $(d^5 + h)$	19				
		3.3.4	Wyniki pomiarów EPR na kryształach objętościowych GaAs:Mn	21				
	3.4	Układ pomiarowy						
	3.5	Wyniki pomiaru Elektronowego Rezonansu Spinowego						
		3.5.1	Pomiary EPR kryształów objętościowych GaAs:Mn	23				
		3.5.2	Pomiary EPR na warstwach Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As.	24				
		3.5.3	Pomiary EPR na warstwach In <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As.	34				
		3.5.4	Pomiary EPR na proszku Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> N.	38				
	3.6	Podsu	mowanie. Centrum manganu	40				
4	Wła	sności 1	magnetyczne półprzewodników III-V z Mn.	41				
	4.1	Ferror	nagnetyzm w półprzewodnikach III-V z Mn	41				
	4.2	Pomia	ry namagnesowania.	45				
		4.2.1	Para-, ferro i dia-magnetyzm próbek.	45				
		4.2.2	Układ eksperymentalny.	49				
	4.3	Własności magnetyczne warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs.$						
	4.4	Własności magnetyczne warstw $In_{1-x}Mn_xAs.$ 54						
	4.5	Własn	ości magnetyczne kryształów objętościowych $Ga_{1-x}Mn_xSb.$	57				
	4.6	Własności magnetyczne proszków Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> N						
	4.7	Podsu	mowanie	63				

5	Wła	sności optyczne GaAs:Mn oraz Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As	65			
	5.1	Wprowadzenie	65			
		5.1.1 Sposób wyznaczania parametrów wymiany. Idea pomiaru.	67			
	5.2	Całki wymiany $s, p - d$ w półprzewodnikach III-V z Mn	68			
	5.3	Wyniki pomiarów całek wymiany $s, p$ - $d$ na kryształach objętościowych				
		GaAs:Mn i warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs.$	69			
	<ul> <li>GaAs:Mn i warstwach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As.</li> <li>5.4 Metoda eksperymentalna</li> <li>5.5 Pomiary krawędzi absorpcji w cienkich warstwach epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As</li> <li>5.5.1 Wyniki pomiarów</li> <li>5.5.2 Interpretacja danych</li> <li>5.6 Podsumowanie</li> <li>Krawędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach</li> <li>6.1 Wprowadzania</li> </ul>					
	5.5	Pomiary krawędzi absorpcji w cienkich warstwach epitaksjalnych Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As	72			
		5.5.1 Wyniki pomiarów	72			
		5.5.2 Interpretacja danych	75			
	5.6	Podsumowanie	78			
6	Krawędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach					
6	Kra	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach	79			
6	<b>Kra</b> 6.1	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach Wprowadzenie	<b>79</b> 79			
6	<b>Kra</b> 6.1 6.2	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach Wprowadzenie	<b>79</b> 79 80			
6	<b>Kra</b> 6.1 6.2 6.3	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach Wprowadzenie	<b>79</b> 79 80 84			
6	<b>Kra</b> 6.1 6.2 6.3	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach Wprowadzenie	<b>79</b> 79 80 84			
6	<b>Kra</b> 6.1 6.2 6.3	<ul> <li>wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach</li> <li>Wprowadzenie</li> <li>Model</li> <li>Krawędź absorpcji w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As</li> <li>Wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w warstwach epitak- sjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As</li> </ul>	<b>79</b> 79 80 84 85			
6	<b>Kra</b> 6.1 6.2 6.3	<ul> <li>wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach</li> <li>Wprowadzenie</li> <li>Model</li> <li>Krawędź absorpcji w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As</li> <li>6.3.1 Wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w warstwach epitak- sjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As</li> <li>6.3.2 Wyniki pomiarów MCD</li> </ul>	<b>79</b> 79 80 84 85 88			
6	<b>Kra</b> 6.1 6.2 6.3	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach         Wprowadzenie         Model         Krawędź absorpcji w Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As         6.3.1       Wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w warstwach epitak- sjalnych Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As         6.3.2       Wyniki pomiarów MCD         Podsumowanie	<b>79</b> 79 80 84 85 88 90			
6 7	<b>Kra</b> 6.1 6.2 6.3 6.4 <b>Pod</b>	wędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikachWprowadzenieModelModelKrawędź absorpcji w $Ga_{1-x}Mn_xAs$ 6.3.1Wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w warstwach epitak- sjalnych $Ga_{1-x}Mn_xAs$ 6.3.2Wyniki pomiarów MCDPodsumowaniesumowanieSumowanieSumowanieManaganem	<ul> <li><b>79</b></li> <li>79</li> <li>80</li> <li>84</li> <li>85</li> <li>88</li> <li>90</li> <li><b>91</b></li> </ul>			

## **Rozdział 1**

## Wstęp

Półprzewodniki półmagnetyczne (PP) [1–4] to kryształy, w których część kationów została zastapiona przez jony magnetyczne (metale przejściowe i metale ziem rzadkich przypadkowo rozłożone w sieci krystalicznej). Własności magnetyczne tych materiałów związane są z obecnością zlokalizowanych momentów magnetycznych, których źródłem są niecałkowicie zapełnione powłoki 3d w przypadku metali przejściowych lub 4f dla jonów ziem rzadkich. Ferromagnetyczne półprzewodniki III-V, takie jak Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As oraz In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As uzyskano w ostatnich latach dzięki zastosowaniu nowoczesnych technik wzrostu kryształów [5–8]. Ich cechą charakterystyczną w porównaniu z innymi PP (w szczególności opartymi na związkach II-VI i IV-VI) jest wysokotemperaturowy ferromagnetyzm indukowany obecnością swobodnych nośników (dziur). Na przykład Temperatura Curie w Ga1-xMnxAs przekracza 100K mimo stosunkowo niewielkiej koncentracji jonów Mn ( $x \le 0.07$ ). Intensywne badania tego typu kryształów prowadzone są na całym świecie. Towarzyszące im ogromne zainteresowanie wiązane jest z nadzieją zastosowania tego typu związków do budowy układów scalonych, wykorzystujących oprócz ładunku elektronu również jego spin, co stanowi podstawę elektroniki spinowej – spintroniki [9–12]. Istnieją już projekty tranzystorów spinowych, zaworów spinowych, pamięci masowej opartej na ferromagnetycznych strukturach kwantowych itp. Obecnie na całym świecie trwają poszukiwania materiałów, które pozwoliłyby zrealizować te pomysły. Półprzewodniki ferromagnetyczne wydaja sie naturalnym kandydatem, z uwagi na łatwość ich integracji z istniejącymi obwodami scalonymi oraz szereg cech fizycznych wyróżniających je spośród innych rozwiązań. Na bazie półprzewodnika  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  udało się wytworzyć układ spintroniczny pracujący w temperaturze kilkudziesięciu stopni Kelwina [13]. Pokazano również jak za pomocą pola elektrycznego, w strukturach półprzewodnikowych z  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , można kontrolować własności ferromagnetyczne urządzeń spintronicznych [14]. Jednak tym co najbardziej przyciąga uwagę fizyków są interesujące własności fizyczne tych nowych materiałów. Poznanie natury centrów magnetycznych, wzajemnych oddziaływań między nimi; roli, jaką pełnią swobodne nośniki w tych oddziaływaniach; zrozumienie własności magnetycznych, optycznych i transportowych stanowi wyzwanie, przed jakim stanęli fizycy zajmujący się badaniami PP. W pracach poświeconych ferromagnetycznym półprzewodnikom III-V można wyróżnić dwa główne aspekty: jeden związany bezpośrednio z ewentualnymi zastosowaniami oraz drugi związany z badaniami podstawowymi tych materiałów.

W przypadku pierwszego aspektu badań obecnie najwięcej wysiłku wkłada się w uzyskanie materiałów, które byłyby ferromagnetykami już w temperaturze pokojowej. Próby rozwiązania tego problemu podejmowane są wielokierunkowo – po pierwsze próbuje się poprawić technologię niskotemperaturowego wzrostu warstw półprzewodników III-V z manganem, takich jak  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ ; po drugie do matrycy półprzewodników III-V wprowadza się nowe jony magnetyczne takie jak np. żelazo (np.  $Ga_{1-x}Fe_xAs$ ) [15] i chrom (np.  $Ga_{1-x}Cr_xAs$ ); po trzecie poszukuje się nowych materiałów, dla których teoretycznie przewidziano wysoką temperaturę Curie ( $Ga_{1-x}Mn_xN$ ) [16]. Warstwy epitaksjalne i struktury kwantowe  $Ga_{1-x}M_xAs$ i  $In_{1-x}M_xAs$  (gdzie M oznacza metal przejściowy Mn, Cr i Fe) otrzymywane są metodą MBE w trzech ośrodkach japońskich (Tohoku University, Tokyo University, Tokyo Institute of Technology), w Belgii (IMEC), Szwecji (Lund) i Stanach Zjednoczonych (np. University of Notre Dame). Prowadzone są także prace nad badaniami zjawisk transportu w strukturach kwantowych zawierających półprzewodniki ferromagnetyczne. W szczególności budowane są prototypy urządzeń spintronicznych, a więc wykorzystujących spin nośników.

Jeśli chodzi o badania podstawowe poświęcone ferromagnetycznym półprzewodnikom III-V badany jest problem natury centrum magnetycznego, jego stanu ładunkowego oraz sposobu oddziaływania ze swobodnymi nośnikami. Poszukuje się modeli teoretycznych opisujących własności magnetyczne i transportowe tych półprzewodników. W niemal wszystkich aspektach tych badań znajomość natury centrum magnetycznego ma kluczowe znaczenie.

Dodatkową trudność w przypadku wszystkich nowoczesnych półprzewodników ferromagnetycznych stanowi metoda wzrostu – jest to tak zwany wzrost niskotemperaturowy (dużo poniżej temperatury topnienia tych materiałów). I tak dla  $Ga_{1-x}M_xAs$  i  $In_{1-x}M_xAs$  (M = Mn, Cr, Fe) otrzymywanych metodą wzrostu z wiązki molekularnej (MBE Molecular Beam Epitaxy) temperatura wynosi około 200-300°C, gdy typowy wzrost MBE GaAs i InAs odbywa się w ok. 600°C. W przypadku GaN:Mn (otrzymywanego na Wydziale Fizyki na Uniwersytecie Warszawskim metodą AMMONO oraz otrzymywanego na Wydziale Chemicznym na Politechnice Warszawskiej przez działanie mieszaniny azotu z amoniakiem na gal lub GaN) temperatura wzrostu waha się w granicach 1000-1400°C. W przypadku warstw epitaksjalnych wzrost w wyższej temperaturze powoduje segregację faz (na półprzewodnik i wytrącenia  $M_x As_u$ , M = Mn, Cr, Fe), w przypadku GaN:Mn wyższa temperatura wzrostu jest praktycznie nieosiągalna. Na skutek krystalizacji w niskiej temperaturze powstają w tych materiałach dodatkowe defekty w sieci krystalicznej powodujące np. samokompensację tych półprzewodników. Natura tych dodatkowych defektów również pozostaje nieznana (np. sugeruje się, że może to być defekt antystrukturalny As<sub>Ga</sub> lub mangan w położeniu międzywęzłowym). Dokładna charakteryzacja pozwoliłaby na poprawę technologii tych materiałów, gdyż w chwili obecnej nie wiadomo jakie czynniki przeszkadzają w osiągnięciu wyższych temperatur Curie.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest wybranym półprzewodnikom półmagnetycznym III-V z manganem – głównie warstwom epitaksjalnym  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ , a także kryształom objętościowym  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Jak wspomniano, warstwy epitaksjalne otrzymano na początku lat 90-tych – głównym motorem badań było znalezienie ferromagnetycznych materiałów o jak najwyższej temperaturze Curie. Pomimo tego, że dość szybko zorientowano się, że temperatura ta zależy zarówno do koncentracji manganu jak i koncentracji nośników (dziur) brak było informacji dotyczącej natury centrum manganu w tych materiałach. Rozdział 3 opisuje rodzaje centrów Mn oraz ich własności. Jednym z wyników niniejszej rozprawy było stwierdzenie, że mangan w warstwach epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  występuje w konfiguracji  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ). Taka informacja jest w zasadzie niezbędna nie tylko przy próbie opisu własności magnetycznych tych kryształów (własności te są dyskutowane w Rozdziale 4) – również charakter oddziaływania wymiennego p - d (ferro- lub antyferro-magnetyczny) i właściwości magnetooptyczne kryształów zależą od natury centrum manganu. W Rozdziale 5 zostaną przedstawione wyniki uzyskane w pomiarach magnetooptycznych na warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . Antyferromagnetyczna całka wymiany p - d (spodziewana dla  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ )) oraz

efekt Burstaina-Mossa (wynikający z dużej koncentracji dziur) wyjaśniają obserwowane rozszczepienie krawędzi absorpcji. W Rozdziale 6 zostanie zaprezentowany model przejść absorpcyjnych w obecności silnego nieporządku. Dzięki temu podejściu udało się opisać nie tylko jakościowo, ale i ilościowo obserwowany kształt krawędzi absorpcji oraz można było oszacować koncentrację nośników i wartość całki wymiany p - d. Udało się również wyjaśnić obserwowane różnice w raportowanych w literaturze wynikach pomiaru magnetycznego dichroizmu kołowego na warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  – pomiary te dawały różne wyniki na różnych próbkach. Wydaje się także, że zaproponowane w Rozdziale 6 podejście może być wykorzystane w badaniach szerszej klasy materiałów, a nie tylko półprzewodników półmagnetycznych.

Badania kryształów objętościowych  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  zostały podjęte po doniesieniach o otrzymaniu metodą Bridgmana kryształów o wysokiej, kilkuprocentowej, zawartości manganu [17–22]. Autor rozprawy podjął próbę otrzymania takich materiałów. Okazało się jednak, że wprowadzenie dużej koncentracji manganu do kryształu GaSb powoduje powstawanie wytrąceń, co zostało pokazane w Rozdziale 4.

Dla kompletności opisu kryształów III-V z manganem w niniejszej rozprawie przytoczono wyniki badań nad  $Ga_{1-x}Mn_xN$  (Rozdziały 3 i 4). W odróżnieniu od wspomnianych wyżej wyników, stanowiących samodzielną pracę autora rozprawy, w badaniach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  autor brał udział jako współpracownik.

### 1.1 Publikacje

Wyniki omówione w tej rozprawie zostały częściowo opublikowane jako:

[1] **J. Szczytko**, A. Twardowski, K. Świątek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, K. Ando. "*Mn impurity in Ga*<sub>1-x</sub>*Mn*<sub>x</sub>*As epilayers*", Physical Review B **60**, 8304 (1999).

[2] **J. Szczytko**, A. Twardowski, M. Palczewska, R. Jabłoński, J. Furdyna, H. Munekata, *"Electron paramagnetic resonance of Mn impurity in In*<sub>1-x</sub> $Mn_xAs$  epilayers" Physical Review B **63** 085315 (2001)

[3] **J. Szczytko**, A. Twardowski, M. Palczewska, R. Jabłoński, H. Munekata, "*Mn impurity in In*<sub>1-x</sub>*Mn*<sub>x</sub>*As epilayers*", Proceedings of the 9th International Conference on Narrow Gap Semiconductors, Berlin 1999, Published by: Magnetotransport, Institute of Physics, Humbolt University of Berlin, Germany, p.179-182 (1999)

[4] **J. Szczytko**, W. Mac, A. Twardowski, F. Matsukura, H. Ohno, *"Antiferromagnetic p-d exchange in ferromagnetic Ga*<sub>1-x</sub> $Mn_xAs$  *epilayers*", Physical Review B **59**, 12935-9 (1999).

[5] **J. Szczytko**, W. Bardyszewski, A.Twardowski *"The optical absorption in random media. Application to Ga*<sub>1-x</sub> $Mn_xAs$  epilayers". Physical Review B **64** 0453XX (15 June 2001)

[6] M.Zając, R.Doradziński, J.Gosk, **J. Szczytko**, M. Lefeld- Sosnowska, M.Kamińska, A.Twardowski, M.Palczewska, E.Grzanka, W. Gębicki *"Growth and properties of GaMnN"*, Appl. Phys. Letters **78**, 1276 (2001)

## Rozdział 2

## **Badane materiały**

W niniejszym rozdziale zostaną opisane podstawowe własności półprzewodników półmagnetycznych III-V domieszkowanych jonami manganu. Zaprezentowana zostanie również technologia otrzymywania tych materiałów.

### 2.1 Półprzewodniki półmagnetyczne III-V.

Domieszki magnetyczne (jony metali przejściowych i ziem rzadkich) w sieci półprzewodników grup III-V badane są od połowy lat 60-tych [23–26]. W przypadku zastosowania tradycyjnych, równowagowych metod wzrostu (takich jak metoda Czochralskiego lub metoda Bridgmana) koncentracja jonów magnetycznych w tego typu materiałach nie przekraczała  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> [27, 28]. Co prawda w 1994 roku pojawiły się doniesienia o wyhodowaniu pionową metodą Bridgmana kryształów Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb o koncentracji manganu do x = 0.15 [17–22], ale wynik ten nie został nigdzie powtórzony. Wydaje się że w przypadku wszystkich półprzewodników półmagnetycznych III-V próby otrzymania metodami równowagowymi materiałów o większej koncentracji prowadzą do powstawania wytrąceń – najczęściej związków złożonych z jonu magnetycznego i pierwiastka z grupy V-tej. Dlatego też w przypadku metod tradycyjnych nie było możliwe uzyskanie kryształów mieszanych, z kilkuprocentową zawartością jonów magnetycznych.

Przełom w technologii otrzymywania półprzewodników półmagnetycznych III-V nastąpił z chwilą zastosowania nowoczesnych metod wzrostu kryształów – takich jak epitaksja z wiązki molekularnej (ang. *Molecular Beam Epitaxy* MBE) lub epitaksja metaloorganiczna (ang. *Metalorganic Chemical Vapor Deposition* MOCVD). W roku 1989 po raz pierwszy metodą niskotemperaturowego wzrostu MBE (*Low Temperature MBE* LT-MBE) udało się otrzymać In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As z x = 0.03 [5], w 1996 r. Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As (x = 0.03 - 0.07) [8], a w 2000 r. także Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N [29] (metodą AMMONO opracowaną w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego [30] oraz metodą opracowaną na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej [31],  $x \leq 0.10$ ). Do tej pory technologia domieszkowania półprzewodników III-V jest najlepiej dopracowana dla manganu. Podejmuje się również próby otrzymywania metodą LT-MBE materiałów zawierających żelazo i chrom.

Informacje na temat stałych sieci, przerwy energetycznej, temperatury topnienia i struktury wybranych półprzewodników III-V przedstawione są w Tablicy 2.1. Podane związki maja prostą przerwę energetyczna. Krystalizują w strukturze blendy cynkowej (fcc) lub wurcytu (fcp).

Wydaje się, że to właśnie zastosowanie niskiej temperatury wzrostu umożliwiło wprowadzenie do kryształu półprzewodnika III-V dużej, kilkuprocentowej koncentracji jonów man-

Półprzewodnik	$E_g (eV)$	Stała sieci (Å)	$T_M$ (°C)	$T_{LT}$ (°C)	struktura
InAs	0,36	6,068	943	230-250	(fcc)
GaSb	0,72	6,096	706		(fcc)
GaAs	1,43	5,654	1238	250-300	(fcc)
GaN	3,44	a = 3,160-3,190	>1800	580 (5 kbar) <sup>a</sup>	(fcp)
		<i>c</i> = 5,125-5,190		1200-1250 (1 atm.) <sup>b</sup>	

**Tablica 2.1:** Stałe sieci, przerwa energetyczna  $E_g$  w temperaturze pokojowej, temperatury topnienia  $T_M$ , temperatury wzrostu  $T_{LT}$  w technologii MBE (dla  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ ) oraz AMMONO (dla  $Ga_{1-x}Mn_xN$ ) oraz struktura badanych półprzewodników III-V z Mn (w przypadku kryształów GaN: <sup>a</sup>oznacza metodę AM-MONO, <sup>b</sup>metodę opracowaną na Politechnice Warszawskiej) [32].

ganu. Okazuje się bowiem, że wygrzanie kryształów  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  w temperaturze powyżej 300 °C powoduje powstawanie wytrąceń ferromagnetycznych  $Mn_xAs_y$  [33–37] i prowadzi do rozdzielenia faz (na półprzewodnik (GaAs lub InAs) i  $Mn_xAs_y$ ). Jest to dodatkowy argument za tym, że otrzymywanie kryształów  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ,  $In_{1-x}Mn_xAs$  i  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  o koncentracji x > 0.1 % metodami równowagowymi (takimi jak metoda Czochralskiego lub Bridgmana) nie było możliwe.

W niniejszej pracy zawarto wyniki badań warstw epitaksjalnych MBE  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  oraz  $In_{1-x}Mn_xAs$ , kryształów objętościowych  $Ga_{1-x}Mn_xSb$ , a także proszków  $Ga_{1-x}Mn_xN$  otrzymanych metodą AMMONO.

### **2.2** Warstwy epitaksjalne $Ga_{1-x}Mn_xAs$ i $In_{1-x}Mn_xAs$ .

 $Ga_{1-x}Mn_xAs$  oraz  $In_{1-x}Mn_xAs$  uzyskano stosując wzrost techniką LT-MBE [5–8]. Typowy proces hodowli warstwy magnetycznej prowadzony jest na półizolacyjnym podłożu GaAs zorientowanym w kierunku (100), w warunkach nadmiaru arsenu (tzw. *As rich conditions*). W pierwszej fazie wzrostu na podłoże GaAs nanoszona jest, w temperaturze około 700°C, 100-200 nm warstwa buforowa GaAs. Następnie temperatura wzrostu jest obniżana do 200-300°C i rozpoczyna się proces niskotemperaturowego wzrostu GaAs lub InAs o grubości 100-200 nm. Dopiero na tak przygotowanym materiale prowadzi się niskotemperaturowy wzrost właściwej warstwy  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  lub  $In_{1-x}Mn_xAs$ . Badane w niniejszej pracy warstwy epitaksjalne z Mn miały grubość dochodzącą do 2  $\mu$ m.

Typowe koncentracje jonów manganu w badanych próbkach nie przekraczały x = 0.1. Dodanie do półprzewodnika III-V większej ilości manganu powodowało powstanie wytrąceń  $Mn_xAs_y$ . W zależności od warunków wzrostu otrzymane kryształy miały własności elektryczne charakterystyczne dla półprzewodnika lub metalu. W szczególności, jedynie w wąskim zakresie parametrów udało otrzymać się kryształy o własnościach ferromagnetycznych – takich, które miały w niskiej temperaturze odpowiednio wysoką koncentrację swobodnych nośników [38, 39].

Schematyczny wygląd warstw epitaksjalnych zaznaczono na rysunku 2.1. Grubości poszczególnych warstw nie zostały narysowane w skali.

Badane próbki pochodziły z laboratoriów japońskich –  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  z Labolatory of Electronic Intelligent Systems, Research Institute of Electrical Communication na Uniwersytecie w Sendai (grupa prof. H.Ohno) oraz z Department of Electronic Engineering na Uniwersytecie w Tokio (prof. M. Tanaka); próbki  $In_{1-x}Mn_xAs$  były hodowane w Imaging Science and

Próbka	koncentracja	Grubość	Temp. wzrostu	Obecność	Koncentracja nośników
	molowa Mn x	(µm)	(°C)	innych faz	$(cm^{-3})$
R1114	0.00 (InAs)	2.0	300	nie	
R1251	0.0014	1.0	200	nie	$n = 1.1 * 10^{18} (4.2 \text{ K})$
R1252	0.0014	1.0	300	nie	$n = 8.3 * 10^{17} (4.2 \text{ K})$
R1256	0.0124	2.0	300	nie	próbka typu $p$
R1274	0.0124	1.2	300, Sn 850	nie	$n = 2.13 * 10^{19} (77 \text{K})$
R1275	0.0124	1.2	300, Sn 800	nie	$p = 9.99 * 10^{17} (77 \text{K})$
R1279	0.0124	1.2	300, Sn 750	nie	$p = 4.4 * 10^{16} (77 \text{K})$
R1280	0.0124	1.2	300, Sn 990	nie	$n = 5.2 * 10^{19} (77 \text{K})$
R1126	0.014	2.0	200	nie	$n = 1.1 * 10^{16} (4.2 \text{ K})$
R1264	0.015	1.0	300	tak	$p = 5.4 * 10^{18} \text{ (RT)}$
R1152	0.07	2.0	260	tak	próbka typu $p$
R1125	0.11	2.0	200	tak	próbka typu <i>n</i>
R1141	0.12	2.0	280	tak	$p = 4 * 10^{17} (77 \text{ K})$
R1144	0.12	2.0	220	tak	$n = 9 * 10^{15} (77 \text{ K})$
R1201	1.00 (MnAs)	1.0-2.0	244		

**Tablica 2.2:** Informacje o próbkach  $In_{1-x}Mn_xAs$ . Oznaczenie Sn – dodatkowe domieszkowanie cyną, obok symbolu Sn podano temperaturę komórki efuzyjnej Sn.

Engineering Labolatory na Politechnice Tokijskiej (prof. H. Munekata).

W badaniach elektronowego rezonansu spinowego (Rozdz. 3.5.2) wykorzystano również próbki Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As/GaAs[y]/MnTe (gdzie y oznacza ilość monowarstw GaAs (od  $0 \le y \le$  10) oddzielających ferromagnetyczny Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As ( $x \approx 0.045$ ,  $T_C \approx 50-60$  K, grubość  $d \approx$  300 nm) od antyferromagnetycznego MnTe ( $T_N \approx 66$  K, grubości  $d \approx 1.0 \mu$ m)) wyhodowane w University of Notre Dame w USA (grupa prof. J. Furdyny). Badania tych próbek miały na celu określenie wzajemnych oddziaływań pomiędzy dwiema magnetycznymi warstwami (badania te nadal trwają i w niniejszej pracy w Rozdz. 3.5.2 zostanie zaprezentowany jedynie ich mały fragment).

warstwa Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As lub In <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As (0.5-2 $\mu$ m)
bufor LT-GaAs lub LT-InAs lub AlGaAs (100-200 nm)
bufor GaAs (100-200 nm)
podłoże GaAs

**Rysunek 2.1:** Schemat budowy próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ .

Pomiary transportowe wykonane na warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [40–44] i  $In_{1-x}Mn_xAs$  [5, 45, 46] (pomiar efektu Halla, przewodnictwa) sugerują silną kompensację nośników w tych materiałach. Ilość swobodnych dziur wydaje się znacznie mniejsza od ilości centrów manganu. W

Próbka	konc. x (w %)	<i>d</i> (µm)	Labolatorium	Dodatkowe uwagi
#1-125	1.5 %	~1.0	H. Ohno	
#1-160	~3.5 %	0.18	H. Ohno	
#1-401	2.4-4.3 %	2.0	H. Ohno	bufor Al <sub>0.83</sub> Ga <sub>0.17</sub> As
#1-563	3.2 %	2.0	H. Ohno	bufor Al <sub>0.17</sub> Ga <sub>0.83</sub> As
#1-758	0.003-0.004 %	2.0	H. Ohno	bufor Al <sub>0.87</sub> Ga <sub>0.13</sub> As
#1-759	0.03-0.04 %	2.0	H. Ohno	bufor Al <sub>0.87</sub> Ga <sub>0.13</sub> As
#2-378	1.2 %	0.2	H. Ohno	bufor Al <sub>0.65</sub> Ga <sub>0.35</sub> As
#2-421	1.9 %	1.0	H. Ohno	bufor Al <sub>0.58</sub> Ga <sub>0.42</sub> As
#2-422	1.9 %	0.2	H. Ohno	bufor Al <sub>0.58</sub> Ga <sub>0.42</sub> As
#2-423	0.84 %	1.0	H. Ohno	bufor Al <sub>0.58</sub> Ga <sub>0.42</sub> As
#2-424	0.84 %	0.2	H. Ohno	bufor Al <sub>0.58</sub> Ga <sub>0.42</sub> As
B 595	0.5 %	1.0	M. Tanaka	
B 672	7 %	1.4	M. Tanaka	
B 760	0.2 %	0.5	M. Tanaka	$T_{Mn}$ =720°C
B 761	0.5 %	0.5	M. Tanaka	$T_{Mn}$ =760°C
B 762	1 %	0.5	M. Tanaka	$T_{Mn}$ =800°C
B 838	4.3 %	0.5	M. Tanaka	$T_q=270^{\circ}{\rm C},  \rho=0.3  \Omega{\rm cm}$
B 846	4.3 %	0.5	M. Tanaka	$T_q = 280^{\circ} \text{C}, \rho = .035 \ \Omega \text{cm}$
B 847	4.3 %	0.5	M. Tanaka	$T_q = 260^{\circ}$ C, $\rho = 20-30 \Omega$ cm
B 848	4.3 %	0.5	M. Tanaka	$T_q = 288^{\circ} \text{C}, \rho = .013 \ \Omega \text{cm}$
B 734	6.0 %	multi	M. Tanaka	GaMnAs[12.0 nm]/AlAs[6.8 nm] × 31
B 739	5.0 %	multi	M. Tanaka	GaMnAs[7.0 nm]/AlAs[3.0 nm] × 31
B 740	5.0 %	multi	M. Tanaka	GaMnAs[5.0 nm]/AlAs[3.0 nm] × 31
B 858	4.3 %	0.3	M. Tanaka	$T_{As}=300^{\circ}\mathrm{C}$
B 859	4.3 %	0.3	M. Tanaka	$T_{As}=270^{\circ}\mathrm{C}$
B 860	4.3 %	0.3	M. Tanaka	$T_{As}=265^{\circ}\mathrm{C}$
B 861	4.3 %	0.3	M. Tanaka	$T_{As}=260^{\circ}\mathrm{C}$
00127A	4.5 %	~0.3	J.K. Furdyna	
00127B	3.3 %	~0.3	J.K. Furdyna	
00127C	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/MnTe
00127E	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[0.5]/MnTe
00127F	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[1.0]/MnTe
00127G	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[1.5]/MnTe
00127H	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[2.0]/MnTe
00127I	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[3.0]/MnTe
00127J	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[5.0]/MnTe
00127K	~4-5 %	~0.3	J.K. Furdyna	GaMnAs/GaAs[10.0]/MnTe

**Tablica 2.3:** Informacje o próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . Oznazenia: d – grubość próbki; Labolatorium: H. Ohno – Labolatory of Electronic Intelligent Systems, Research Institute of Electrical Communication na Uniwersytecie w Sendai, M. Tanaka Department of Electronic Engineering na Uniwersytecie w Tokio, J.K. Furdyna Department of Physics, University of Notre Dame. Oznaczenia w dodatkowych uwagach:  $T_{Mn}$  – temperatura komórki Mn,  $T_g$  – temperatura wzrostu,  $T_{As}$  – temperatura komórki As. W nawiasach kwadratowych [y] GaMnAs/GaAs[y]/MnTe podano ilość monowarstw GaAs.

przypadku wzrostu GaAs metodą LT-MBE naturalnym kandydatem na centrum kompensujące akceptory wydaje się defekt antystrukturalny arsenu w miejscu galu [47, 48]. Innym źródłem elektronów może być też mangan w położeniu międzywęzłowym [49]. Dokładna sytuacja nie jest jeszcze poznana.<sup>1</sup>

## 2.3 Kryształy objętościowe Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb hodowane metodą Bridgmana

Kryształy  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  były hodowane w *Laboratorium Fizyki Wzrostu Kryształów Uniwer*sytetu Warszawskiego pionową metodą Bridgmana ze stochiometrycznego roztworu galu (czystość 6 N), antymonu (6 N) i manganu (4-5 N). Materiały do wzrostu kryształów były ważone z dokładnością do 0.1% na wadze elektronicznej i laboratoryjnej. Kryształy rosły wewnątrz stożkowatego tygla (o kącie 30°-40°) wykonanego z kwarcu, umieszczonego w kwarcowej ampule z której odpompowano powietrze. Przed procesem wzrostu kwarc był wygrzewany w wysokiej temperaturze (około 1000°), następnie trawiony w kwasie solnym w celu usunięcia wszelkich zanieczyszczeń z jego powierzchni.

Do wzrostu kryształu używano trzystrefowego pieca, w którym można było kontrolować gradient temperatury i szybkość opuszczania ampuły. Przed rozpoczęciem procesów wzrostu temperatura w piecu została dokładnie scharakteryzowana (w funkcji położenia wewnątrz pieca i w funkcji napięcia na tyrystorach sterujących spiralami grzejnymi).

Na początku procesu komponenty poddawano całodniowemu procesowi syntezy w temperaturze 850° – 980° C. Następnie temperatura była obniżana do 720° C (temperatura górnego grzejnika), a następnie ampuła była opuszczana z szybkością 96 mm / 24 h do wnętrza pieca, w którym gradient temperatury wynosił około 1° C na 1 cm. Po dwóch dniach, gdy tygiel osiągnął dno pieca, temperatura była stopniowo obniżana do temperatury pokojowej. Cały proces (od momentu załadowania komponentów do wyjęcia kryształu) trwał około 5 dni. Otrzymano łącznie 19 kryształów w tym dwa domieszkowane manganem i tellurem jednocześnie.

Kryształy jakie uzyskano wyżej opisaną metodą miały długość około 3 cm i średnicę 1.4 cm. W przypadku kryształu GaSb niedomieszkowanego intencjonalnie otrzymano tą metodą kryształ złożony z trzech zbliźniaczonych monokryształów. Dla próbek, w których zawartość manganu w roztworze w tyglu (tzw. "*roztopie*") była mniejsza niż x = 0.005 otrzymano monokryształy o średnicy około 1 cm. Wraz ze wzrostem zawartości manganu w roztopie (od x = 0.005 do x = 0.02) monokryształy stawały się coraz mniejsze i osiągały od 5 mm do 3 mm średnicy. Większa zawartość manganu w krysztale powodowała, że monokrystaliczne ziarna w otrzymanym polikrysztale były mniejsze niż 1 mm.

#### **2.3.1** Pomiary rentgenowskie struktury krystalicznej Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb.

Jakość otrzymanych kryształów została zbadana przez pomiar dyfrakcji rentgenowskiej. Sproszkowana próbka została zmierzona w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Warto jednak zauważyć, że analiza wyników pomiaru efektu Halla w tych materiałach jest dość trudna. Po pierwsze część dziur może tworzyć tzw. *związane polarony magnetyczne* (problem ten zostanie szerzej omówiony w rozdziale 4.1). Nie wiadomo w jaki sposób obecność tego typu centrów wpływa na pomiary transportowe. Po drugie *anomalny efekt Halla*, obecny w ferromagnetycznych warstwach, komplikuje pomiary koncentracji nośników.



**Rysunek 2.2:** Fragment widma dyfrakcji rentgenowskiej próbek  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  o koncentracji manganu w roztopie x = 0.003 (#E8) i x = 0.10 (#E9). Strzałkami zaznaczono piki pochodzące od wytrąceń MnSb. Intensywność ugiętej wiązki rentgenowskiej narysowano w skali logarytmicznej. Intensywność ta, w podanej skali, sięgała  $5 \times 10^4$  jednostek względnych.

Warszawskiego na dyfraktometrze D-5000 Siemens w konfiguracji  $\theta$ -2 $\theta$ . Przykładowe widmo dla jednej z próbek przedstawione jest na rysunku Rys. 2.2.

Z badań rentgenowskich wynika, że otrzymane kryształy krystalizują w strukturze blendy cynkowej. Dla próbek o zawartości manganu w roztopie do  $x \le 0.02$  nie obserwuje się obecności innej fazy krystalicznej, w szczególności brak jest pików dyfrakcyjnych charakterystycznych dla kryształów Mn, Ga, Sb, Ga<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>, Mn<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>. Stała sieci wzrasta wraz ze wzrastającą koncentracją manganu w roztopie. Przykładowo dla zmierzonego tą metodą kryształu GaSb niedomieszkowanego intencjonalnie wynosi ona 6.096691 ± 0.000054 Å, dla kryształu x = 0.003 Mn w roztopie 6.096767 ± 0.000058 Å, a dla kryształu x = 0.01 Mn w roztopie 6.096835 ± 0.000063 Å. Z pomiarów rentgenowskich wynika zatem, że opisaną metodą hodowli udało się uzyskać kryształ mieszany Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb.<sup>2</sup> Pomiary prezentowane w dalszej części pracy miały na celu scharakteryzowanie otrzymanych kryształów, a w szczególności zmierzenie koncentracji manganu w kryształe. W przypadku kryształów o większej niż x = 0.02 zawartości manganu w roztopie w obrazie dyfrakcyjnym pojawiają się dodatkowe piki świadczące o obecności w kryształe wytrąceń MnSb (Rys. 2.2).

Do pomiarów całkowitej koncentracji manganu w krysztale wykorzystano pomiar fluorescencji rentgenowskiej (ang. X-ray fluorescent XRF). Pomiar wykonano w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk. Intensywność fluorescencji rentgenowskiej manganu w otrzymanych kryształach była porównywana ze wzorcem. Na tej podstawie wyznaczono całkowitą koncentrację manganu w próbkach. Niestety dla tak małych koncentracji manganu uzyskane wartości były na granicy czułości wykorzystywanego przyrządu.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Gdyby mangan w hodowanych kryształach tworzył wyłącznie wytrącenia i nie wchodził do sieci krystalicznej GaSb, to nie obserwowano by zmiany parametru sieci (prawa Vegarda).

Próbka	Koncentracja Mn	Średnica	Temp. syntezy	Koncentracja Mn
	w tyglu $x_T$	ziaren	(°C)	z XRF $x_{\rm XRF}$
#E3	0	1.5 - 2.0 cm	850	0
#E16	$0.0015 \pm 0.0001$	2 - 3 mm	980	$0.0023 \pm 0.0003$
#E8	$0.0030 \pm 0.0001$	1.0 - 1.5 cm	850	$0.0000 \pm 0.0003$
#E12	$0.0060 \pm 0.0001$	6 - 7 mm	900	$0.0014 \pm 0.0003$
#E13	$0.0080 \pm 0.0001$	5 - 6 mm	900	$0.0003 \pm 0.0003$
#E5	$0.0100 \pm 0.0001$	2 - 3 mm	850	$0.0025 \pm 0.0003$
#E14	$0.0150 \pm 0.0001$	3 - 4 mm	980	-
#E6	$0.0200 \pm 0.0001$	1 - 2 mm	850	$0.0043 \pm 0.0008$
#E9	$0.0500 \pm 0.0001$	< 1 mm	850	-
#E10	$0.1000 \pm 0.0001$	< 1 mm	850	$0.0395 \pm 0.0059$

**Tablica 2.4:** Zawartość manganu w wybranych kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xSb$ :  $x_T$  zawartość manganu w tyglu,  $x_{XRF}$ -koncentracja manganu wyznaczona na podstawie pomiarów fluorescencji rentgenowskiej. W próbkach #E9 i #E10 w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej obserwuje się obecność dodatkowej fazy krystalicznej MnSb. Próbki uporządkowano zgodnie z rosnącą koncentracją manganu w roztopie (w tyglu).

Z pomiarów XRF nie można uzyskać informacji na temat miejsca w jakie wbudowuje się mangan w krysztale. Jak wynika z danych zawartych w Tab. 2.4 największą koncentrację, jaką udało się uzyskać w kryształach o strukturze blendy cynkowej jest  $x_{\text{XRF}} = 0.0043$ . Dalsze zwiększanie zawartości Mn w tyglu powodowało powstawanie wytrąceń MnSb, wyraźnie widocznych w eksperymencie dyfrakcji promieni X (Rys. 2.2).<sup>3</sup>

### 2.4 Mikrokryształy $Ga_{1-x}Mn_xN$

Kryształy  $Ga_{1-x}Mn_xN$  zostały wyhodowane dwiema metodami. W Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego w grupie prof. M. Kamińskiej wykorzystano tzw. metodę AMMONO-termalną. Jest to metoda otrzymywania azotków (m.in. GaN lub AlN) w postaci proszków o ziarnach rzędu jednego mikrometra [30, 50]. Proces wzrostu jest oparty na reakcji metalicznego galu (Ga) z nadkrytycznym amoniakiem (NH<sub>3</sub>) w temperaturze ok. 500°C i ciśnieniu ok. 5 kbar. W reakcji tej jako katalizatorów syntezy GaN wykorzystuje się tzw. mineralizatory (metale alkaliczne lub ich amidki). Wzrost odbywa się w specjalnie zaprojektowanych szczelnych wysokociśnieniowych autoklawach [30]. Wyhodowany tą techniką przez mgr M. Zająca i dr R. Doradzińskiego proszek charakteryzuje się dużą czystością, mniejszą ilością defektów i zanieczyszczeń. Zaletą uzyskanych tą metodą próbek jest również brak wewnętrznych naprężeń, które są obecne szczególnie w warstwach heteroepitaksjalnych GaN/szafir otrzymanych za pomocą technologii MBE lub MOCVD. Technologia AMMONO-termalna pozwala na intencjonalne domieszkowanie GaN innymi pierwiastkami np. manganem [29, 31].

W pomiarach namagnesowania wykorzystano również kryształy  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wyhodowane na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej w grupie doc. S. Podsiadło. Wzrost tych kryształów polegał na reakcji stopu Ga/Mn lub mieszaniny GaN/Mn z amoniakiem pod normalnym ciśnieniem, w temperaturach 1200 – 1250 °C. Otrzymane tą metodą kryształy miały średnicę

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Jak się okaże w Rozdz. 4.5 za pomocą pomiarów namagnesowania można z większą czułością określić obecność wytrąceń MnSb niż przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej.

dochodzącą do 1 mm. Szczegóły procesu technologicznego zawarte są w pracy [31].

Badania Ga<sub>1-x</sub> $Mn_xN$  rozpoczęto w roku 2000. W niniejszej pracy zostanie zaprezentowana część wyników uzyskanych do tej pory.

## Rozdział 3

## Centrum manganu

W rozdziale tym opisano centrum manganu w półprzewodnikach III-V. Przedyskutowane zostały wyniki eksperymentalne rezonansu spinowego wykonanego kryształach objętościowych GaAs:Mn, warstwach  $In_{1-x}Mn_xAs$  i  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  oraz proszku  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Interpretacja wyników doświadczalnych pozwoliła na ustalenie natury centrum Mn w tych materiałach.<sup>1</sup>

### 3.1 Wprowadzenie

Swobodny atom manganu ma konfigurację elektronową powłok zewnętrznych  $3d^5 4s^2$ , całkowity spin równy S = 5/2, a moment orbitalny L = 0. W kryształach III-V atom Mn wchodzi w miejsce trójwartościowego kationu [51–53]. Badania natury centrum manganu w kryształach III-V były prowadzone od dawna [27, 54–70]. Obecnie istnieją trzy modele centrum manganu w półprzewodnikach III-V. Pierwszy z nich zakłada obecność w kryształe jonu Mn<sup>3+</sup> w konfiguracji  $d^4$ , zastępującego kation (np. Ga<sup>3+</sup>). Stan podstawowy takiego jonu ma spin S = 2i nieznikający moment orbitalny (L = 2). Taka konfiguracja jonu Mn<sup>3+</sup> jest równoważna konfiguracji jonu Cr<sup>2+</sup> w kryształach związków II-VI, ze wszystkimi własnościami charakterystycznymi dla tego przypadku. Można się zatem spodziewać np. dystorsji Jahna-Tellera i anizotropii magnetycznej. Centrum tego typu znaleziono jedynie w kryształach GaP:Mn [70].

Drugi rodzaj centrum powstaje, gdy na powłoce  $d^4$  manganu zostanie związany silnie elektron tworząc centrum o konfiguracji  $d^5$  i o całkowitym spinie S = 5/2. Jest to centrum tak zwanego zjonizowanego akceptora  $A^-$ . Centrum takie jest równoważne centrum Mn<sup>2+</sup> w półprzewodnikach II-VI z tą jednak różnicą, że w krysztale III-V posiada ono ładunek ujemny

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Wyniki omówione w tym rozdziale zostały częściowo opublikowane jako:

J. Szczytko, A. Twardowski, K. Świątek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, K. Ando. "Mn impurity in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers", Physical Review B 60, 8304 (1999).

J. Szczytko, A. Twardowski, M. Palczewska, R. Jabłoński, J. Furdyna, H. Munekata, "Electron paramagnetic resonance of Mn impurity in In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers" Physical Review B 63 085315 (2001)

J. Szczytko, A. Twardowski, M. Palczewska, R. Jabłoński, H. Munekata, "Mn impurity in In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers", Proceedings of the 9th International Conference on Narrow Gap Semiconductors, Berlin 1999, Published by: Magnetotransport, Institute of Physics, Humbolt University of Berlin, Germany, p.179-182 (1999)

M.Zając, R.Doradziński, J.Gosk, J. Szczytko, M. Lefeld- Sosnowska, M.Kamińska, A.Twardowski, M.Palczewska, E.Grzanka, W. Gębicki "Growth and properties of GaMnN", Appl. Phys. Letters 78, 1276 (2001)

i może przyciągnąć i związać dziurę (np. pasmową). Taki neutralny stan złożony z rdzenia  $d^5$  i dziury  $h (d^5 + h)$  nosi nazwę *neutralnego akceptora*  $A^0$ . Na skutek oddziaływania wymiennego między związaną dziurą pasmową i pięcioma elektronami powłoki d manganu stan podstawowy  $A^0$  może mieć całkowity moment orbitalny równy J = 1 (dla wymiany antyferromagnetycznej) lub J = 4 (wymiana ferromagnetyczna) [27].

W przypadku kryształów III-V zawierających dużą koncentrację jonów Mn – warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ , proszków  $Ga_{1-x}Mn_xN$  – do tej pory nie była znana natura centrum manganu. Badania elektronowego rezonansu paramagnetycznego pozwoliły na ustalenie, że dominującym w tym przypadku centrum jest  $A^-$ .

Szczegółowy opis wymienionych centrów manganu, oraz ich widma rezonansu paramagnetycznego zostaną omówione w dalszej części tego rozdziału.

### **3.2** Metoda eksperymentalna

Technika elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ang *Electron Paramagnetic Resonance* EPR) jest metodą stosowaną do charakteryzacji defektów punktowych w półprzewodnikach. Pomiar EPR polega na rejestracji przejść absorpcyjnych w zakresie mikrofal między rozszczepionymi (przez pole magnetyczne) poziomami energetycznymi. Zmiana natężenia zewnętrznego pola magnetycznego przy ustalonej częstości mikrofal sprawia, że różnica energii rozszczepionych poziomów staje się równa energii promieniowania mikrofal. Jeśli odpowiednie przejścia absorpcyjne są dozwolone, to wartość pola magnetycznego, przy którym zachodzi absorpcja rezonansowa odpowiada pewnemu efektywnemu g-czynnikowi, który daje informację o wielkości rozszczepienia. (warunek  $\hbar \omega = g\mu_B B$ ).

Gdy do kryształu półprzewodnika wprowadzimy domieszkę, funkcje falowe stanów elektronowych będą kombinacją funkcji falowych swobodnego jonu, zaburzonych przez oddziaływanie z sąsiednimi atomami. Tak skomplikowane stany w zasadzie nie mogą być opisane poprzez liczby kwantowe momentów pędu S, L i J. Można jednak uprościć sytuację wprowadzając tak zwany *spin efektywny*  $S_{eff}$ . W tym przybliżeniu rozważa się pewien zbiór najniższych poziomów energetycznych domieszki. Jeśli odległość między tymi poziomami jest wystarczająco duża, to tylko najniższe z nich są zajęte przez elektrony i tylko na nich może potencjalnie zachodzić absorpcja rezonansowa mikrofal. W przypadku, gdy ilość poziomów energetycznych oznaczymy przez  $2S_{eff} + 1$ , w pewnych sytuacjach można te poziomy traktować jak pochodzące od stanu charakteryzowanego po prostu spinem  $S_{eff}$ . Moment magnetyczny związany z tym stanem dany jest wtedy nie przez czynnik Landego g, ale przez tensor  $\hat{g}_{eff}$ . W ogólności zatem hamiltonian spinu efektywnego w polu magnetycznym H dany jest równaniem [71]

$$\mathcal{H} = \mu_B \mathbf{S}_{\text{eff}} \cdot \hat{g}_{\text{eff}} \cdot \mathbf{B} + \mathcal{H}_e \tag{3.1}$$

gdzie  $\mathcal{H}_e$  oznacza hamiltonian związany z dodatkowymi oddziaływaniami elektronów domieszki (dyskutowany poniżej). Człon  $\mu_B \mathbf{S}_{\text{eff}} \hat{g}_{\text{eff}} \mathbf{B}$  opisuje zeemanowskie oddziaływanie elektronów z zewnętrznym polem magnetycznym (energie rzędu 1 cm<sup>-1</sup>).

Na hamiltonian  $\mathcal{H}_e$  składają się w szczególności: człon  $\mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S}$  oddziaływania spin-spin lub rozszczepienia w zerowym polu (magnetycznym) opisujący oddziaływanie z ligandami (jonami, atomami) tworzącymi kryształ (dla jonów z grupy żelaza energie rzędu  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), nadsubtelne oddziaływanie z momentami magnetycznymi jąder jonu centralnego i jąder najbliższego otoczenia ( $\mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I}$ , rzędu  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ), oddziaływanie z momentami kwadrupolowymi jąder ( $\mathbf{I} \cdot \hat{Q} \cdot \mathbf{I}$ , rzędu 10<sup>-2</sup> cm<sup>-1</sup>), oraz zeemanowskie oddziaływanie spinu jądra z zewnętrznym polem magnetycznym ( $\gamma \mu_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$ , rzędu 10<sup>-3</sup> cm<sup>-1</sup>):

$$\mathcal{H}_e = \mathbf{S} \cdot \hat{D} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \hat{A} \cdot \mathbf{I} + \mathbf{I} \cdot \hat{Q} \cdot \mathbf{I} - \gamma \mu_N \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$$
(3.2)

gdzie **B** jest indukcją zewnętrznego pola magnetycznego, **S** jest spinem elektronów (oznaczenie <sub>eff</sub> pomijam), **I** spinem jądra,  $\mu_B$  i  $\mu_N$  odpowiednio magnetonem Bohra i jądrowym,  $\gamma$ czynnikiem rozszczepienia spektroskopowego,  $\hat{D}$  tensorem oddziaływania spin-spin,  $\hat{A}$  tensorem oddziaływania nadsubtelnego,  $\hat{Q}$  tensorem oddziaływania kwadrupolowego,  $\gamma$  czynnikiem rozszczepienia jądrowego.

### 3.3 Pomiar EPR dla kryształów III-V z Mn – centra Mn

Poziomy energetyczne jonu manganu, posiadających pewien wypadkowy nieznikający moment pędu i znajdujących się w zewnętrznym polu magnetycznym, ulegają rozszczepieniu, którego charakter zależy od stanu ładunkowego Mn. Jak wspomniano na wstępie niniejszego rozdziału w kryształach III-V możemy spodziewać się centrów: neutralnych akceptorów Mn<sup>3+</sup> i  $A^0$  (Mn<sup>2+</sup>+h), zjonizowanego akceptora  $A^-$  (Mn<sup>2+</sup>). Pomiar EPR pozwala stwierdzić, jaka jest natura domieszki Mn w półprzewodnikach III-V.

#### **3.3.1** Centrum neutralnego akceptora. Jon Mn<sup>3+</sup>.

W krysztale o symetrii kubicznej mangan w konfiguracji  $3d^4$  posiada dwa elektrony na orbitalu *e* i dwa na  $t_2$ , tworząc domieszkę ze stanem podstawowym o symetrii  ${}^5T_2$  i ze stanem wzbudzonym  ${}^5E$ , rozdzielonymi od siebie o  $\Delta$  przez pole krystaliczne. Z kolei stan  ${}^5T_2$ , mogący podlegać dodatkowo dystorsji Jahna-Tellera, jest rozszczepiony przez oddziaływanie spin-orbita, przypadkowe naprężenia sieci krystalicznej oraz pole magnetyczne.



**Rysunek 3.1:** Schemat rozszczepienia stanu podstawowego manganu Mn<sup>3+</sup> (3d<sup>4</sup>) w polu krystalicznym o symetrii  $T_d$ . Uwzględniono oddziaływanie spin-orbita w pierwszym i drugim rzędzie rachunku zaburzeń (za [27]).

Jeżeli zaniedbać (chwilowo) statyczną dystorsję Jahna-Tellera [27, 72], to schemat poziomów energetycznych takiego centrum można przedstawić w sposób pokazany na Rys. 3.1. W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń oddziaływanie spin-orbita prowadzi do rozszczepienia trzech poziomów energetycznych, charakteryzowanych całkowitym momentem pędu  $\tilde{J}$  równym 1, 2 i 3. Stan  $\tilde{J} = 3$  ma najniższą energię. W drugim rzędzie rachunku zaburzeń stan ten rozszczepia się na stan singletowy  $(A_1)$  i dwa triplety  $(T_1 \text{ i } T_2)$ . Najniższą energię posiada stan singletowy  $A_1$  (który nie jest aktywny w pomiarze EPR). Zakładając pewne wartości parametrów opisujące pole krystaliczne, oddziaływanie spin orbita i spin-spin oszacowano, że energie poziomów  $T_1$  i  $T_2$  leżą około 1.6 i 2.9 meV ponad poziomem  $A_1$  [27], więc w niskiej temperaturze (takiej jak 4.2 K) nie są one obsadzone i również nie powinny dawać wkładu do sygnału EPR. Powyższe rozumowanie jest słuszne również jeżeli weźmie się pod uwagę dynamiczny efekt Jahna-Tellera [27]. Biorąc pod uwagę zmiany g-czynnika dla J = 3 (Rys. 3.1) wynikające m.in. z dynamicznego efektu Jahna-Tellera można było oszacować wartości g-czynników poziomów  $T_1$  i  $T_2$  (mianowicie  $3/2 \le g \le 2$  i  $1/2 \le g \le 2/3$ ). Przejścia rezonansowe o takich czynnikach Landego nie zostały jednak zaobserwowane w eksperymencie EPR na kryształach objętościowych GaAs:Mn. Wydaje się, że inne modele centrum Mn – dyskutowane dalej centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ , oraz neutralnego akceptora  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) – wystarczają do opisu centrum Mn w GaAs.

Uwzględnienie efektu statycznej dystorsji Jahna-Tellera centrum  $d^4$  prowadzi do zmiany konfiguracji poziomów energetycznych przedstawionych na Rys. 3.1. Na przykład badania jonu Cr<sup>2+</sup> w GaP [73] i GaAs [74] pokazały, że centrum  $d^4$  ulega statycznej dystorsji tetragonalnej, wzdłuż trzech możliwych kierunków (100), podobnie jak w kryształach II-VI z Cr [72]. Jak wspomniano we wstępie, centrum Mn<sup>3+</sup> w kryształach III-V zostało znalezione w eksperymencie EPR jedynie w przypadku GaP:Mn [70]. Zależność kątowa tych przejść odpowiadała sytuacji centrum  $d^4$  (spin S = 2) znajdującym się w polu krystalicznym o symetrii tetragonalnej. W takim przypadku hamiltonian spinowy dla pięciu najniższych stanów <sup>5</sup> $T_2$  (dla S = 2) można zapisać następująco [70]:

$$\mathcal{H}_{cf} = \frac{1}{6}a\left(S_x^4 + S_y^4 + S_z^4\right) + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + \frac{1}{180}F\left(35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2\right)$$
(3.3)

gdzie osie (x, y, z) odpowiadają kierunkom [100], natomiast tensor  $\hat{g}_{\text{eff}}$  w równaniu 3.1 można rozłożyć na  $g_{\parallel}$  oraz  $g_{\perp}$ . W przypadku GaP:Mn w analizie zależności kątowych eksperymentu EPR przyjmując  $g_{\parallel} \approx g_{\perp} \approx 2.00$  oraz  $F \approx 0.0$ , otrzymano parametr rozszczepienia w zerowym polu  $D = -1.141 \pm 0.005$  cm<sup>-1</sup>, natomiast  $a = 0.024 \pm 0.005$  cm<sup>-1</sup> [70]. Centrum Mn<sup>3+</sup> w GaP zachowuje się podobnie do centrum Cr<sup>2+</sup> w GaP [73] i GaAs [74].

#### **3.3.2** Centrum zjonizowanego akceptora $A^-$ . Jon Mn<sup>2+</sup>.

Centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$  w GaAs było badane w eksperymentach EPR już w latach 60-tych [56, 55]. W przypadku zjonizowanego akceptora  $A^-$  mamy do czynienia z centrum o całkowitym spinie S = 5/2. Dodatkowo atom manganu posiada spin jądrowy I = 5/2. Jeśli zaniedbamy pole krystaliczne centrum takie może być opisane hamiltonianem spinowym:

$$\mathcal{H} = g\mu_B \mathbf{BS} - A\mathbf{SI} + \gamma \mu_N \mathbf{BI} \tag{3.4}$$

Absorpcja EPR jest możliwa gdy spełniony jest warunek  $\Delta m_S = \pm 1$  oraz  $\Delta m_I = 0$ . Energia przejść rezonansowych w tym przypadku będzie wynosiła:

$$h\nu = g\mu_B B + Am_I \tag{3.5}$$



**Rysunek 3.2:** Schemat rozszczepienia stanu podstawowego manganu Mn<sup>2+</sup> (3d<sup>5</sup>) w polu magnetycznym, opisanego hamiltonianem 3.4. Strzałkami oznaczono przejścia absorpcyjne  $\Delta m_S = \pm 1$  oraz  $\Delta m_I = 0$  widoczne w eksperymencie EPR. Na rysunku wartość jądrowego czynnika Landego  $\gamma$  została znacznie przesadzona (ok. 100 razy).

Schematyczny rysunek poziomów energetycznych Mn<sup>2+</sup> opisanych hamiltonianem 3.4 przedstawiony jest na rysunku Rys. 3.2. W izolowanym jonie Mn<sup>2+</sup> obserwujemy charakterystyczne sześć linii rezonansowych struktury nadsubtelnej, centrowanych w polu odpowiadającym czynnikowi Landego g = 2.003 [56, 55]. Prametr  $A = 56.1 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> dla Mn<sub>Ga</sub> [55, 56, 75].

Pole krystaliczne kryształu wprowadza do hamiltonianu 3.4 dodatkowe zaburzenie. W krysztale o symetrii kubicznej wyraża się ono wzorem [71]:

$$\mathcal{H}_{\rm cf} = \frac{a}{6} \left( (S_{\xi}^4 + S_{\eta}^4 + S_{\zeta}^4) - \frac{1}{5}S(S+1)(3S^2 + 3S - 1) \right)$$
(3.6)

gdzie  $(\xi, \eta, \zeta)$  są osiami głównymi tensora  $\hat{g}$  z równania 3.1<sup>2</sup>. Pole krystaliczne dodatkowo

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>W krysztale kubicznym osie  $(\xi, \eta, \zeta)$  odpowiadają osiom kubicznym  $\langle 100 \rangle$ 

zmienia energie poziomów Mn<sup>2+</sup>. W zasadzie w widmie EPR Mn<sup>2+</sup> powinno być widoczne trzydzieści linii absorpcyjnych. Ponieważ jednak w GaAs parametr *a* jest nieduży, równy  $14 \pm 3 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> [55], pole krystaliczne prowadzi jedynie do poszerzenia obserwowanych sześciu linii.

W krysztale o symetrii heksagonalnej (np. takim jak GaN) hamiltonian spinowy jest bardziej złożony ze względu na symetrię osiową. W takim wypadku hamiltonian ten przyjmuje postać:

$$\mathcal{H}_{\text{hex}} = \mathcal{H}_{\text{cf}} + D\left(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)\right) + \frac{1}{180}F\left(35S_z^4 - 30S(S+1)S_z^2 + 25S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2\right)$$
(3.7)

gdzie  $S_z$  jest rzutem spinu na oś c kryształu, a D i F parametrami symetrii osiowej. Pole rezonansowe obserwowanych przejść absorpcyjnych w kryształe o symetrii heksagonalnej silnie zależy od orientacji kryształu względem zewnętrznego pola magnetycznego nawet w przypadku jonów takich jak Mn<sup>2+</sup> (dla których znika moment orbitalny). Położenie linii (a raczej parametr struktury subtelnej D) zależy również od naprężenia obecnego w krysztale. Pomimo tych wszystkich komplikacji w przypadku Mn<sup>2+</sup> zwykle najsilniejszy rezonans obserwuje się dla przejść  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$  rozszczepionych oddziaływaniem nadsubtelnym <sup>55</sup>Mn. Centrum zjonizowanego akceptora w GaN:Mn zostało zbadane w 1996 r. [76]. Na rysunku 3.3 pokazano zależność kątową widma EPR kryształu GaN domieszkowanego manganem, który obracano w płaszczyźnie (11 $\overline{20}$ ) [76]. Parametry hamiltonianu spinowego wyznaczone dla GaN z Mn<sup>2+</sup> są następujące g = 1.999,  $D = 240 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $(a - F) \simeq 4 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $a \simeq 5 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>,  $A = 70 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> [76].



**Rysunek 3.3:** Zależność kątowa widma EPR GaN:Mn<sup>2+</sup> w krysztale obracanym w płaszczyźnie (11 $\overline{2}0$ ) (punkty). Linie ciągłe zostały obliczone z hamiltonianu 3.7 (z pracy [76]).

#### **3.3.3** Centrum neutralnego akceptora $A^0$ ( $d^5 + h$ )

W zależności od znaku oddziaływania wymiennego między zlokalizowanymi elektronami na powłoce  $d^5$  (o całkowitym spinie S = 5/2), a dziurą z pasma walencyjnego h (o całkowitym

momencie pędu  $J_{\rm h} = 3/2$ ), stan podstawowy centrum neutralnego akceptora  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) może mieć całkowity moment pędu  $\tilde{J} = J_{\rm h} + S$  równy  $\tilde{J} = 1$  lub  $\tilde{J} = 4$ .

Model neutralnego akceptora  $A^0$  złożonego z jonu Mn<sup>2+</sup> oraz związanej na nim dziury  $(d^5 + h)$  został zaproponowany w pracy J. Schneidera i in. w 1986 roku [27]. W widmie EPR niektórych próbek objętościowego GaAs:Mn pojawiały się dwie dodatkowe struktury dla *g*-czynników o wartościach około 5.7 i 2.8. Obecnie przejścia te interpretowane są jako przejścia energetyczne wewnątrz kompleksu  $A^0$  o całkowitym momencie pędu  $\tilde{J} = 1$  (tripletowym). Taka interpretacja została dodatkowo potwierdzona w pomiarach fotoluminescencji [57]. Eksperymenty przeprowadzone na próbkach GaAs:Mn wskazują wiec na to, że stan podstawowy  $A^0$  ma całkowity moment pędu  $\tilde{J} = 1$ . Stan taki może zostać zbudowany z funkcji falowych dziury z wierzchołka pasma walencyjnego  $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ , gdzie wymienione funkcje falowe oznaczają bazowe funkcje Luttingera o symetrii typu *p*, będące kombinacją stanów Blocha w k = 0. Aby uprościć notację w dalszej części pracy zostały one oznaczone po prostu jako  $|\frac{3}{2}\rangle, |\frac{1}{2}\rangle, |-\frac{3}{2}\rangle$ . Odpowiadające stanowi o  $\tilde{J} = 1$  wektory własne  $|\tilde{J}, m_J\rangle$  są kombinacją wektorów bazowych  $|m_{Mn}, m_h\rangle$ , gdzie  $m_{Mn}$  i  $m_h$  są rzutami całkowitego spinu manganu S = 5/2 i momentu pędu dziury  $J_h = 3/2$  wzdłuż pewnego wyróżnionego kierunku:

$$\begin{aligned} |1,+1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}} \left| \frac{5}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} \left| \frac{3}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{20}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{20}} \left| -\frac{1}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ |1, 0\rangle &= \sqrt{\frac{1}{5}} \left| \frac{3}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{10}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{5}} \left| -\frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \\ |1, -1\rangle &= \sqrt{\frac{1}{20}} \left| \frac{1}{2}, -\frac{3}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{3}{20}} \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \sqrt{\frac{3}{10}} \left| -\frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{2}} \left| -\frac{5}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle \end{aligned}$$
(3.8)

W eksperymencie EPR obserwuje się przejścia rezonansowe dla  $\Delta m_J = 1$  i 2. W zewnętrznym polu magnetycznym stany neutralnego akceptora  $A^0$  ulegają rozszczepieniu. Na rysunku Rys. 3.4 zaznaczono schematycznie obserwowane przejścia EPR dla stanu podstawowego  $A^0$ .



**Rysunek 3.4:** Schemat rozszczepienia stanu podstawowego  $\tilde{J} = 1$  neutralnego akceptora  $A^0$  w polu magnetycznym (z prawej). Wartość  $\varepsilon = 3.9$  meV (za [67, 77]).

Przejścia rezonansowe EPR stanu podstawowego z  $\tilde{J} = 1$  neutralnego akceptora  $A^0$  pojawiają się dla temperatur poniżej 15 K. Uważa się, że dla wyższych temperatur sygnał EPR od stanów tripletowych zanika na skutek oddziaływania z wyższymi poziomami o  $\tilde{J} > 1$  (np. relaksacji Orbacha [27]). Pewne pomiary, np. pochłaniania ultradźwięków [78], wskazują na obecność stanów wzbudzonych  $A^0$  około 2-4 meV powyżej stanu podstawowego ( $2\varepsilon \approx 2-3$  meV). Z kolei pomiary widma wzbudzeń Mn w GaAs w podczerwieni, w obecności ciśnień jednoosiowych wskazują raczej, że  $2\varepsilon \approx 9-12$  meV [67, 77]. Zanikanie sygnału EPR centrum  $A^0$  powyżej 15 K nie może być więc wynikiem termicznego obsadzenia stanów wzbudzonych  $A^0$ . Do tej pory nie ma jasności w tej kwestii.

#### 3.3.4 Wyniki pomiarów EPR na kryształach objętościowych GaAs:Mn

Centra zjonizowanego  $A^-$  ( $d^5$ ) jak i neutralnego  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) akceptora zostały zaobserwowane w kryształach objętościowych GaAs:Mn. W pomiarach EPR centrum  $A^-$  daje charakterystyczny sygnał sześciu linii rezonansowych centrowanych wokół czynnika g = 2.00 [55, 56]. W niektórych kryształach zaobserwowano również dodatkowe przejścia rezonansowe dla czynników g = 2.77 i 5.72 [27] (Rys. 3.5), które zostały zinterpretowane jako przejścia tripletowe dla  $\Delta m = 1$  i 2 (wzbronione), gdzie  $\Delta m$  oznacza zmianę rzutu całkowitego momentu pędu  $\tilde{J}_z$ . Przejścia te przypisuje się przejściom energetycznym centrum  $A^0$  w stanie podstawowym  $\tilde{J} = 1$ .



**Rysunek 3.5:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego kryształu GaAs:Mn o koncentracji Mn około  $1.1 \times 10^{17}$  cm<sup>-1</sup>. Zaznaczono przejścia rezonansowe pochodzące od neutralnego ( $A^0$ ) i zjonizowanego ( $A^-$ ) akceptora [27].

Omawiany model centrum Mn jest zgodny z wynikami pomiarów spektroskopii w podczerwieni, w których udało się zaobserwować stan akceptorowy około 113 meV ponad wierzchołkiem pasma walencyjnego [54]. Dodatkowe informacje o charakterze oddziaływania Mn<sup>2+</sup>  $\leftrightarrow$  dziura uzyskano w pomiarach fotoluminescencji w polu magnetycznym [57, 58]. W pomiarach tych zaobserwowano, że wraz ze wzrostem pola magnetycznego zmieniał się stopień polaryzacji światła wyświecanego przez próbkę. Obserwacje te były zgodne z przewidywaniami modelu centrum neutralnego akceptora  $A^0$  w stanie podstawowym  $\tilde{J} = 1$ . Inne pomiary spektroskopowe, wykonane na próbkach objętościowych w polu magnetycznym i ciśnieniu jednoosiowym, także są zgodne z modelem centrum  $A^0$  [66, 67, 77]. Także pomiary namagnesowania próbek GaAs:Mn mogą być zinterpretowane wziąwszy pod uwagę centra  $A^0$  i  $A^-$  [62, 79].

Pewne wyniki pomiarów EPR oraz ENDOR (ang. *Electron – Nuclear Double Resonance*) wskazywały na to, że jon Mn<sup>2+</sup> może wbudowywać się w sieć krystaliczną półprzewodnika III-V (dokładniej GaP i GaAs) także w położeniach międzywęzłowych [80]. Od manganu w położeniu galu centrum to różniło się m.in. dużą stałą struktury nadsubtelnej ( $A = 88.8 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> w porównaniu z  $A = 54.2 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup> dla Mn<sub>Ga</sub>). Nie jest jednak jasne czy rzeczywiście jest to mangan w położeniu międzywęzłowym. Niemal identyczne widma EPR zostały bowiem zaobserwowane w bardzo różnych materiałach (dyskusja zawarta jest w pracy [70]), co sugeruje, że jest to raczej jon Mn<sup>2+</sup> leżący np. na powierzchni, a nie wbudowany do wnętrza kryształu.

Modelowe obliczenia centrum Mn w GaAs sugerują brak centrum typu  $d^4$  [81], gdyż energetycznie korzystniejsza jest sytuacja w której centrum  $d^4$  wiąże na powłoce d dodatkowy, piąty elektron. W ten sposób Mn staje się centrum ujemnie naładowanym, które może przyciągnąć dziurę z pasma walencyjnego tworząc konfigurację  $A^0$  ( $d^5+h$ ).

### 3.4 Układ pomiarowy

Pomiary EPR przedstawione w tej pracy zostały wykonane za pomocą spektrometru pracującego w paśmie X (9.4 GHz) firmy Bruker (typ ESP-300 E). Wykorzystano urządzenia pomiarowe znajdujące się w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk (IF PAN, dr K. Świątek) oraz Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME, dr M. Palczewska) w Warszawie.



Rysunek 3.6: Schemat blokowy spektrometru EPR.

Schemat blokowy spektrometru przedstawiony został na rysunku Rys. 3.6. Podstawowymi elementami są: elektromagnes NS z zasilaczem, blok mikrofalowy, wzmacniacz sygnału oraz

konsola sterująca urządzeniami i rejestrująca widma EPR. Pole magnetyczne mogło być zmieniane w zakresie od 50 G do 12000 G (1.2 T). Dodatkowo pole to było modulowane z częstością ok. 1 kHz przez cewki **M**. Głębokość modulacji wynosiła ok. 3 G. W ten sposób w eksperymencie bezpośrednio mierzono pochodną absorpcji mikrofalowej próbek. W prostopadłościennej wnęce **W** umieszczona była badana próbka, na którą działało pole mikrofalowe z klistronu refleksowego (moc do 200 mW). Sygnał z próbki był wzmacniany i następnie rejestrowany w komputerze. Do wyznaczania dokładnej wartości pola magnetycznego wykorzystano holometr, marker DPPH (IF PAN) lub  $Al_2O_3$ :Cr (ITME). Dodatkowo mierzona była częstość mikrofal (IF PAN). Szczegółowe wartości wzmocnienia, częstości i głębokości modulacji zależały od warunków pomiaru.

Próbka we wnęce umieszczona była w kwarcowym kriostacie przepływowym. Temperaturę próbki można było regulować w zakresie od 5.0 do 300 K. Próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  mocowano do kwarcowego pręta (*holdera*) za pomocą taśmy teflonowej lub silikonu. Dodatkowo próbkę we wnęce można było obracać względem zewnętrznego pola magnetycznego. Próbki proszku  $Ga_{1-x}Mn_xN$  były szczelnie zamknięte w kwarcowej rurce.

### 3.5 Wyniki pomiaru Elektronowego Rezonansu Spinowego

Niniejszy rozdział prezentuje wyniki pomiarów EPR kryształów objętościowych GaAs:Mn, warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ , oraz proszków  $Ga_{1-x}Mn_xN$ .

#### 3.5.1 Pomiary EPR kryształów objętościowych GaAs:Mn

Próbki kryształów objętościowych GaAs:Mn zostały wyhodowane metodą Czochralskiego w *Massachusetts Institute of Technology* (grupa dr P. Becli). Informacje na temat próbek zostały zebrane w tabeli 3.1.

Próbka	Koncentracja Mn	Przejścia EPR
J1	$\sim 10^{17}~{ m cm}^{-3}$	$A^-$
J3	$\sim 10^{17}~{ m cm}^{-3}$	$A^-$
A4	$\sim 10^{18} { m  cm^{-3}}$	$A^-$
G3	b.d.	$A^-$
S1	$\sim 10^{18}~{ m cm}^{-3}$	$A^-, A^0 (g_1 = 6.41, g_2 = 2.86)$
S2	$x \approx 4.7 \times 10^{-4}$	$A^{-}, A^{0} (g_{1} = 6.68, g_{2} = 2.88)$
A6	$x\approx 2.2\times 10^{-4}$	$A^{-}, A^{0} (g_1 = 6.80, g_2 = 2.91)$

**Tablica 3.1:** Informacje o próbkach GaAs:Mn zmierzonych w eksperymencie EPR. Koncentracje manganu w  $cm^{-3}$  podano na podstawie danych technologicznych, koncentrację molową x wyznaczono z pomiarów namagnesowania [82].

Na części badanych próbek zaobserwowano sygnały rezonansowe pochodzące od neutralnego  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) i zjonizowanego akceptora  $A^-$  (Rys. 3.7). Duża amplituda sygnału EPR pochodzącego od  $A^0$  (próbka A6, Rys. 3.7) świadczy o silnej absorpcji mikrofal i dużej ilości centrów. Czynniki Landego przejść rezonansowych różnią się od *g*-czynników wyznaczonych w pracy Schneidera [27] ( $g_1 = 5.72, g_2 = 2.77$ ). W tabeli 3.1 zestawiono wyznaczone czynniki *g* przejść EPR w centrum  $A^0$ . Obserwowane struktury były dość szerokie, jednak nawet



Rysunek 3.7: Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego kryształów objętościowych GaAs:Mn.

biorąc pod uwagę błąd wynikający z niedokładnego oznaczenia położenia linii rezonansowej g-czynnik przejścia  $\Delta m = 2$  istotnie różni się od obserwowanego w pracy [27]. Przyczyna tej niezgodności nie jest znana. Ewentualne naprężenia powinny raczej zmieniać położenie linii  $\Delta m = 1$  [59, 60], a to właśnie jej g-czynnik wydaje się być lepiej zgodny z obserwacjami Schenidera.

Na niektórych próbkach najsilniejsze przejście rezonansowe należy do  $A^-$  (próbka J1, Rys. 3.7) – taka sytuacja ma miejsce m.in. na próbkach o niskiej koncentracji manganu. Prawdopodobnie w takich kryształach, w niskiej temperaturze, część dziur zostaje spułapkowana na innych centrach akceptorowych niż  $A^-$  i nie daje wkładu do sygnału EPR. Wyższa koncentracja manganu oznacza więcej nośników i więcej centrów, na których mogą się związać dziury – a zatem więcej centrów  $A^0$  ( $d^5 + h$ ). Podobne widma EPR GaAs:Mn znane są z literatury [83].

Średni g-czynnik linii  $A^-$  (porównany ze wzorcem DPPH) wyniósł g = 2.0048, a parametr struktury nadsubtelnej linii Mn<sup>2+</sup>  $A = 54.5 \times 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>. Wyniki te są zgodne z doniesieniami literaturowymi na ten temat [56, 55].

#### **3.5.2** Pomiary EPR na warstwach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As.

Badane warstwy  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  miały koncentrację manganu  $0.002 \le x \le 0.07$  oraz grubość między 0.5 a 2  $\mu$ m. Szczegółowe informacje na temat warunków wzrostu i własności transportowych badanych próbek można znaleźć w pracach [84–88] (M. Tanaka) oraz [42, 89–93] (H. Ohno). Do badań wykorzystano również próbki wyhodowane w University of Notre Dame w USA (J. Furdyna)  $Ga_{1-x}Mn_xAs/GaAs[y]/MnTe$  (gdzie y oznacza ilość monowarstw GaAs od-

dzielających Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As ( $x \approx 0.045$ ) od MnTe). Pomiar EPR wykonywano w temperaturach od 5.0 do 300 K, przy różnych orientacjach próbki względem zewnętrznego pola magnetycznego. Warstwy rosły na podłożu (100). Konfiguracja, w której zewnętrzne pole magnetyczne było prostopadłe do warstwy (90°), odpowiada zatem polu wzdłuż kierunku [100]; konfiguracja, w której pole leżało w płaszczyźnie warstwy (0°), odpowiada kierunkom [110] lub [110].

#### EPR na warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (x < 0.01).

W przypadku warstw zawierających niewielką koncentrację atomów manganu ( $x \le 0.01$ ) widoczna była pojedyncza linia EPR, o g-czynniku około 2.00 (B = 3.3kG).



**Rysunek 3.8:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , zemierzone dla pola prostopadłego (90°) i równoległego (0°) do powierzchni próbki. Widmo #1 zostało zmierzone na próbce objętościowego GaAs:Mn o koncentracji Mn  $x = 5 \times 10^{-6}$  (por. Rys. 3.7). Z widm usunięto markery pola magnetycznego.

Na rysunku Rys. 3.8 pokazano widma EPR dla próbek o koncentracji x = 0.002 - 0.008zmierzone w tempertaurach około 4 K. Dodatkowo na rysunku umieszczono widmo zmierzone dla próbki objętościowej GaAs:Mn o niskiej koncentracji manganu  $x = 5 \times 10^{-6}$ . Widoczną linię rezonansową przypisano centrum  $A^-$ . Za taką właśnie identyfikacją tej linii przemawiają następujące argumenty:

• Centrum A<sup>-</sup> było obserwowane na wszystkich próbkach objętościowego GaAs domieszkowanych manganem. Można się spodziewać, że podobna sytuacja wystąpi również w przypadku warstw epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As.

- Mangan jest domieszką o największej koncentracji w krysztale, dlatego sygnał od Mn powinien również dominować w widmie EPR (inne możliwe domieszki powinny mieć mniejszy wkład do absorpcji mikrofalowej).
- Efektywny g-czynnik obserwowanej linii zgadza się z centralnym g-czynnikiem dla struktury 6 linii  $A^-$ .

Pojedyncza linia obserwowana w widmie warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  jest linią pochodzącą od poszerzonej struktury 6-ciu linii Mn<sup>2+</sup>. Takie poszerzenie jest znane z pomiarów EPR na kryształach II-VI z Mn [94, 95]. Co więcej szerokość linii w warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  jest praktycznie taka sama jak w przypadku centrum  $A^-$ .

Przy niskotemperaturowym wzroście  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  można się spodziewać także defektów antystrukturalnych atomów arsenu w miejscu galu,  $As_{Ga}$ . Jednak centra tego typu dają sygnały EPR o znacząco innej wartości *g*-czynnika, około 1.6 [47, 96], a więc linia z *g*-czynnikiem 2.00 nie może pochodzić od tego typu centrów. W eksperymencie EPR na żadnej z próbek nie zaobserwowano struktur, które można by było przypisać do  $As_{Ga}$ . Prawdopodobne związane jest to z niewielka ilością tych defektów spowodowaną np. małą grubością warstw epitaksjalnych, jak również z nieco większą temperaturą wzrostu niż w przypadku typowego LT-GaAs [47, 96] (ilość defektów  $As_{Ga}$  zmniejsza się ze wzrostem temperatury w jakiej warstwy wzrastają – większość próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  hodowana była w temperaturach 260–300 °C) <sup>3</sup>.

Linia rezonansowa  $A^-$  wykazuje anizotropię przy zmianie kierunku zewnętrznego pola magnetycznego względem powierzchni próbki z konfiguracji prostopadłej (90°) do równoległej (0°)(Rys. 3.9). Anizotropii tej praktycznie nie widać w próbce x = 0.002, ale powiększa się ona wraz ze wzrostem zawartości Mn (różnica między położeniem linii dla konfiguracji (0°) a (90°) wynosi 12-15 G dla x = 0.005 i 28-32 G dla x = 0.008). Anizotropia ta, w przypadku warstw ferromagnetycznych, wynika z tzw. *efektu demagnetyzacji* i jest związana z kształtem próbki (cienka warstwa).

W niskich temperaturach jony Mn w warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  oddziałują ferromagnetycznie. Zakładając, że mamy do czynienia ze standardowym efektem rezonansu ferromagnetycznego (ang. *Ferromagnetic Resonance*, FMR), pomijając anizotropię krystaliczną, można pokazać, że wartości pola magnetycznego przejść rezonansowych  $\omega_0$  dla różnych konfiguracji powinny zależeć od namagnesowania M warstwy [97, 98]:

$$\omega_0 = \gamma (H_{90^o} - 4\pi M) 
\omega_0 = \gamma [H_{0^o} (H_{0^o} + 4\pi M)]^{1/2}$$
(3.9)

gdzie  $\gamma = g\mu_B/\hbar$ , 0° konfiguracja zewnętrznego pola równoległa (90° prostopadła) do powierzchni próbki.

Z powyższych wzorów można wyznaczyć g-czynnik oraz lokalne namagnesowanie M. W przypadku warstwy x = 0.005 otrzymano wartości g = 2.020 oraz  $M(H = 3.3 \text{ kG}, T = 3.4 \text{ K}) = 0.64 \text{ emu/cm}^3$ . Namagnesowanie tej warstwy mierzone przy pomocy magnetometru typu SQUID w tej samej temperaturze i polu magnetycznym było około 3 razy większe niż wartość otrzymana ze wzoru 3.9. Należy jednak podkreślić, że wartość namagnesowania (na jednostkę objętości) zależy silnie od dokładnej znajomości grubości warstwy. Różnica pomiędzy "technologiczną" wartością grubości, jaką wykorzystano do wyznaczenia M, a rzeczywistą grubością warstwy może prowadzić do dużych błędów.

 $<sup>^3</sup>$ Ostatnie pomiary A. Wołoś w podczerwieni wykazały obecność metastabilnych centrów tzw. EL2, świadczących o obecności defektów antystrukturalnych As<sub>Ga</sub> w kryształach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As.



**Rysunek 3.9:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , zmierzone dla pola prostopadłego (90°) i równoległego (0°) do powierzchni próbki.

Biorąc pod uwagę prostotę podejścia opisanego równaniami 3.9, w szczególności zaniedbanie anizotropii krystalicznej, można uznać, że zarówno g-czynnik, jak i namagnesowanie M są zgodne z oczekiwaniami dla centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ . Dodatkowy argument przemawiający za taką interpretacja, to fakt, że anizotropia widma EPR zanika wraz ze wzrostem temperatury, podobnie jak namagnesowanie próbek. Dla próbki x = 0.005 różnica pomiędzy położeniem rezonansów dla konfiguracji 0° i 90° maleje o czynnik 3 między 5.0 a 10.0 K i jest praktycznie niemierzalna w 20.0 K. Takie zachowanie jest w zgodzie z zależnością temperaturową namagnesowania, która maleje o czynnik 3 między 3.0 a 10.0 K i o kolejny czynnik 2 od 10.0 K do 20.0 K. Podobne zachowanie zaobserwowano w przypadku próbki x = 0.008.

Na żadnej z próbek nie zaobserwowano natomiast centrum  $A^0$ . W widmie EPR warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  nie widać linii rezonansowych z g-czynnikami o wartościach wokół 2.7-3.0 i 5-6 (por Rys. 3.7). Oczywiście w przypadku i tych linii można spodziewać się przesunięcia spowodowanego demagnetyzacją, jednakże dla małych koncentracji (x < 0.01) przesunięcie te nie powinno być większe niż 100 G. Tak więc struktury związane z  $A^0$  powinny być widoczne dla pól magnetycznych około 2.4 kG, czyli w innym miejscu niż przejścia dla  $A^-$ . Skoro w kryształach objętościowych można było w tych samych warunkach pomiarowych zaobserwować centrum  $A^0$ , wynik dla warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  wskazuje na brak tego typu centrów. Możliwa przyczyna takiego stanu rzeczy może być wynikiem dużej koncentracji swobodnych dziur [84–91, 42, 92, 93], które ekranując potencjał kulombowski centrum  $A^-$ , redukują energię wiązania dziury i centrum  $A^0$  nie tworzy się, gdyż może zostać łatwiej

jonizowane.

#### **EPR** na warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (0.01 < x < 0.07).

W przypadku warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  o większej zawartości manganu (0.01  $\leq x \leq 0.07$ ) wyniki pomiarów EPR sa o wiele bardziej skomplikowane. W widmie EPR pojawia się więcej linii, a ich położenie i zachowanie silnie zależy od próbki. W tym wypadku opis przy pomocy formuł 3.9 w zasadzie zawodzi i potrzebne jest inne podejście do problemu. Jedynie niewielka część widm może być przeanalizowana w dotychczasowy sposób. Poniżej przedstawiono taką analizę dla eksperymentu z próbką o najwyższej koncentracji manganu x = 0.07 oraz warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs/GaAs[y]/MnTe$  ( $x \approx 0.045$ ). Jednakże należy podkreślić, że poniższy opis ma charakter spekulacyjny i bez dodatkowych badań nie da się ustalić dokładnej sytuacji.

Na rysunku Rys. 3.10 pokazano widmo dla ferromagnetycznej próbki x = 0.07. Przy położeniu próbki 0° widać dwie linie rezonansowe **A** (w mniejszym polu) i **B** (w większym), które wraz ze zmianą orientacji przesuwają się w kierunku wyższych pól. W położeniu około  $60^{\circ}-75^{\circ}$ , linie te przecinają się, a następnie linia **A** pojawia się w większym polu niż linia **B**. Co więcej w pobliżu linii **A** pojawia się szereg dodatkowych rezonansów. Maksymalne pole rezonansowe dla struktur **A** i **B** obserwujemy gdy próbka jest w położeniu 90°.



**Rysunek 3.10:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego warstwy  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  o x = 0.07, zmierzone w 4.0 K w funkcji kąta między zewnętrznym polem magnetycznym a powierzchnią warstwy. Z prawej strony zaznaczono kąt: pole równoległe – 0°, pole prostopadłe – 90°.

Rezonans ferromagnetyczny w cienkich warstwach jest, najogólniej rzecz ujmując, zjawiskiem absorpcji rezonansowej w układzie silnie sprzężonych wymiennie spinów. Dlatego najczęściej, w warstwach ferromagnetycznych, mamy do czynienia z pojedynczą linią rezonansową o szerokości zależącej w szerokich granicach od różnych procesów relaksacyjnych, od przewodnictwa itp. Prawdopodobnie w próbkach o wysokiej koncentracji manganu obserwujemy szereg modów – kolektywnych wzbudzeń spinów. Jeżeli widać je w konfiguracji prostopadłej (90°), to może to być rezonans fal spinowych. Zjawisko to obserwuje się na cienkich warstwach magnetycznych, gdy w grubości próbki mieści się nieparzysta liczba połówek fali. W najprostszym przypadku warunek rezonansu fal spinowych w polu prostopadłym do powierzchni warstwy można zapisać w postaci [97]:

$$\omega_0 = \gamma (H_k - 4\pi M) + Dk^2 \tag{3.10}$$

gdzie D jest stałą wymiany fal spinowych, natomiast  $k = (2n + 1)\pi/L$  jest wartością wektora falowego modu zawierającego nieparzystą (2n + 1) ilość połówek fali w warstwie o grubości L. Jeżeli zaniedbamy zmianę namagnesowania w polach powyżej 0.5 T,<sup>4</sup> to zgodnie ze wzorem 3.10 następujące po sobie pola rezonansu fal spinowych  $H_k$  powinny być proporcjonalne do kwadratów kolejnych liczb nieparzystych. Na żadnej zbadanej warstwie Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As nie zaobserwowano takiej proporcjonalności. Poza tym konkretna zależność pomiędzy polem rezonansowym  $H_k$ , a numerem rezonansu – nawet po uwzględnieniu grubości warstwy – zależała od konkretnej próbki.

Inną, równie prawdopodobną przyczyną pojawienia się takich dodatkowych rezonansów jest bardzo silna anizotropia magnetokrystaliczna fazy ferromagnetycznej. W tym miejscu wypada zwrócić uwagę na podstawową trudność w interpretacji wyników FMR: otóż należy dysponować szeregiem dodatkowych informacji o własnościach magnetycznych, strukturalnych (symetria), krystalograficznych (struktura warstwy – jeżeli jest monokrystaliczna, to jej orientacja) itd., aby prawidłowo zinterpretować wyniki eksperymentu. Wydaje się, że w przypadku niektórych próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  można wątpić w jednorodność warstw w sensie magnetycznym. Niestety nie można sprawdzić jak się zmieniają własności magnetyczne po wygrzaniu próbek. Homogenizacja warstwy przez jej wygrzewanie nie wchodzi w rachubę z uwagi na pojawiające się wytrącenia  $Mn_xAs_y$ .

W przypadku próbki x = 0.07 z Rys. 3.10, jeśli do każdej linii z osobna **A** i **B** zastosujemy formuły 3.9, przy czym namagnesowanie  $4\pi M$  zastąpimy tzw. *namagnesowaniem efektywnym*  $4\pi M_{\text{eff}}$ , zawierającym anizotropię kształtu i anizotropię jednoosiową (nie można tych dwóch wielkości rozseparować), to okaże się, że dla linii **A** g = 1.903 i  $4\pi M_{\text{eff}} = 175$  G, natomiast dla **B** g = 1.907 i  $4\pi M_{\text{eff}} = 43$  G. Podane wartości g i  $4\pi M_{\text{eff}}$  obarczone są dużym błędem wynikającym z niedokładnego pomiaru położenia szerokiej struktury absorpcyjnej (około 15%). Należy zwrócić uwagę na to, że w równaniach 3.9 brak jest anizotropii magnetokrystalicznej i dlatego wartości czynnika g mogą być zaniżone.

Wyniki powyższych obliczeń mają sens tylko wówczas, gdy założymy, że w przypadku tej warstwy  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.07$  występują dwie fazy ferromagnetyczne, które bardzo słabo oddziaływują ze sobą (lub nie oddziałują wcale!)<sup>5</sup>. Wartości  $4\pi M_{eff} = 43$  G i 175 G charakteryzują pośrednio własności magnetyczne dwóch "faz" w badanej próbce. Jeżeli w pierwszym przybliżeniu zaniedbać anizotropię jednoosiową, to można w uproszczeniu powiedzieć, ze  $M_{eff} \approx M$ , gdzie M jest namagnesowaniem nasycenia. Należy jednak pamiętać, że w przypadku niejednorodnych warstw  $M_{eff}$  zależy od mikrostruktury wewnętrznej danej warstwy (układu domen, kierunków namagnesowania itp.).

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Zgodnie z tym co zostanie pokazane w rozdziale 4.3 wydaje się, że jest to sensowne założenie.

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Gdyby te dwa układy ze sobą oddziaływały, równania rezonansowe 3.9 znacznie by się skomplikowały i praktycznie można by je zastosować tylko dla bardzo prostej geometrii.

Amplituda sygnału FMR (a raczej całka z pochodnej absorpcji) linii **A** i **B** sugeruje, że fazy o mniejszym namagnesowaniu  $4\pi M_{\text{eff}} = 43$  G jest znacznie więcej niż o namagnesowaniu większym  $4\pi M_{\text{eff}} = 175$  G. Ponieważ obie linie rezonansowe mają bardzo podobne g-czynniki, można sądzić, że obserwowany rezonans w obu fazach pochodzi od tego samego rodzaju centrum. Podobnie jak dla warstw o mniejszej koncentracji Mn (x < 0.01), najbardziej odpowiadającym temu czynnikowi g obiektem byłoby centrum zjonizowanego akceptora, a więc Mn<sup>2+</sup>.

Nie jest jasne pochodzenie niejednorodności w próbce x = 0.07. Można domyślać się szeregu przyczyn. Po pierwsze w warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs - o$  ile warunki hodowli nie były właściwe dla wzrostu jednorodnego, lub próbki zostały wygrzane – możemy spodziewać się wytrąceń  $Mn_xAs_y$ . Jednak takie wytrącenia są magnetyczne także w temperaturze pokojowej, a badania magnetyzacji nie wykazały ferromagnetyzmu wspomnianej próbki powyżej 100 K. Inna możliwość wytworzenia dodatkowej warstwy w próbce to dyfuzja manganu do głębszych warstw próbki. Pozostaje otwarte pytanie, czy taka dyfuzja może doprowadzić do powstania dodatkowej, ferromagnetycznej fazy. Po trzecie sama próbka w procesie wzrostu mogła być hodowana niejednorodnie – jeżeli fragment badany w pomiarze EPR był kawałkiem pochodzącym np. z brzegu substratu, to takiej niejednorodności można by się spodziewać. Trudno jednak przypuszczać, by w takiej próbce były akurat dwie dobrze określone warstwy ferromagnetyczne.



**Rysunek 3.11:** Zebrane wyniki pomiaru położenia linii rezonansowych EPR w funkcji kąta dla dwóch próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  o koncentracji manganu x = 0.043 i x = 0.032 i grubości  $2.0\mu m$ . Punktami zaznaczono położenie linii rezonansowych (wyznaczonych jako punkt przegięcia linii). Dla większej przejrzystości rysunku punkty połączono liniami łamanymi.

Jak wspomniano, pomiary na próbce x = 0.07 prezentowanej na Rys. 3.10 nie są niestety reprezentatywne. W przypadku innych tego typu warstw wyniki eksperymentu EPR (lub raczej FMR) były o wiele bardziej złożone – pojawiało się więcej linii rezonansowych, o skomplikowanych zależnościach temperaturowych i kątowych, dla których prosty opis 3.9 po prostu zawodził. Na rysunku 3.11 pokazano położenie linii rezonansowych na dwóch próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  o koncentracji manganu x = 0.043 i x = 0.032. Punktami zaznaczono położenie linii rezonansowych (wyznaczonych jako punkt przegięcia linii). Wyraźnie widać, że zmiana położenia linii w funkcji kąta nie może być wytłumaczona przy pomocy centrum  $A^-$  i wzorów 3.9. Oprócz anizotropii magnetycznej, związanej z kształtem próbki, w warstwie  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  obecna jest także omawiana wcześniej dodatkowa anizotropia krystaliczna. Położenie linii rezonansowej EPR zależy nie tylko od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego i wartości namagnesowania próbki – jak to miało miejsce w przypadku równań 3.9 – ale w ogólniejszym przypadku także kierunku osi anizotropii, rzutu momentu magnetycznego warstwy na tę oś i kąta jaki tworzy wypadkowe namagnesowanie z kierunkiem pola magnetycznego [98].<sup>6</sup> Jak wynika z pomiarów przeprowadzonych na szeregu próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  w położeniach linii rezonansowych brak jest reguły – każda próbka ma w zasadzie swój niepowtarzalny układ linii. Przykładem są właśnie próbki 1-401 i 1-563 (Rys. 3.11).



**Rysunek 3.12:** Wyniki pomiaru EPR zebrane dla supersieci  $Ga_{1-x}Mn_xAs/AlAs B734$  w trzech położeniach: 0° (pole równoległe do płaszczyzny warstwy, cienka linia), 60° (linia przerywana) i 90° (pole prostopadłe, linia gruba) dla dwóch różnych temperatur: 6.0 K (po lewej) i 59 K (po prawej). Dwie ostre linie rezonansowe w polach ok. 2000 G i 5500 G pochodzą od markera pola.

Dodatkowo dla pewnych próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  położenia linii rezonansu ferromagnetycznego silnie zależały od temperatury. Na rysunku 3.12 pokazano wyniki pomiaru EPR próbki B734 (supersieci  $Ga_{1-x}Mn_xAs/AlAs$ ) zebrane w temperaturze 6.0 K i 59 K. Wybrano trzy konfiguracje: 0° (pole równoległe), 60° i 90° (pole prostopadłe do płaszczyzny warstwy). W próbce tej widać wyraźnie silne przejście rezonansowe, którego położenie zmienia się w zależności od orientacji zewnętrznego pola magnetycznego. W najniższej temperaturze (6.3 K) największe przesunięcie linii rezonansowej w stronę wysokich pól obserwuje się, gdy pole magnetyczne jest pod kątem 60° względem płaszczyzny warstwy (bliski temu kątowi kierunek w krysztale to

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Dokładne omówienie rezonansu ferromagnetycznego na cienkich warstwach magnetycznych zostało przedstawione w pracy [98].

[225] lub [ $2\overline{2}5$ ]). Jeśli w tej próbce byłaby obecna jedynie anizotropia magnetyczna można by się spodziewać, że zgodnie ze wzorami 3.9 maksymalne przesunięcie w polu magnetycznym następowałoby dla 90°. Z taką właśnie "typową" sekwencją pól rezonansowych mamy do czynienia w wysokiej temperaturze: w najwyższym polu obserwuje się rezonans dla konfiguracji 90°, w nieco niższym 60° i najniższym 0°.



**Rysunek 3.13:** Zebrane wyniki pomiaru położenia linii rezonansowych EPR w funkcji temperatury dla dwóch próbek supersieci  $Ga_{1-x}Mn_xAs/AlAs$  B734 i B739 w położeniach 0° (pole równoległe), 60° i 90° (pole prostopadłe do płaszczyzny warstwy). Punktami zaznaczono położenie linii rezonansowych wyznaczonych dwiema metodami – jako punkt przegięcia linii i położenie połowy rezonansu. Ponieważ linie nie były symetryczne obie metody dały nieco inny wynik – daje to pojęcie na temat błędu oznaczenia pola rezonansowego. Dla większej przejrzystości rysunku punkty połączono liniami krzywymi.

Zachowanie takie jak dla póbki B734 zostało zaobserwowane także na innej supersieci  $Ga_{1-x}Mn_xAs/AlAs - B739$ . Na rysunku 3.13 zebrano wyniki pomiaru rezonansu ferromagnetycznego na obu próbkach w położeniach 0°, 60° i 90° (por. Rys. 3.12). Na obu tych supersieciach w niskiej temperaturze sekwencja pól rezonansowych jest ta sama – największe pole odpowiada konfiguracji 60°. Spośród wszystkich przebadanych próbek jedynie te dwie charakteryzowały się takim zachowaniem.<sup>7</sup> Oznacza to, że anizotropia obserwowana w tych próbkach związana jest z ich budową. Można się bowiem spodziewać, że naprężenia jakim jest poddana warstwa ferromagnetyczna w supersieci są znacznie większe niż w grubej warstwie  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . W wyższych temperaturach wydaje się, że linie 0° i 90° zaznaczone na Rys. 3.13 dążą do wspólnego *g*-czynnika około 2.00. Tendencja ta jeszcze wyraźniej widoczna jest na kolejnym rysunku: Rys. 3.14. Zaznaczono na nim położenia pól rezonansowych w konfiguracji 0° i 90° dla dwóch próbek "trójwarstwowych"  $Ga_{1-x}Mn_xAs/GaAs[y]/MnTe (gdzie y ozna$  $cza ilość monowarstw GaAs oddzielających ferromagnetyczny <math>Ga_{1-x}Mn_xAs$  ( $T_C \approx 50 - 60$ K) od antyferromagnetycznego MnTe ( $T_N \approx 66$  K)). <sup>8</sup> W takim trójwarstwowym układzie,

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Na trzeciej supersieci B740 (por. Tabela 2.3) nie zaobserwowano żadnego rezonansu.


**Rysunek 3.14:** Wyniki pomiaru EPR linii w 0° (kółka) i 90° (kwadraty) w funkcji temperatury dla dwóch próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs/GaAs[y]/MnTe dla x \approx 0.045$  i y równe jednej lub dwóm monowarstwom GaAs. Położenie linii zostało wyznaczone z punktu przegięcia linii rezonansowej. Na rysunkach linią przerywaną zaznaczono pole odpowiadające rezonansowi z g = 2.00. Linią ciągłą narysowano wynik pomiaru namagnesowania tych samych próbek w polu B = 0.330 T (objaśnienia w tekście). Skalę osi namagnesowania (po prawej) przesunięto tak, by namagnesowanie 0.0 odpowiadało polu rezonansowemu dla g = 2.00 (po lewej).

podobnie jak w omawianych wyżej supersieciach, warstwa  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  może być poddana dodatkowym naprężeniom. Jednak jak poniżej zostanie to pokazane, dla wyższych temperatur położenie obu linii zależy od całkowitego namagnesowania próbki, zgodnie ze wzorami 3.9.

W najniższej temperaturze czynnik g, wyznaczony ze wzoru 3.9 na podstawie położeń linii rezonansowych w położeniu 0° i 90°, byłby mniejszy od 2.0. Jak wielokrotnie wspominano, wzór 3.9 nie uwzględnia anizotropii krystalicznej, mogącej być przyczyną takiego przesunięcia. Okazuje się jednak, że w wyższej temperaturze (powyżej 20 K), pola rezonansowe dla konfiguracji 0° i 90° zachowują się zgodnie z przewidywaniami 3.9. Ze wzoru 3.9 wynika bowiem, że dla małego namagnesowania M amplituda przesunięcia linii względem wspólnego g-czynnika w obu położeniach powinna odpowiadać stosunkowi 1 : 2, tak jak wynika to z poniższego rozwinięcia 3.11:

$$\omega_0 = \gamma (H_{90^o} - 4\pi M_{\text{eff}})$$
  

$$\omega_0 \approx \gamma (H_{0^o} + 2\pi M_{\text{eff}})$$
(3.11)

Dalsze zwiększanie temperatury prowadzi do zmniejszenia amplitudy rozszczepienia linii rezonansowych w obu konfiguracjach. W wyższych temperaturach malało namagnesowanie próbki, a zatem i czynnik demagnetyzacyjny. Niestety obie linie rezonansowe wraz ze wzrostem temperatury zanikały i powyżej 50 K praktycznie nie można było ich obserwować. Niemniej wyraźnie widać, że na rysunku Rys. 3.14 obie linie w wyższych temperaturach dążą do

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>Rezonans antyferromagnetyczy na MnTe, w dostępnym układzie eksperymentalnym, nie został zaobserwowany. Nie przeszkadzał więc w obserwacji FMR.

jednego g-czynnika równego 2.0. Potwierdza to dodatkowo hipotezę, że i w tych warstwach dominującym centrum jest  $A^-$ .

Na rysunku Rys. 3.14 na punkty odpowiadające położeniom rezonansu w 0° i 90° nałożono wyniki pomiarów namagnesowania dla obu próbek (zaznaczone linią ciągłą). Eksperyment przeprowadzono w polu magnetycznym B = 330 mT, na magnetometrze wysokiej czułości typu SQUID, opisanym bardziej szczegółowo w następnym rozdziale (Rozdz. 4). Pole B = 330mT wybrano tak, aby zmierzone namagnesowanie próbek odpowiadało polu, w którym obserwowano rezonanse EPR. Linia przechodząca przez punkty wyznaczone dla konfiguracji 0° została odbita i dwukrotnie pomniejszona w stosunku do krzywej przechodzącej przez punkty 90°, zgodnie ze wzorem 3.11. Wyraźnie widać, że dla temperatur powyżej ok. 40 K położenie linii EPR w 0° i 90° zmienia się tak samo jak namagnesowanie próbki, tak jak przewiduje to wzór 3.11. Dla dostatecznie wysokich temperatur, dla których namagnesowanie  $M \rightarrow 0$ , obie linie prawdopodobnie dążyłyby do wspólnego g = 2.00 (gdyby były widoczne).

Wyniki pomiaru namagnesowania sugerują, że przynajmniej w wyższych temperaturach, dominującym efektem powodującym anizotropię linii rezonansowych EPR jest efekt rezonansu ferromagnetycznego i demagnetyzacji (kształtu próbki), opisany równaniami 3.9, zależnymi od efektywnego namagnesowania ( $M_{\rm eff}$ ). O ile w ferromagnetycznych próbkach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As w niskich temperaturach  $M_{\rm eff} \neq M$ , a więc wpływ anizotropii krystalicznej na rezonans spinowy wydaje się znaczący (taki wniosek wynika z pomiarów prezentowanych na Rys. 3.12 – 3.14), o tyle w wyższych temperaturach przybliżenie  $M_{\rm eff} \approx M$  wydaje się zasadne.

Warto podkreślić, że wzór 3.9 (i 3.11) całkiem dobrze opisuje dość skomplikowany układ oddziałujących warstw magnetycznych (ferromagnetycznego  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i antyferromagnetycznego MnTe). W tym sensie poprawność równań 3.9 w opisie próbek prezentowanych na Rys. 3.14 jest czymś zaskakującym. Centrum obserwowane w obu próbkach ma czynnik g = 2.00 co na podstawie przytoczonych wcześniej argumentów sugeruje obecność zjonizowanego akceptora (Mn<sup>2+</sup>).

Jak już wspomniano, istnieje również klasa próbek do których nie daje się w ogóle zastosować modelu 3.9. Widmo FMR takich próbek zależy od rodzaju próbki i trudno jest znaleźć jakieś systematyczne zależności. Sytuacja w takich warstwach epitaksjalnych wymaga dalszych badań. W szczególności informacje o ewentualnych naprężeniach, anizotropii próbek, budowie mikroskopowej (ew. obecność ziaren) mogłyby zostać wykorzystane w bardziej zaawansowanych modelach rezonansu ferromagnetycznego. Ponieważ w eksperymencie mierzy się kolektywne zachowanie spinów opis teoretyczny musi być bardziej skomplikowany i do interpretacji (przy pomocy modelu 3.9) wyników otrzymanych na ferromagnetycznych warstwach o dużej koncentracji manganu, mimo pewnych sukcesów, należy podchodzić z ostrożnością. Mimo wszystkich wspomnianych trudności wydaje się jednak, że w przypadku warstw Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As dominującym centrum jest zjonizowany akceptor  $A^-$ .

## **3.5.3** Pomiary EPR na warstwach $In_{1-x}Mn_xAs$ .

Warstwy  $In_{1-x}Mn_xAs$  wykorzystane do badań były hodowane metodą MBE w temperaturze 200-340 °C [5, 6, 46, 99, 100]. Zbadano próbki  $In_{1-x}Mn_xAs$  o koncentracjach  $0.001 \le x \le 0.12$  oraz dwie próbki referencyjne: warstwę InAs na GaAs (ozn. InAs/GaAs) oraz warstwę polikryształu MnAs/InAs/GaAs. Szczegółowe dane na temat próbek zawiera tabela Tab. 3.2.

W przypadku warstw hodowanych na podłożu o wysokiej temperaturze (powyżej 270 °C) wyniki spektroskopii rentgenowskiej wskazywały na obecność wytrąceń  $Mn_xAs_y$  [46, 53]. Obecność dodatkowej fazy ferromagnetycznej można było wykryć wykonując pomiary na-

Próbka	koncentracja	Temp. wzrostu	Obecność	Koncentracja nośników	linia EPR
	molowa Mn x	(°C)	innych faz	$(cm^{-3})$	
R1114	0.00 (InAs)	300	nie		nie
R1251	0.0014	200	nie	$n = 1.1 * 10^{18} (4.2 \text{ K})$	tak
R1252	0.0014	300	nie	$n = 8.3 * 10^{17} (4.2 \text{ K})$	nie
R1256	0.0124	300	nie	próbka typu $p$	nie
R1126	0.014	200	nie	$n = 1.1 * 10^{16} (4.2 \text{ K})$	tak
R1264	0.015	300	tak	$p = 5.4 * 10^{18} \text{ (RT)}$	nie
R1152	0.07	260	tak	próbka typu $p$	tak
R1125	0.11	200	tak	próbka typu <i>n</i>	tak
R1141	0.12	280	tak	$p = 4 * 10^{17} (77 \text{ K})$	tak
R1201	1.00 (MnAs)	244			nie

Tablica 3.2: Informacje o próbkach  $In_{1-x}Mn_xAs$  zmierzonych w eksperymencie EPR

magnesowania w funkcji temperatury. Dlatego też wszystkie próbki  $In_{1-x}Mn_xAs$  zostały scharakteryzowane magnetycznie na magnetometrze typu SQUID.<sup>9</sup>



**Rysunek 3.15:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego warstwy  $In_{1-x}Mn_xAs$  o x = 0.0014, zmierzone w 4.0 K.

W pomiarach EPR dla warstwy o najmniejszej koncentracji manganu (R1251, R1125) widoczna jest pojedyncza linia o *g*-czynniku równym 2.015 (Rys. 3.15). Argumentując podobnie jak w przypadku warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (Rozdz. 3.5.2), linię tę w naturalny sposób można przy-

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Szczegółowe informacje na temat pomiarów magnetycznych zostały zawarte w Rozdz. 4.4.

pisać centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ .

Linia  $A^-$  w próbce x = 0.0014, w pomiarach pod różnymi kątami zewnętrznego pola magnetycznego względem płaszczyzny warstwy, nie przejawiała jakiejkolwiek anizotropii. Jak wykazały badania namagnesowania, próbka ta jest paramagnetyczna, a jej namagnesowanie jest niewielkie.



**Rysunek 3.16:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego warstwy  $In_{1-x}Mn_xAs$  o x = 0.014, zmierzone w 6.0 K. Ostre linie rezonansowe po bokach pochodzą od markera pola magnetycznego.

W przypadku próbek o większej koncentracji manganu pojedyncza linia  $A^-$  zaczyna być anizotropowa i zależy od kierunku zewnętrznego pola magnetycznego, jak pokazano na Rys. 3.16. Korzystając ze wzorów 3.9 można było wyznaczyć dla tej próbki czynnik Landego  $g = 2.008 \pm 0.004$  oraz  $M(H = 3.3 \text{ kG}, T = 6 \text{ K}) = 0.90 \pm 0.3 \text{ emu/cm}^3$ . Namagnesowanie tej samej próbki mierzone w takiej samej temperaturze i polu magnetycznym (3.3 kG) wyniosło 0.90 emu/cm<sup>3</sup>, co doskonale zgadza się z oszacowaniem z pomiaru EPR. Wydaje się jednak, że taka zgodność wynika raczej ze szczęśliwego zbiegu okoliczności, gdyż jak wspomniano w rozdziale 3.5.2, wynik liczbowy silnie zależy od dokładnej znajomości grubości warstwy magnetycznej. Biorąc jednak pod uwagę prostotę modelu 3.9, w szczególności fakt, że zaniedbuje on anizotropię krystaliczną, można uważać, że zarówno g-czynnik, jak i namagnesowanie Modpowiadają oczekiwaniom co do centrum  $A^-$ .<sup>10</sup>

W przypadku kolejnej próbki, R1152, linia  $A^-$  jest jeszcze bardziej anizotropowa (około 80 G pomiędzy równoległą (0°) a prostopadłą (90°) konfiguracją w 6.3 K). Z równań 3.9 można

 $<sup>^{10}</sup>$ W przypadku próbek R1251 i R1126 dopasowanie do wyników namagnesowania funkcji Brillouina odpowiadającej centrum  $A^-$  (ze spinem S=5/2) dało dobrą zgodność koncentracji manganu x z wartością podawaną z procesu technologicznego (Rys. 4.8), co dodatkowo potwierdza fakt, że mamy do czynienia z centrum  $d^5$  (patrz Rozdz. 4.4).



**Rysunek 3.17:** Widmo elektronowego rezonansu paramagnetycznego warstwy  $In_{1-x}Mn_xAs$  R1152, zmierzone w 6.0 K i 60.0 K, oraz warstwy R1141, zmierzone w 6.0 K i w temperaturze pokojowej.

otrzymać  $g = 2.008 \pm 0.012$  and  $M = 3.9 \pm 0.5$  emu/cm<sup>3</sup> ( $4\pi M = 49.0$  G). Anizotropia ta zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury (Rys 3.17) i w 60 K ze wzorów 3.9 można wyznaczyć: g = 2.002 oraz M = 0.48 emu/cm<sup>3</sup>). Jest to wynikiem zmniejszenia się wartości namagnesowania próbki. Wyniki pomiarów namagnesowania pokazują wyraźnie, że wkład od dodatkowej, ferromagnetycznej fazy Mn<sub>x</sub>As<sub>y</sub> jest porównywalny z namagnesowaniem samej próbki. <sup>11</sup>

Położenie linii rezonansowej  $A^-$  w próbce R1141, o największej koncentracji manganu x = 0.12, wykazuje największą anizotropię (Rys. 3.17, około 500 G między 0° a 90°). Wynika to z dużego namagnesowania tej warstwy. Wkład ferromagnetyczny od dodatkowych wytrąceń jest dominujący. Obliczone z 3.9 parametry są następujące: g = 2.029 oraz M = 28 emu/cm<sup>3</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup>Wyniki pomiarów namagnesowania tej próbki zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 4.4.

(porównywalne z wartością otrzymana z magnetometru SQUID 29.8 emu/cm<sup>3</sup>) ( $4\pi M = 352$  G). Anizotropia w tej próbce zachowuje się podobnie do jej namagnesowania – do ok. 200 K niewiele się zmienia, po czym maleje dla temperatur powyżej 200 K, jest jednak wyraźnie widoczna także w temperaturze pokojowej (g = 1.989 oraz M = 4.5 emu/cm<sup>3</sup> ( $4\pi M = 56.1$  G)). <sup>12</sup>

Warto podkreślić, że na żadnej z próbek nie zaobserwowano linii rezonansowych, które można by przypisać do któregoś z centrów typu Mn<sup>3+</sup> ( $d^4$ ) ani  $A^0$  ( $d^4+h$ ). Pojedyncza linia, jaka pojawia się dla próbek In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As może być przypisana do centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ , a więc Mn<sup>2+</sup>. Brak centrów neutralnego akceptora w przypadku próbek R1251 i R1126 raczej nie dziwi – próbki te są *n*-typu, więc centrum  $A^-$ , mając do dyspozycji elektrony z donorów, powinno tworzyć się stosunkowo łatwo. Jednakże dla próbki R1141 taka argumentacja nie jest wystarczająca, gdyż próbka ta jest typu *p*. Co więcej, zmierzona koncentracja Halla jest co najmniej dwa rzędy wielkości mniejsza niż w przypadku warstw Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As, tak więc ekranowanie kulombowskie centrum Mn<sup>2+</sup> nie jest już tak efektywne. Wydaje się, że w *p*-typie In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As obecne są dodatkowe centra, które wyłapując dziury pasmowe nie pozwalają sformować się centrum  $A^0$  ( $d^5 + h$ ), lub energia wiązania dziury jest dużo mniejsza niż w GaAs.

Podsumowując: wyniki EPR na próbkach  $In_{1-x}Mn_xAs$  są podobne do wyników otrzymanych na warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . W obu przypadkach mamy do czynienia z centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$  i brakiem centrów  $A^0$ .

#### **3.5.4** Pomiary EPR na proszku $Ga_{1-x}Mn_xN$ .

 $Ga_{1-x}Mn_xN$  jest kryształem o strukturze heksagonalnej. Przejścia rezonansowe w eksperymencie EPR są opisane hamiltonianem spinowym 3.7. Jak wspomniano w Rozdz. 3.3.2 kryształy GaN zawierające niewielką koncentrację manganu (x < 0.0001) były badanej już w 1996 r. [76]. Jednak mikrokryształy  $Ga_{1-x}Mn_xN$  otrzymany na Uniwersytecie Warszawskim charakteryzują się o wiele większą koncentracją (x < 0.06). Ponieważ niniejsza rozprawa dotyczy Mn w związkach III-V, dla kompletności opisu zostaną zaprezentowane wyniki badań rezonansu spinowego na mikrokryształach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  prezentowane częściowo w pracy [29].

Pomiary EPR przeprowadzone w ITME na próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wskazują na obecność centrum  $Mn^{2+}$  (zjonizowanego akceptora  $A^-$ ). Wyraźnie widać przejścia rezonansowe  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ , centrowane wokół czynnika g = 1.999. W całym widmie EPR, w zakresie pól 0.005 < B < 1.2 T, nie widać żadnych innych przejść – nie tylko rezonansów  $Mn^{3+}$  (konfiguracji  $d^4$ ), ale nawet tych, które pochodziłyby od struktury subtelnej manganu w krysztale heksagonalnym. Przykładowe widmo EPR kryształu  $Ga_{1-x}Mn_xN$  pokazane jest na rysunku Rys. 3.18. Struktura nadsubtelna <sup>55</sup>Mn przejścia  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ o g = 1.999 jest słabo widoczna. Dopiero pochodna mierzonego sygnału<sup>13</sup> ujawnia ślad tej struktury. Poszerzenie linii świadczy o większej koncentracji Mn w próbce niż to miało miejsce w eksperymencie opisanym w pracy [76]. Takie poszerzenie linii EPR w próbkach o większej koncentracji centrów paramagnetycznych było obserwowane np. w półprzewodnikach II-VI [94, 95], a także w innych półprzewodnikach III-V z Mn:  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (Rozdz. 3.3.4 i 3.5.2) oraz  $In_{1-x}Mn_xAs$  (Rozdz. 3.5.3). Brak pozostałych, słabszych przejść, ze stanów (i na stany)  $M_S = \pm 5/2$  i  $\pm 3/2$ , rozszczepionych osiowym ("heksagonalnym") polem krystalicznym jest skutkiem tego, że badano próbkę proszku, o drobnych, kilkumikronowych ziarnach.

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup>Wyniki pomiarów namagnesowania tej próbki zostaną szczegółowo omówione w rozdziale 4.4.

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup>Druga pochodna absorpcji względem pola magnetycznego.



**Rysunek 3.18:** Wyniki pomiaru EPR na próbce proszku  $Ga_{1-x}Mn_xN$  ( $x \approx 0.003$ ). Aby pokazać strukturę nadsubtelną przejścia  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$  w Mn<sup>2+</sup> obok sygnału EPR narysowano również jego pochodną.

Z uwagi na silną zależność kątową hamiltonianu 3.7 (por. Rys. 3.3) i przypadkowe rozłożenie ziaren  $Ga_{1-x}Mn_xN$  w eksperymencie EPR, jedynie centralne, najsilniejsze i najmniej kątowozależne przejście rezonansowe jest widoczne. Podobne zachowanie obserwowano dla proszków ZnO:Mn [101] oraz ZnS:Mn [102]. Dodatkowo, z uwagi na wspomniane wyżej poszerzenie linii rezonansowych, przejścia te są słabiej widoczne niż  $M_S = 1/2 \leftrightarrow M_S = -1/2$ .

Sytuacja centrum manganu w kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  jest podobna do przypadku warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ . W eksperymencie EPR widać jedynie przejścia rezonansowe centrum zjonizowanego akceptora  $Mn^{2+}$ . Jak wynika z pomiarów mikro-Ramana proszek  $Ga_{1-x}Mn_xN$  otrzymany metodą AMMONO jest prawdopodobnie typu n [29]<sup>14</sup>, tak więc w krysztale jest dość elektronów, aby utworzyć centrum typu  $A^-$ , natomiast nie ma dziur do utworzenia centrum  $A^0$  [29]. Wyniki eksperymentu EPR są zatem zgodne tą obserwacją.

Na zakończenie warto wspomnieć o najnowszych wynikach pomiarów EPR z podświetlaniem oraz pomiarów absorpcji światła na kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Rezultaty otrzymane przez A. Wołoś i M. Palczewską sugerują, że w półprzewodniku  $Ga_{1-x}Mn_xN$  poziom energetyczny  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  (czyli energia, jaką musi mieć elektron, aby mógł obsadzić centrum  $Mn^{3+}$ , tworząc centrum  $Mn^{2+}$ ) może leżeć w przerwie wzbronionej. W takim przypadku natura centrum Mn będzie zależała od położenia poziomu Fermiego w krysztale, czyli od koncentracji nośników – w próbkach typu n byłby to  $Mn^{2+}$ , natomiast w typie  $p Mn^{3+}$ . Jeżeli ta hipoteza zostanie potwierdzona, to centrum manganu w  $Ga_{1-x}Mn_xN$  różniłoby się od centrum w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ i  $In_{1-x}Mn_xAs$  w których to kryształach poziom  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  wydaje się leżeć poniżej wierz-

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>Informacja prywatna od dr W. Gębickiego.

chołka pasma walencyjnego.

# 3.6 Podsumowanie. Centrum manganu

Eksperymenty EPR przeprowadzone na warstwach epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  oraz proszku  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wskazują na to, że dominującym rodzajem centrum manganu jest  $A^-$ , czyli  $Mn^{2+}$  o konfiguracji elektronowej  $d^5$ . Na żadnej z warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  nie zaobserwowano centrów typu  $Mn^{3+}$  ( $d^4$ ) ani  $A^0$  ( $d^4+h$ ). Centra  $A^0$  ( $d^4+h$ ) widoczne były jedynie dla kryształów objętościowych GaAs:Mn.

Pomimo trudności w interpretacji danych EPR uzyskanych na warstwach ferromagnetycznych ( $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ ) o dużej koncentracji manganu, wydaje się, że również w tego typu próbkach dominującą rolę odgrywa centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ .

# **Rozdział 4**

# Własności magnetyczne półprzewodników III-V z Mn.

W rozdziale niniejszym zostaną zaprezentowane własności magnetyczne warstw epitaksjalnych  $In_{1-x}Mn_xAs$  i  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , kryształów objętościowych  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  oraz proszków  $Ga_{1-x}Mn_xN$ .<sup>1</sup>

# 4.1 Ferromagnetyzm w półprzewodnikach III-V z Mn.

Odkrycie ferromagnetycznych półprzewodników III-V [5, 45] i II-VI [103] z manganem postawiło problem zrozumienia natury oddziaływań pomiędzy jonami magnetycznymi w tych materiałach. Uporządkowanie ferromagnetyczne w tej grupie półprzewodników zależy nie tylko od ilości jonów Mn, ale również od ilości swobodnych nośników. Ogromną rolę w tych układach odgrywa zatem oddziaływanie wymienne jon-nośnik  $J_{pd}$ . Okazało się jednak, że aby zrozumieć ferromagnetyzm w półprzewodnikach półmagnetycznych III-V z Mn potrzebne jest nowe podejście teoretyczne, gdyż istniejące modele nie dawały zadowalającego opisu. A brak odpowiednich modeli teoretycznych sprawiał, że trudno było przewidzieć podstawowe – z punktu widzenia zastosowań – własności półprzewodników ferromagnetycznych. Nie była znana np. zależność temperatury krytycznej  $T_C$  od koncentracji manganu i nośników, a więc nie wiadomo było, czy możliwe będzie w tych materiałach osiągnięcie ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej.

Pierwsze próby zrozumienia własności magnetycznych półprzewodników ferromagnetycznych podejmowane były w oparciu o oddziaływanie RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida) [42, 45]. W tym modelu przejście do fazy ferromagnetycznej następuje na skutek wzajemnego oddziaływania jonów manganu  $Mn^{2+}$  (S = 5/2) za pośrednictwem zdeloka-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Wyniki omówione w tym rozdziale zostały częściowo opublikowane jako:

J. Szczytko, A. Twardowski, K. Świątek, M. Palczewska, M. Tanaka, T. Hayashi, K. Ando. "Mn impurity in Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers", Physical Review B 60, 8304 (1999).

J. Szczytko, A. Twardowski, M. Palczewska, R. Jabłoński, J. Furdyna, H. Munekata, "Electron paramagnetic resonance of Mn impurity in In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers" Physical Review B 63 085315 (2001)

M.Zając, R.Doradziński, J.Gosk, J. Szczytko, M. Lefeld- Sosnowska, M.Kamińska, A.Twardowski, M.Palczewska, E.Grzanka, W. Gębicki "Growth and properties of GaMnN", Appl. Phys. Letters 78, 1276 (2001)

lizowanych nośników pasmowych – dziur. Całka wymiany pomiędzy jonami M<br/>n $J_{ij}(r_{ij})$ w hamiltonianie spinowym

$$\mathcal{H} = -\sum_{ij} J_{ij}(r_{ij}) \mathbf{S}_{\mathbf{i}} \mathbf{S}_{\mathbf{j}}$$
(4.1)

dana jest wzorem (indeksy  $\{i_i\}$  zostały opuszczone) [42, 45, 104–106]:

$$J(r) \sim J_{pd}^2 \left[ [\sin(2k_F r) - 2k_F r \cos(2k_F r)] / (2k_F r)^4 \right] \exp(-r/l)$$
(4.2)

gdzie  $J_{pd}$  jest całką oddziaływania wymiennego nośników (dziur) z elektronami powłoki d manganu,  $k_F$  oznacza wektor Fermiego, a l średnią drogę swobodną nośników. W przypadku półprzewodników średni dystans pomiędzy nośnikami  $r_c = (4\pi p/3)^{-1/3}$  jest zwykle większy niż pomiędzy zlokalizowanymi spinami  $r_S = (4\pi x N_0/3)^{-1/3}$ . Wynika stąd, że indukowane nośnikami oddziaływanie dla większości spinów jest ferromagnetyczne i efektywnie długo zasięgowe, gdyż pierwsze zero funkcji RKKY pojawia się dla  $r \approx 1.17r_c > r_S$ .

Pomimo tego, że model RKKY dawał możliwość oszacowania temperatury Curie  $T_C$  i opisywał dość poprawnie własności elektryczne próbek powyżej  $T_C$  (ujemny magnetoopór), to jednak jego stosowanie w przypadku półprzewodników wzbudzało kontrowersje. Główny zarzut dotyczył wielkości całki wymiany  $J_{pd}$  w stosunku od energii Fermiego F w półprzewodniku. Oryginalnie oddziaływanie RKKY było wyprowadzone dla metali, czyli dla przypadku, gdy całka wymiany jest jedynie poprawką w stosunku do szerokości pasma [104–106]. Jednak w półprzewodnikach ta relacja jest odwrócona. Co prawda proponowano, by model RKKY stosować jedynie dla temperatur większych niż  $T_C$ , gdy fluktuacje termiczne obniżają średnią, *efektywną* wartość  $J_{pd}$ , ale nadal poprawność tego typu przybliżeń budziła wątpliwości. Tym bardziej, że podejście w takim modelu RKKY w zasadzie nie brało pod uwagę złożonej struktury pasmowej półprzewodników.

Kolejną próbą wyjaśnienia własności magnetycznych warstw In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As i Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As był model *podwójnej wymiany* (double exchange) zaproponowany w pracy H.Akai [107]. Obliczenia struktury pasmowej półprzewodnika zawierającego jony manganu w podsieci kationowej zostały przeprowadzone w podejściu potencjałów koherentnych i przybliżeniu lokalnej gęstości stanów KKR-CPA-LDA (Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential and local density approximation). Dla jonów Mn, których lokalne momenty magnetyczne były równoległe (Mn<sup>↑</sup>) lub antyrównoległe (Mn<sup>↓</sup>) do całkowitego namagnesowania można było policzyć energię systemu uporządkowanego ferro- i antyferro- magnetycznie. Z obliczeń gęstości stanów wynikało, że stan ferromagnetyczny jest półmetaliczny – energia Fermiego leży w paśmie zbudowanym z funkcji falowych spinów większościowych (Mn $\uparrow$ ) (stany Mn $\downarrow$  są puste), oraz że większość nośników pochodzi ze spolaryzowanego spinowo pasma d. W tym sensie te nośniki nie mogły być *swobodne*, czyli nie nadawały by się do zastosowania w modelu RKKY. Najważniejszym jednak wynikiem tych obliczeń było stwierdzenie, że mangan w kryształach  $In_{1-x}Mn_xAs$  i  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  występuje w dwóch stanach ładunkowych:  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{2+}$ . Ferromagnetyzm jest wynikiem przeskoków między jonami Mn dziur pasmowych, zbudowanych częściowo z orbitali d Mn (a więc w pewnym sensie zlokalizowanych). Sytuacja taka byłaby podobna do obserwowanej w fazie ferromagnetycznej w kryształach perowskitu typu  $La_{1-x}A_xMnO_3$ , gdzie A = Ca, Sr lub Ba (byłaby więc to analogia modelu podwójnej wymiany zaproponowanego przez Zenera) [108]. Model Akai przewiduje przejście z fazy ferromagnetycznej (z dominującym mechanizmem podwójnej wymiany) do nieuporządkowanej (z dominującą antyferromagnetyczna nadwymianą) dla odpowiednio niskich koncentracji nośników.

Jednak poza jakościowym opisem model ten nie daje możliwości porównania z eksperymentem. Tym bardziej, że wyniki pewnych pomiarów nie są zgodne z przewidywaniami tego modelu.

Na przykład wyniki pomiarów EPR zaprezentowane w Rozdz. 3 świadczą o tym, że ani w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , ani w  $In_{1-x}Mn_xAs$  jony  $Mn^{3+}$  nie są obecne. Dodatkowo pomiary fotoemisji [109] pokazują, że poziom 3*d* manganu leży głęboko (6-10 eV) w paśmie walencyjnym. Funkcje falowe dziur w wierzchołku pasma walencyjnego są więc zbudowane z orbitali typu *p*. Elektrony z powłoki *d* Mn są zbyt głęboko by mogły uczestniczyć w transporcie. Dodatkowo, z omawianych pomiarów wynika, że stan Mn to stan Mn<sup>2+</sup> (*d*<sup>5</sup>) i w widmie fotoemisji nie widać dodatkowego wkładu od centrów typu Mn<sup>3+</sup>. Także charakter wiązania dziury w centrum typu  $A^0$  (energia wiązania rzędu 113 meV [54], niewielka wartość  $\varepsilon = 3.9$  meV [67]) świadczą o tym, że dziura nie obsadza powłoki *d*, ale jest raczej związana na orbitalu Bohra (opisanym masą efektywną).

W pewnym sensie połączenie podejścia RKKY i modelu Zenera zaproponowane zostało w pracach T. Dietla [16, 103, 110–112]. Oddziaływanie ferromagnetyczne pomiedzy rozłożonymi przypadkowo w sieci kryształu zlokalizowanymi spinami manganu Mn<sup>2+</sup> (S = 5/2), następuje przez pośrednictwo swobodnych lub słabo zlokalizowanych dziur. Dziury te powstały na skutek wprowadzenia do kryształu jonów Mn. Wzięto także pod uwagę silną kompensację półprzewodnika (sygnalizowaną na podstawie wyników pomiarów transportowych [41]).<sup>2</sup> W omawianym modelu półprzewodniki p-typu takie jak  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  są rozważane jako tzw. izolatory z przenoszeniem ładunku (charge transfer insulators). W swoim modelu Dietl wykorzystał fizykę przejścia metal-izolator (przejście Andersona-Motta). W szczególności ważnym elementem jest opis funkcji falowych elektronów i ich własności termodynamicznych i transportowych w tzw. modelu dwucieczownym (ang. two-fluid model) [113]. Według tego modelu przy przejściu metal-izolator, na skutek zwiększania się nieporządku, stany zdelokalizowane stają się zlokalizowanymi stopniowo. W pobliżu tego przejścia, w fazie metalicznej, obecne są dwa typy elektronów: swobodne (lub prawie swobodne), o dużych rozmiarach funkcji falowej i nośniki zlokalizowane – decydujące o własnościach magnetycznych kryształu, gdyż to dzięki nim tworzą się tzw. związane polarony magnetyczne (ang. bound magnetic polarons BMP). Na skutek oddziaływania wymiennego pomiędzy obydwoma typami elektronów ("cieczami") BMP uczestniczą w tworzeniu feromagnetycznego porządku w krysztale. Zysk na energii jest wiekszy, gdy BMP utworzy sie wokół pary dwóch, leżacych blisko siebie, ujemnie naładowanych centrów Mn $^{2+}$ . W przypadku półprzewodników III-V prowadzi to, dzięki podwójnej wymianie [108], do uporzadkowania ferromagnetycznego jonów Mn (z ta jednak różnicą że w oddziaływaniu pośredniczą nie elektrony z powłoki d manganu, ale zlokalizowane, spinowo spolaryzowane dziury). Jednocześnie zdelokalizowane nośniki przenoszą oddziaływanie pomiędzy BMP, podobnie jak w mechanizmie RKKY, tak więc ostatecznie wszystkie jony Mn w krysztale uporządkowane zostają ferromagnetycznie.

Do obliczeń wykorzystano opis struktury pasma walencyjnego dla czterech podpasm  $\Gamma_8$  i dwóch  $\Gamma_6$ . Przybliżenie kp oraz oddziaływanie spin-orbita były istotnym elementem modelu. W szczególności okazało się, że oddziaływania te mają wpływ na wysokość temperatury Curie, wielkość namagnesowania nasycenia i na charakter anizotropii magnetycznej. Dzięki temu uwzględniono w obliczeniach także inne mechanizmy oddziaływania między jonami Mn (mechanizm Bloembergena-Rowlanda (wirtualne wzbudzenia wewnątrz podpasm walencyjnych), nadwymianę (prowadzącą do krótkozasięgowego uporządkowania antyferromagnetycznego)),

 $<sup>^{2}</sup>$ Taka silna kompensacja może być wynikiem obecności defektów antystrukturalnych As<sub>Ga</sub>, które są pojedynczymi donorami, chociaż możliwe jest także tworzenie i innych typów centrów donorowych.



**Rysunek 4.1:** Temperatury Curie obliczone w modelu Dietla dla szeregu półprzewodników III-V (górny panel) oraz IV i II-VI (dolny panel). Wyniki otrzymano dla manganu Mn<sup>2+</sup> (ze spinem S = 5/2) o koncentracji x = 0.05 i dla koncentracji dziur  $p = 3.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Z pracy [16]

a także wzięto pod uwagę efekty, które we wspomnianych wcześniej podejściach RKKY i Akai trudno było uwzględnić (np. oddziaływanie spin-orbita w modelu RKKY, czy też BMP w modelu Akai).

Model Dietla zdaje się odtwarzać nie tylko temperaturę Curie warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$ , ale także np. zależności temperaturowe magnetyzacji, wyjaśnia wpływ naprężeń warstw magnetycznych na kierunek osi łatwego namagnesowania. Podjęto próbę poszerzenia przewidywań tego modelu na inne półprzewodniki półmagnetyczne (także grupy IV i II-VI). Wyniki tej analizy, opierającej się głównie na spodziewanych trendach chemicznych, pokazane zostały na Rys. 4.1. W szczególności  $Ga_{1-x}Mn_xN$  należy do materiałów, które z punktu widzenia zastosowań byłyby najbardziej interesujące - spodziewa się, że w tym materiale  $T_C$  będzie powyżej 300 K. <sup>3</sup> W przypadku  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  temperatura  $T_C \ge 300$  K jest spodziewana dla koncentracji x = 0.125 (przy  $p = 3.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>).

Na zakończenie należy podkreślić, że omówione powyżej podejścia do opisu ferromagnetyzmu w półprzewodnikach domieszkowanych manganem nie są jedynymi – prowadzone są prace teoretyczne i proponuje się nowe modele. Warto wspomnieć o kilku kierunkach, które obecnie są rozwijane. Po pierwsze kontynuowane są prace w duchu pola średniego i RKKY [114–116]. Po drugie proponowane są modele mikroskopowe wychodzące poza przybliżenie MFA, biorące pod uwagę wzbudzenia układu spinów (fale spinowe) [117–120]. Sporo uwagi poświęca się symulacjom Monte Carlo – uwzględniającym zarówno mechanizm RKKY i przybliżenie pola średniego [121] jak i wzbudzenia fal spinowych [119, 120]. Kolejnym kierunkiem badań jest podejście do problemu ferromagnetyzmu od strony stanów zlokalizowanych, dla których nieporządek odgrywa istotną rolę. Na przykład pokazano, że związane polarony magnetyczne mogą oddziaływać ze sobą ferromagnetycznie również w izolujących, lub słabo

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Nie należy jednak zapominać o tym, że obliczenia na Rys. 4.1 zakładają konkretny stan ładunkowy Mn  $(Mn^{2+})$  oraz znaczną koncentrację dziur. Pewne pomiary (A. Wołoś, niepubl.) wskazują na to, że poziom  $Mn^{2+}/Mn^{3+}$  w GaN znajduje się w przerwie energetycznej i nie jest całkowicie obsadzony elektronami. Po drugie istnieje problem domieszkowania GaN na typ p na  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>.

domieszkowanych półprzewodnikach (także w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ), [122–127]. Wszystkie wspomniane tutaj modele zakładają obecność w krysztale III-V jonów manganu Mn<sup>2+</sup>.

Wydaje się, że w chwili obecnej nie ma jeszcze pełnej zgodności co do natury ferromagnetyzmu w półprzewodnikach III-V z manganem. Zadanie stojące przed teoretykami jest tym trudniejsze, że za uporządkowanie ferromagnetyczne w tych materiałach może być odpowiedzialne wiele różnych mechanizmów. Na przykład w warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  dodatnie temperatury Curie były obserwowane w próbkach, których przewodnictwo miało charakter metaliczny, półprzewodnikowy lub nawet w próbkach izolujących. Tak więc mechanizm dający w efekcie ferromagnetyzm może być w każdym przypadku nieco inny.

## 4.2 Pomiary namagnesowania.

Pomiary namagnesowania wykonane w ramach niniejszej pracy w przypadku warstw epitaksjalnych  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  oraz kryształów  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$  miały za zadanie charakteryzację własności magnetycznych tych materiałów (m.in. sprawdzenie obecności wytrąceń). Dodatkowo w przypadku warstw epitaksjalnych wyniki tych badań dały możliwość porównania z pośrednimi pomiarami namagnesowania wykonanymi innymi metodami (EPR, Rozdz. 3) i magnetooptycznych (Rozdz. 5).

#### 4.2.1 Para-, ferro i dia-magnetyzm próbek.

W badanych materiałach równocześnie występowało wiele wkładów do całkowitego namagnesowania. Podłoża warstw epitaksjalnych stanowił diamagnetyczny GaAs, same warstwy były para- lub ferro- magnetyczne, przy czym występowały w nich czasami wytrącenia dodatkowych faz ferromagnetycznych. Próbki objętościowe Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb i Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N były paramagnetyczne, ale również mogły mieć wytrącenia ferromagnetyczne. Dodatkowo należało uwzględnić diamagnetyzm samej sieci krystalicznej, do której wprowadzono jony manganu. Obecność tych różnych wkładów do całkowitego namagnesowania próbek wymagała starannej analizy danych.

#### Paramagnetyzm

Izolowane jony Mn, dzięki obecności niesparowanych elektronów na powłoce d, dają w pomiarach namagnesowania M sygnał paramagnetyczny  $M = M_S B_J(y)$ , opisywany funkcją Brillouina  $B_J(y)$  [97]:

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}y\right)$$
(4.3)

gdzie J jest całkowitym momentem pędu elektronów (dla Mn<sup>2+</sup>  $J \equiv S = 5/2$ ), natomiast y dane jest wzorem:

$$y = \frac{Jg\mu_B}{kT}B\tag{4.4}$$

Jeśli  $N_0$  oznacza ilość kationów w jednym gramie (lub cm<sup>3</sup>) kryształu, natomiast x skład jonów magnetycznych to namagnesowanie nasycenia  $M_S$  wyraża się przez:

$$M_S = x N_0 g \mu_B J \tag{4.5}$$

45

W szczególności dla kryształów paramagnetycznych pomiar namagnesowania w funkcji pola magnetycznego w niskiej temperaturze pozwala na wyznaczenie koncentracji jonów magnetycznych x oraz na określenie całkowitego momentu pędu J centrum paramagnetycznego. Podobne informacje można uzyskać z pomiaru namagnesowania w funkcji temperatury (dla ustalonego pola magnetycznego). Podatność magnetyczna paramagnetyka (w niewielkich polach lub wysokich temperaturach) dana jest prawem Curie  $\chi = C/T$ , gdzie:

$$C = \frac{xN_0g^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B}$$
(4.6)

z tym, że aby wyznaczyć skład x trzeba założyć, iż znany jest całkowity moment pędu J tego centrum.

#### Ferromagnetyzm

Własności ferromagnetyczne mogły być cechą samego półprzewodnika półmagnetycznego III-V z manganem (jak np. w przypadku  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ), ale mogły też być wynikiem obecności wytrąceń obcych faz (głównie  $Mn_xAs_y$ ,  $Mn_xSb_y$ ). Analiza danych otrzymanych w pomiarze namagnesowania pozwalała na rozróżnienie obu przypadków.

Generalnie w przypadku ferromagnetyzmu pewne charakterystyczne cechy tej fazy opisuje przybliżenie pola średniego (ang. Mean Field Approximation MFA). W modelu tym zakłada się, że moment magnetyczny znajduje się w polu proporcjonalnym do namagnesowania, pochodzącym od pozostałych spinów:  $B_E = \lambda M$ , tzw. polu molekularnym. W przybliżeniu MFA  $\lambda = T_C/C$ , gdzie  $T_C$  oznacza temperaturę Curie [97]. Dla wysokich temperatur ( $T > T_C$ ), w fazie paramagnetycznej, zależność temperaturowa podatności opisana jest przez prawo Curie-Weissa  $\chi = C/(T - T_C)$ . Zależność namagnesowania od temperatury można otrzymać podstawiając do funkcji Brillouina (4.3) nieco zmienione równanie (4.4), w którym zewnętrzne pole B zastąpione jest przez sumę  $B + B_E$ . Niestety opis MFA, poprawny dla bardzo prostych układów [97], w przypadku półprzewodników ferromagnetycznych nie zawsze daje się zastosować [112]. Z doświadczenia autora rozprawy niewielka ilość przebadanych próbek daje się opisać przybliżeniem MFA – jednak w większości przypadków podejście to zawodzi. Pewne przewidywania wartości temperatury Curie  $T_C$  możliwe są w omawianym wyżej modelu RKKY (Równanie (4.2)) [42] i modelu Dietla [112].

Ważnym problemem eksperymentalnym były silnie magnetyczne wytrącenia, które czasami były obserwowane w kryształach  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Temperatury Curie tych dodatkowych faz ferromagnetycznych przekraczały 200 K. Często pozwalało to na wyodrębnienie wkładu ferromagnetycznego (pochodzącego od tych wytrąceń) od namagnesowania półprzewodnika półmagnetycznego. Jeśli założyć, że próbka jak mieszaninę dwóch, rozdzielonych faz magnetycznych wtedy namagnesowanie jednej fazy nie zależy od namagnesowania drugiej.

Na rysunku Rys. 4.2 pokazano schematycznie procedurę takiego rozdzielania wkładu do namagnesowania pochodzącego od paramagnetycznej próbki od wkładu ferromagnetycznych wytrąceń. W temperaturach powyżej 50 K można przyjąć, że sygnał paramagnetyczny jest liniowy z polem. Jeśli namagnesowanie wytrąceń osiąga nasycenie w niewielkich polach – a tak jest najczęściej – to dopasowując prostą do krzywej pomiarowej **P+F** dla pól wysokich (w obszarze gdzie namagnesowanie pochodzące od wytrąceń ulega nasyceniu) można wydzielić liniowy wkład od fazy paramagnetycznej **P**. Po odjęciu tego wkładu **P** od punktów doświad-czalnych **P+F** otrzymuje się wkład ferromagnetyczny **F** w danej temperaturze. Jeżeli założymy,



**Rysunek 4.2:** Schematyczny rysunek ukazujący procedurę "odejmowania" wkładu ferromagnetycznego pochodzącego od wytrąceń od sygnału paramagnetycznego (dla temperatur większych niż 5 0 K).

że jesteśmy w wystarczająco niskich temperaturach, aby kształt krzywej namagnesowania nie zmieniał się istotnie przy dalszym obniżaniu temperatury, to wkład ferromagnetyczny  $\mathbf{F}$  możemy wykorzystać do wyznaczenia sygnału  $\mathbf{P}$  w niższych temperaturach (dla których odpowiedź paramagnetyka nie jest już liniowa). Dzięki opisanej powyżej procedurze można było do wyznaczonego w ten sposób wkładu  $\mathbf{P}$  dopasować funkcję Brillouina 4.3 i to pomimo obecności wytrąceń ferromagnetycznych.

#### Antyferromagnetyzm

Oddziaływanie między jonami Mn<sup>2+</sup>, w przypadku braku swobodnych nośników, może prowadzić do powstania fazy antyferromagnetycznej (lub szkła spinowego). Tego typu własności mają półprzewodniki półmagnetyczne II-VI z manganem – dla dużych koncentracji domieszki [128, 129]. Za antyferromagnetyczne oddziaływanie między jonami manganu odpowiedzialna jest nadwymiana (ang. *superexchange*) – porządkowanie kationów magnetycznych za pośrednictwem tworzących wiązanie chemiczne elektronów sąsiadującego z nimi anionu [130]. Obecność antyferromagnetycznego oddziaływania można zaobserwować w zachowaniu podatności magnetycznej w wysokich temperaturach – wyższych od temperatury Néela ( $T > T_N$ ). Podatność magnetyczna takiego układu wyraża się wzorem  $\chi = 2C/(T + \theta)$ . W przybliżeniu MFA  $\theta = T_N$ .

Czasami w opisie zależności namagnesowania od pola magnetycznego oddziaływanie ferro- i antyferro-magnetyczne uwzględnia się fenomenologicznie, zastępując temperaturę T w funkcji Brillouina (4.4) przez *temperaturę efektywną*  $T_{\text{eff}} = T + T_0$ .  $T_0$  opisuje w pewien sposób możliwość występowania par oraz klastrów jonów magnetycznych oddziałujących ferro- lub antyferro-magnetycznie [131]. Podejście takie, wraz z jego dyskusją, zostanie zaprezentowane w dalszej części rozdziału dla Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N (Rozdz. 4.6).

#### Diamagnetyzm

W realnych kryształach półprzewodników półmagnetycznych, oprócz podatności samych jonów magnetycznych, jest jeszcze diamagnetyczny wkład do namagnesowania pochodzący od elektronów znajdujących się na zapełnionych powłokach (których L = 0 i S = 0). Diamagnetyzm ten jest skutkiem dążenia ładunków elektrycznych do ekranowania wnętrza ciała przed wpływem zewnętrznego pola magnetycznego. Indukowane momenty magnetyczne ustawiają się przeciwnie do przyłożonego pola – dlatego wkład do namagnesowania jest ujemny. Podatność diamagnetyczna w zasadzie nie zależy ani od temperatury ani od zewnętrznego pola magnetycznego. Namagnesowanie diamagnetyka zmienia się liniowo z polem magnetycznym.

Dla większości próbek diamagnetyczny wkład do namagnesowania, pochodzący od sieci krystalicznej niedomieszkowanego intencjonalnie półprzewodnika, był brany z tablic [32]. Zdarzało się jednak, że należało ten wkład wyznaczyć eksperymentalnie. Na przykład dla warstw  $In_{1-x}Mn_xAs$  pewną trudność sprawiała "wielowarstwowość" próbek – oprócz warstwy  $In_{1-x}Mn_xAs$  próbka zawierała bufor LT-InAs, LT-GaAs i najczęściej była hodowana na podłożu GaAs. W takim układzie skorzystanie z tablicowej wartości podatności diamagnetycznej było praktycznie niemożliwe (nie zawsze znana była dokładna wartość grubości warstw buforowych<sup>4</sup>). W dodatku niektóre warstwy hodowano na półizolacyjnym podłożu zawierającym chrom. Diamagnetyczny wkład do namagnesowania można było jednak wyznaczyć eksperymentalnie.

W przypadku próbek paramagnetycznych wykreślenie podatności w funkcji odwrotności temperatury i ekstrapolacja uzyskanej prostej do 1/T = 0 (czyli  $T \to \infty$ ) dawała eksperymentalną wartość wkładu diamagnetycznego.



**Rysunek 4.3:** Schematyczny rysunek ukazujący procedurę uwzgędniania wkładu diamagnetycznego w pomiarze w funkcji pola magnetycznego.

Również w pomiarach próbek ferromagnetycznych możliwe jest uwzględnienia wkładu diamagnetycznego – jeśli nie można skorzystać z danych tablicowych. Wymaga to jednak

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Czasami znany był jedynie czas wzrostu tych warstw.

większej ostrożności. Na rysunku Rys. 4.3 pokazano schematycznie w jaki sposób wkład diamagnetyczny do namagnesowania brany był pod uwagę w pomiarach kryształów ferromagnetycznych. W pomiarze namagnesowania w funkcji pola magnetycznego, dla pól magnetycznych, w których namagnesowanie ferromagnetyka się nasyca, zmiana namagnesowania próbki **D+F** pochodzi od liniowego wkładu diamagnetycznego **D**. Nachylenie prostej dopasowanej do wyników eksperymentalnych dla wysokich pól magnetycznych daje wartość podatności diamagnetycznej.

Procedura opisana powyżej wymaga założenia, że dysponujemy na tyle silnym polem magnetycznym, że namagnesowanie **F** ferromagnetycznej warstwy nasyca się. Do tak uzyskanych danych należy jednak podchodzić z dużą ostrożnością, gdyż okazuje się, że dla niektórych warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  nawet w wysokich polach namagnesowanie nie ulega nasyceniu [45, 41, 43]. O własnościach magnetycznych tych warstw decydują warunki technologiczne podczas wzrostu.

#### 4.2.2 Układ eksperymentalny.

Pomiary statycznego namagnesowania w funkcji temperatury M(T) oraz pola magnetycznego M(B) zostały wykonane w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego przy użyciu magnetometru typu SQUID (*nadprzewodzącego interferometru kwantowego* ang. *superconducting quantum interference device*) SCU 500 firmy *Cryogenic Consultants Ltd.* z pojedynczym złączem Josephsona. Dolna granica czułości przyrządu wynosiła  $2 \times 10^{-7}$  emu (poziom szumów), górna granica mierzalnej wartości namagnesowania, to  $1 \times 10^{-2}$  emu (nasycenie SQUIDa). W dostępnym przyrządzie temperaturę można było regulować w zakresie od 2.0 do 300.0 K (z dokładnością do 0.2 K, a poniżej 4.0K z dokładnością do 0.01 K), a pole magnetyczne od 0 do 6.0 (z dokładnością do 0.001T) T.<sup>5</sup>

W przypadku badań kryształów objętościowych i warstw epitaksjalnych próbka była wklejana do wnętrza plastikowej rurki. Używany w tym celu klej dawał sygnał diamagnetyczny (około  $7.0 \times 10^{-3}$  emu/g/T). W porównaniu z masą próbki (warstwy i podłoża) masa kleju użytego do zamocowania była minimalna (nie przekraczała 5%). Typowe próbki miały wymiary (długość × szerokość × grubość) około 5 mm × 3 mm × 0.5 mm i najczęściej były umieszczone w magnetometrze tak, że pole magnetyczne było równoległe do powierzchni warstwy (było skierowane wzdłuż kierunku [110] lub [110]). W przypadku badań proszków  $Ga_{1-x}Mn_xN$  materiał był wsypywany do odpowiednio ukształtowanej kwarcowej rurki. Do pomiaru używano na tyle dużej ilości proszku, aby wkład do namagnesowania pochodzący od holdera mógł być zaniedbany (czyli był poniżej kilku procent całego sygnału).<sup>6</sup>

Wszystkie próbki ważone były na wadze analitycznej z dokładnością do 0.05 mg. Typowa masa próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ,  $In_{1-x}Mn_xAs$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$  to kilkadziesiąt miligramów. Długość krawędzi warstw epitaksjalnych była dodatkowo mierzona przy pomocy suwmiarki (z dokładnością do 0.05 mm). Pomiar ten wykonywano w celu wyznaczenia masy samej warstwy ferromagnetycznej – znając jej powierzchnie (pomiar suwmiarką) i grubość (z danych technologicznych 0.5-2  $\mu$ m) oraz szacując gęstość (z prawa Vegarda) można było wyznaczyć masę warstwy. Gęstość  $\rho(x)$  związku  $A_{1-x}^{III}Mn_xB^V$  o stałej sieci  $a(x) = a_0 + a_1x$  (stałą sieci związku  $A_{1}^{III}B^V$  oznaczono przez  $a_0$ ) dana jest wzorem

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>W praktyce cewka nadprzewodząca posiadała pewna niezerową pozostałość magnetyczną rzędu 1-4 mT, w zależności od historii wcześniejszych zmian pola.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Nowszy sposób prowadzenia i opracowania pomiarów, zaproponowany przez M. Zająca i J. Goska, pozwala uwzględnić wkład pochodzący od holdera.

$$\rho(x) = \rho_0 (1 + x \frac{M_{\rm Mn} - M_{\rm A}}{M_{\rm A} + M_{\rm B}}) \cdot (1 + x \frac{a_1}{a_0})^{-3}$$
(4.7)

gdzie M oznacza masę molową odpowiednich atomów. Wartości  $a_0$  i  $a_1$  znane są z pomiarów rentgenowskich [5, 8, 132]. Błąd wyznaczenia wartości masy warstwy epitaksjalnej był wynikiem błędu w oszacowaniu pola powierzchni oraz oszacowania grubości warstwy. W szczególności grubość niektórych warstw była znana z dokładnością do 25% (były to jednak wyjątkowe przypadki – zazwyczaj grubość warstwy była dobrze określona, wszystko zależało od konkretnej próbki).

## **4.3** Własności magnetyczne warstw $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .

Badania magnetyczne warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  stanowiły uzupełnienie badań wykonywanych innymi technikami (takich jak EPR i magnetooptyka). Większość badanych próbek była ferromagnetyczna. Temperatury Curie badanych warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  były rzędu 25 – 60 K. Zbadano wszystkie próbki wymienione w tabeli 2.3.



**Rysunek 4.4:** Namagnesowanie próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.032$  o grubości 2.0  $\mu$ m w polu B=0.200 T skierowanym prostopadle do warstwy. Temperaturę Curie wyznaczono z punktu przegięcia krzywej namagnesowania (36.5 ± 0.5 K) oraz z temperatury pojawienia się spontanicznego namagnesowania (48.7 ± 1.0 K). Dla porównania narysowano krzywe Brillouina (z S = 5/2) w modelu pola średniego, o tych samych  $T_C$ . Uwzględniono wkład diamagnetyczny podłoża.

Przykładowy wynik pomiaru namagnesowania warstwy  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zmierzonej w funkcji temperatury pokazano na Rys. 4.4. Jak wspomniano na wstępie rozdziału, krzywej namagnesowania w funkcji temperatury i pola nie można opisywać modelem pola średniego [112]. W szczególności dla większości próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  kłopotliwe okazało się dokładne wyznaczenie temperatury Curie. Na Rys. 4.4 zaznaczono dwie konwencje – wyznaczenie  $T_C$  z punktu przegięcia krzywej namagnesowania oraz z temperatury pojawienia się spontanicznego namagnesowania. O ile w modelu pola średniego oba podejścia są sobie w zasadzie równoważne<sup>7</sup>, o tyle w przypadku  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  dają one wyraźnie różne wyniki.<sup>8</sup> Biorąc pod uwagę wyniki symulacji numerycznych Dietla [112] wydaje się, że  $T_C$  wyznaczone z temperatury pojawienia się spontanicznego namagnesowania lepiej oddaje charakter ferromagnetyzmu  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .

Namagnesowanie warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zależało od warunków technologicznych wzrostu próbek. Przy tej samej koncentracji manganu, ale dla różnych temperatur podłoża, innego stosunku par galu do par arsenu w komorze MBE, otrzymywano próbki różniące się temperaturami Curie i kształtem namagnesowania. Przykład takiej zależności pokazano na Rys. 4.5.



**Rysunek 4.5:** Namagnesowanie zmierzone w 0 T (w zasadzie w polu resztkowym SQUIDa około 10 G) warstw MBE  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.043$  o grubości 300 nm hodowanych w temperaturze 280 °C. Pole magnetyczne leżało w płaszczyźnie warstwy. T<sub>As</sub> oznacza temperaturę komory arsenu w maszynie MBE. Jako  $T_C$  podano temperaturę, w której pojawia się spontaniczne namagnesowanie. Dla porównania narysowano również krzywą teoretyczną (Brillouina w modelu pola średniego) dla S = 5/2. Uwzględniono wkład diamagnetyczny podłoża.

Jak wynika z rysunku Rys. 4.5 kształt krzywej namagnesowania dla większości próbek odbiega od przewidywanego w modelu pola średniego (obliczonego dla funkcji Brillouina ze spinem S = 5/2 – różnice między różnymi wartościami spinu (S = 5/2 i S = 2) są w tym wypadku nieistotne). W szczególności próbka o największej temperaturze Curie nie daje się tym modelem opisać. W swoim modelu Dietl obliczył kształt krzywych namagnesowania dla Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As i pokazał, że należy spodziewać się odstępstw do modelu pola średniego [112, 121]. Największe takie odstępstwa spodziewane są dla próbek o bardzo niskiej koncentracji swobodnych nośników lub dużej koncentracji x manganu. Niestety nie są znane własności

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>Można to pokazać przeprowadzając odpowiednie symulacje numeryczne.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>W modelu pola średniego można oszacować dla S = 5/2 i x = 0.032 np. wartość pola molekularnego dla próbek Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As (z wyników przedstawionych na Rys. 4.4 dla  $T_C = 36.5$  otrzymano  $\lambda \approx 3.6 \times 10^4$  oraz  $B_E \approx 120$  T) oraz całkę wymiany d-d ( $J_{dd} \approx 1.4$  meV) [97]. Dla porównania, obie wartości są mniejsze niż dla czystego żelaza:  $B_E \approx 1000$  T i  $J_{dd} \approx 11.9$  meV [97]. Jednak należy pamiętać, że sens fizyczny tak wyznaczonych parametrów w przypadku warstw Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As jest dyskusyjny.

transportowe zbadanych próbek, więc trudno jest powiedzieć, czy rzeczywiście badane próbki dałyby się opisać w modelu zaproponowanym przez Dietla. O ile jednak w swojej pracy Dietl sugeruje, że namagnesowanie większości próbek powinno być opisane funkcją Brillouina w przybliżeniu pola średniego, o tyle doświadczenie pokazuje, że takie próbki należą raczej do rzadkości.

Zarówno w modelu pola średniego, jak i w obliczeniach Dietla nie była brana pod uwagę możliwość tworzenia się domen ferromagnetycznych. Obecność domen sprawia, że pomiar w zerowym polu magnetycznym nie daje informacji np. o namagnesowaniu nasycenia (do którego dąży w niskich temperaturach krzywa Brillouina w modelu pola średniego). Na wyznaczenie wartości namagnesowania nasycenia pozwala metoda wykresów Arrotta [133], jednak ze względu na czasochłonność tej procedury nie została ona wykorzystana. Obecność domen magnetycznych może dodatkowo komplikować opis wyników eksperymentalnych



**Rysunek 4.6:** Namagnesowanie warstwy MBE  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.019$  o grubości 1.0  $\mu$ m zmierzone w polu 0.001 T, 0.01 T i 0.1 T. Pole magnetyczne było skierowane wzdłuż warstwy. Uwzględniono wkład diamagnetyczny podłoża.

W przypadku niektórych próbek można było bezpośrednio zaobserwować proces "skokowego" odwracania się domen. Na rysunku Rys. 4.6 przedstawiono wyniki pomiaru namagnesowania próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.019$  w trzech różnych polach magnetycznych. W niskiej temperaturze i niewielkim polu magnetycznym w krysztale może istnieć wiele domen magnetycznych. Dlatego w tych temperaturach próbka nie osiąga namagnesowania nasycenia – utworzone w niej domeny są *zamrożone*. Zwykle, aby zniszczyć strukturę domenową przy-kłada się zewnętrzne pole magnetyczne. Porównując wyniki namagnesowania dla najniższej temperatury (10 K) widać wyraźnie proces odwracania się domen po przyłożeniu coraz silniejszego pola magnetycznego (np. w 10 K w większym polu magnetycznym namagnesowanie rośnie). W przypadku próbki przedstawionej na Rys. 4.6 okazało się, że (przynajmniej niektóre) domeny znikają w wyższej temperaturze, co prowadzi do zwiększenia namagnesowania w pewnym zakresie pól i temperatur. Proces ten można wytłumaczyć *topnieniem* domen – małe domeny, te uporządkowane w zewnętrznym polu w sposób niekorzystny energetycznie, kurczą

się i w próbce pozostaje jedna domena, której namagnesowanie jest najkorzystniejsze. W niewielkim zewnętrznym polu magnetycznym (B = 0.001 T), w wyższej temperaturze, łatwiej jest pokonać barierę energetyczną związaną z odwróceniem domeny. Dlatego żeby odwrócić domenę w wyższej temperaturze potrzebne jest mniejsze pole magnetyczne. W polu nieco większym (B = 0.010 T) temperatura *topnienia* jest niższa.<sup>9</sup> Spośród wszystkich badanych próbek podobny efekt zaobserwowano jeszcze na trzech innych warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .



**Rysunek 4.7:** Namagnesowanie warsty MBE  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.032$  o grubości 2.0  $\mu$ m zmierzone w temperaturze 2.0 K. Pole magnetyczne było skierowane prostopadle do warstwy. W środku rysunku powiększono obszar histerezy. Uwzględniono wkład diamagnetyczny podłoża.

Namagnesowanie w funkcji pola magnetycznego próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  ma kształt typowy dla ferromagnetyka. Przykładowy wynik pomiaru prezentuje Rys. 4.7. Namagnesowanie poniżej temperatury Curie zdaje się nasycać już w polu około 0.5-0.75 T – takie zachowanie wiązane jest z odwracaniem się domen ferromagnetycznych. Niemniej aż do 6.0 T obserwuje się stopniowy, liniowy wzrost namagnesowania. Pomiary poprawiono o diamagnetyzm podłoża GaAs w sposób prezentowany w Rozdz.4.2.1, korzystając z wartości tablicowych podatności GaAs. Aby otrzymać nasycanie się namagnesowania w tej próbce musielibyśmy zaniżyć wartość podatności diamagnetycznej prawie o połowę (46 %), co wydaje się nieuzasadnione. Tym bardziej, że podobne zachowanie próbek  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  w silnych polach magnetycznych było raportowane zarówno w próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [41, 43] jak i  $In_{1-x}Mn_xAs$  [45]. Uważa się, że ten liniowy wkład do namagnesowania związany jest z superparamagnetycznym zachowaniem

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>Można rozważyć również podobny efekt, ale związany z obracaniem się kierunku namagnesowania pojedynczej domeny. Silnie naprężone próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (hodowane na podłożu InAs) mają oś łatwego namagnesowania w kierunku prostopadłym do powierzchni warstwy [134]. Ponieważ kierunek tej osi zależy od naprężenia, efekt odwracania się kierunku namagnesowania może potencjalnie zależeć od temperatury (gdyż naprężenie pomiędzy warstwą epitaksjalną a podłożem, w zależności od własności elastycznych obu materiałów, zmienia się z temperaturą). Jednak w próbce takiej jak pokazana na Rys. 4.6 spodziewamy się, że łatwa oś namagnesowania będzie skierowana w płaszczyźnie próbki. Dlatego też łatwiej jest uzasadnić obecność w próbce wielu domen (namagnesowanych w płaszczyźnie), niż zmianę osi łatwego namagnesowania (z prostopadłej na równoległą).

się niektórych próbek albo antyferromagnetycznym oddziaływaniem pomiędzy bliskimi manganami. W pierwszym przypadku oprócz fazy ferromagnetycznej zakłada się, że w niektórych próbkach obecna jest również inna faza magnetyczna - superparamagnetyk (a więc paramagnetyk złożony z klastrów magnetycznych o ogromnym całkowitym spinie). W drugim natomiast uważa się, że antyferromagnetyczna nadwymiana miedzy jonami Mn w pewnych okolicznościach jest silniejsza niż ferromagnetyczne RKKY i część atomów manganu jest ustawiona antyferromagnetycznie. Silne pole odwraca momenty magnetyczne tych jonów.

Dodatni i liniowy wkład do namagnesowania zależy od warunków, w których próbka była hodowana i generalnie jest większy dla dużych koncentracji x manganu. Do tej pory nie jest jednak dokładnie znana przyczyna fizyczna takiego zachowania.

Wartość namagnesowania w polu B = 6.0 T dla próbki prezentowanej na rysunku Rys. 4.7 wynosi około  $3.60 \pm 0.16$  emu/g. Namagnesowanie nasycenia policzone ze wzoru 4.5, dla spinu S = 5/2 i koncentracji x = 0.032 wynosi  $M_S = 6.14$  emu/g, natomiast dla S = 2(Mn<sup>3+</sup>)  $M_S = 4.91$  emu/g. Widać więc, że o ile podana wartość koncentracji manganu x jest prawdziwa, próbka w polu 6.0 T jest daleka od nasycenia.

Na próbkach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As obserwuje się histerezę namagnesowania (Rys. 4.7). Pole koercji jest niewielkie, rzędu 0.01-0.02 T. Wartość tego pola oraz kształt histerezy zależy od kierunku przyłożonego pola magnetycznego – prostopadle bądź równolegle do kierunku warstwy np. [8, 87, 88]. Łatwa oś namagnesowania w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As hodowanym na GaAs leży w płaszczyźnie warstwy (001), dlatego wspomniane dwa kierunki pola są nierównoważne. Na przykład dla próbki przedstawionej na rysunku 4.7 pole koercji dla konfiguracji równoległej jest około 10 razy mniejsze. Dokładne obliczenia zaproponowane przez Dietla [112] uwzględniające efekt kształtu próbki (efekt demagnetyzacji) wiążą naprężenia w sieci krystalicznej, poprzez oddziaływanie kp, z kierunkiem osi łatwego namagnesowania w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. Warto podkreślić, że w modelu tym założono obecność centrum Mn<sup>2+</sup>, czyli S = 5/2 co jest zgodne z wynikami doświadczalnymi zaprezentowanymi w rozdziale Rozdz. 3.

# 4.4 Własności magnetyczne warstw $In_{1-x}Mn_xAs$ .

W badaniach namagnesowania zmierzono próbki  $In_{1-x}Mn_xAs$  typu *n* i typu *p* (por. Tabela 3.2). Własności magnetyczne tych kryształów zasadniczo nie różnią się między sobą. Część próbek  $In_{1-x}Mn_xAs$  wykazywała obecność wytrąceń  $Mn_xAs_y(In)$ . Z przebadanych próbek żadna nie miała własności ferromagnetycznych powyżej 10 K (poza tymi, które przypisać można było wytrąceniom).

Przykładowe wyniki namagnesowania otrzymane dla próbek paramagnetycznych przedstawione zostały na rysunku Rys. 4.8. Do wyników doświadczalnych dopasowano funkcje Brillouina (w zasadzie prawo Curie). Dopasowanie koncentracji x we wzorze 4.6 ze spinem S = 5/2 pozwoliło oszacować zawartość manganu w obu próbkach. Otrzymane wartości x okazały się zgodne z wartościami technologicznymi, odpowiednio  $x = 0.0011 \pm 0.0005$  (wartość technologiczna  $x_{\text{tech}} = 0.0014$ ) oraz  $x = 0.011 \pm 0.003$  ( $x_{\text{tech}} = 0.014$ ).

Paramagnetyczne zachowanie obserwowane było zarówno w próbkach typu n jak i typu p. W przypadku próbek  $In_{1-x}Mn_xAs$  nie były wykonywane pomiary namagnesowania w temperaturze niższej niż 10 K. Trudno więc powiedzieć, czy któraś z próbek nie stawała się ferromagnetykiem w jeszcze niższej temperaturze. Jednak na żadnej z próbek nie zaobserwowano zależności temperaturowej podatności magnetycznej, która by w wysokich temperaturach spełniała prawo Curie-Wissa  $\chi(T) \sim C/(T-\theta)$ . Z uwagi na niewielką ilość manganu w próbkach



**Rysunek 4.8:** Wyniki namagnesowania zmierzone dla próbek  $n-In_{1-x}Mn_xAs R1251$  (o grubości 1.0  $\mu$ m) i R1126 (2.0  $\mu$ m). Obok punktów pomiarowych narysowano funkcję Brillouina (prawo Curie). Dopasowanie tej funkcji z centrum o spinie S = 5/2, pozwoliło na wyznaczenie koncentracji Mn w warstwie – odpowiednio  $x = 0.0011 \pm 0.0005$  oraz  $x = 0.011 \pm 0.003$ .

stosunek sygnału do szumu był nieduży, co jak widać powiększyło wartość błędów pomiarowych, dyskutowanych w rozdziale 4.2.2. Wydaje się zatem, że wszystkie badane próbki – jeżeli nie miały wytrąceń – były albo paramagnetyczne, albo ich temperatura Curie była poniżej 10 K.

Kilka próbek miało właściwości ferromagnetyczne, wyraźnie widoczne aż do temperatury pokojowej. Przykładowy wynik dla próbki R1141 pokazano na rysunku Rys. 4.9. Niestety tak wysoka temperatura Curie świadczy o występowaniu ferromagnetycznych wytraceń Mn<sub>x</sub>As<sub>v</sub>(In). Obecność takich dodatkowych faz była obserwowana zarówno w próbkach In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As [36, 46, 52, 53, 100] jak i Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As [33-35, 37, 136]. W kryształach III-V o dużej koncentracji manganu, na skutek wzrostu w zbyt wysokiej temperaturze, albo np. na skutek wygrzania, dochodzi do wytrącenia się klastrów ferromagnetycznych Mn<sub>x</sub>As<sub>y</sub>. Z pomiarów namagnesowania wynika, że temperatura Curie tych wytrąceń wydaje się być niższa niż w objętościowym MnAs ( $T_C = 318$  K) (Rys. 4.9 oraz Rys. 4.10). Efekt obniżenia temperatury krytycznej może mieć kilka przyczyn. Po pierwsze może to być inna faza  $Mn_xAs_v$  ( $x \neq 1 \neq y$ ). Po drugie wytrącenia maja niewielkie rozmiary (w literaturze raportowano obecność w podobnych próbkach klastrów  $Mn_xAs_v$  o średnicy mikrometra) zatem  $T_C$  może się zmienić na skutek zmniejszenia rozmiaru układu (magnetyzm powierzchniowy różni się od objętościowego). Po trzecie,  $T_C$  w Mn<sub>x</sub>As<sub>y</sub> zależy od zewnętrznego ciśnienia [135]. Niedopasowanie sieciowe InAs i Mn<sub>x</sub>As<sub>v</sub>, naprężenia powstałe w wyniku tego niedopasowania, mogą spowodować zmianę temperatury Curie. Po czwarte obecność indu w mikrokryształach Mn<sub>x</sub>As<sub>v</sub>(In) także może zmienić  $T_C$ . Co prawda w literaturze nie jest znana zależność  $T_C$  od wzajemnej koncentracji As i In w takim materiale, niemniej dla podobnego związku MnSb<sub>x</sub>As<sub>1-x</sub> w zależności od koncentracji antymonu można uzyskać  $T_C$  w przedziale od ok. 250 K do ponad 500 K [135]. Na podstawie samych badań namagnesowania trudno jest ustalić dokładną przyczynę zmiany



**Rysunek 4.9:** Wyniki namagnesowania zmierzone dla próbki p-In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As R1141 (o grubości 2.0  $\mu$ m i składzie "technologicznym" x = 0.15). Obok punktów pomiarowych narysowano linią przerywaną prawo Curie, oraz linią ciągłą funkcję Brillouina ferromagnetyka w modelu pola średniego (dla spinu 2S = 3.5). Spin 2S = 3.5 odpowiada spinowi efektywnemu przypadającemu na atom manganu w MnAs wyznaczonemu z pomiarów podatności [135].

temperatury przejścia do fazy ferromagnetycznej. Faktem jest jednak to, że niektóre kryształy  $In_{1-x}Mn_xAs$  zawierają wytrącenia dodatkowych faz.

Nie we wszystkich kryształach wkład ferromagnetyczny był tak duży jak w próbce R1141. Na rysunku Rys. 4.10 przedstawiono wyniki pomiaru namagnesowania na podstawie których udało się rozdzielić wkład ferro- i para- magnetyczny. Z dopasowania prawa Curie można było oszacować koncentrację Mn w fazie paramagnetycznej (zakładając, że masa wytrąceń jest dużo mniejsza od masy warstwy) –  $x = 0.032 \pm 0.007$ , czyli o połowę mniej, niż wynikałoby to z danych technologicznych ( $x \approx 0.07$ ). W przypadku tej próbki nie można wykluczyć, że In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As w niskiej temperaturze (T<30 K) staje się ferromagnetykiem, niemniej duży wkład ferromagnetyczny pochodzący od tych samych wytrąceń jak w próbce R1141 nie pozwala tego problemu rozstrzygnąć.

Warto jeszcze zwrócić uwagę na wzajemny wpływ faz para- i ferro- magnetycznych w takim układzie jak w próbce R1152. Z pomiarów EPR (por. Rozdz.3.5.3) wynika, że obecność wytrąceń  $Mn_xAs_y(In)$  wpływa na położenie linii rezonansowej  $Mn^{2+}$ . Takie mikro-wytrącenia działają jak swego rodzaju "wzmacniacz" zewnętrznego pola magnetycznego. Podobny efekt (wzmocnienia) zaobserwowano w pomiarach magnetooptycznych w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zawierającym nanoklastry  $Mn_xAs_y$  [136]. Ten efekt (niestety trudny do oszacowania) sprawia, że pole zewnętrzne nie odpowiada polu, jakie działa na zlokalizowane spiny Mn. Oszacowana na Rys. 4.10 z prawa Curie koncentracja w próbce R1152 może zatem być zawyżona w stosunku do wartości rzeczywistej, gdyż założono, że pole, które jest w krysztale, odpowiada polu zewnętrznemu (0.10 T).

Próbki  $In_{1-x}Mn_xAs$  były badane rentgenowsko – pomiar dyfrakcji promieni X był wykonywany m.in. w celu sprawdzenia jednorodności próbki. Obecność wytrąceń ferromagnetycznych



**Rysunek 4.10:** Wyniki namagnesowania zmierzone dla próbki  $p-\ln_{1-x}Mn_x$ As R1152 (o grubości 2.0  $\mu$ m i składzie "technologicznym" x = 0.07). linia pogrubiona jest sumą dwóch wkładów: paramagnetycznego (skład Mn dla S = 5/2 wynosi  $x = 0.032 \pm 0.007$ ) oraz ferromagnetycznego, wyznaczonego dla tych samych parametrów co na Rys. 4.9.

daje dodatkowe linie w obrazie dyfrakcyjnym (por. wyniki dla  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  na Rys. 2.2). Na przykład próbka R1152 takich dodatkowych linii na dyfraktogramie nie miała, natomiast na próbce R1141 zaobserwowano obecność wytrąceń. Okazuje się, że w przypadku półprzewodników półmagnetycznych, dzięki pomiarom namagnesowania, także możliwa jest obserwacja obecności wytrąceń. W przypadku ferromagnetycznych ziaren czułość pomiarów namagnesowania wydaje się znacznie większa niż dyfrakcja rentgenowska. Podobne wnioski można wyciągnąć z analizy wyników namagnesowania w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb (Rozdz.4.5 poniżej).

# 4.5 Własności magnetyczne kryształów objętościowych $Ga_{1-x}Mn_xSb.$

Pomiary namagnesowania wykonane na kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  pozwoliły nie tylko na wyznaczenie koncentracji manganu, ale również umożliwiły wykrycie obecności ferromagnetycznych wytrąceń  $Mn_xSb_y$ . Informacje o badanych próbkach znajdują się w tabeli 2.4 w Rozdz.2.3. Jak wynika z pomiarów koncentracji Halla wszystkie badane próbki były typu *p*.

Dla próbek z najmniejszą koncentracją manganu obserwuje się paramagnetyczną zależność namagnesowania od temperatury Rys. 4.11. Biorąc pod uwagę dwie możliwe konfiguracje manganu w krysztale – Mn<sup>3+</sup> ze spinem S = 4/2 lub Mn<sup>2+</sup> ze spinem S = 5/2z pomiarów namagnesowania można z wyznaczyć skład manganu. Lepsze dopasowanie do wyników pomiaru namagnesowania w funkcji pola magnetycznego otrzymano dla centrum o spinie S = 5/2.

W przypadku próbek o większej koncentracji manganu można zaobserwować obecność dwóch faz magnetycznych: para- i ferro- magnetycznej (Rys. 4.12). Nawet w temperaturze



**Rysunek 4.11:** Wyniki pomiaru namagnesowania próbki #E8 w funkcji temperatury (pole 3.0 T, po lewej) i w funkcji pola (temperatura 2.0 K, po prawej). Dokładność wyznaczenia składu wynosi  $\Delta x = 0.00001$ .

pokojowej próbki wykazują spontaniczne namagnesowanie. Niezależnie od składu manganu temperatura Curie jest wyższa od 300 K. Takie zachowanie wskazuje na obecność wytrąceń  $Mn_xSb_y$  (np. temperatura krytyczna MnSb wynosi 570°C). Namagnesowanie w temperaturze 2.0 K nie może być opisywane funkcją Brillouina. Nawet w zerowym polu magnetycznym próbki wykazują spontaniczne namagnesowanie. Obserwuje się wąską pętlę histerezy. W temperaturze 2.0 K wynosi ona około 20 G.

Biorąc pod uwagę ferromagnetyczny charakter wytrąceń można było oszacować koncentrację manganu w fazie paramagnetycznej. Przykład takiej procedury prezentuje Rys. 4.12. Jak wynika z pomiarów w funkcji temperatury, w próbce obecne są ferromagnetyczne wytrącenia. Aby odseparować namagnesowanie fazy ferro- i para- magnetycznej wykonano pomiary w funkcji pola magnetycznego w temperaturach 30.0 K i 2.0 K. Założono, że wkład ferromagnetyczny do namagnesowania w temperaturze 30.0 K i 2.0 K ma tę samą zależność od pola magnetycznego. W tym wypadku założenie to jest nieźle spełnione, ponieważ temperatura Curie mierzonych wytrąceń  $Mn_xSb_y$  jest znacznie wyższa (przekracza 300 K). Wykorzystując różną zależność namagnesowania fazy para- i ferro- magnetycznej od pola magnetycznego można było rozdzielić oba wkłady w sposób opisany w Rozdz. 4.2.1 (Rys. 4.2). Wkład ferromagnetyczny do namagnesowania w 30.0 K i 2.0 K powinien nasycać się w stosunkowo niskim polu magnetycznym, podczas gdy wkład paramagnetyczny – opisywany funkcją Brillouina – zależy liniowo do zewnętrznego pola w temperaturze 30.0 K (w badanym zakresie pól) i nasyca się w wysokich polach w 2.0 K.

Z wyników pomiarów namagnesowania w 30.0 K wydzielono zależność liniową i otrzymano wkład ferromagnetyczny (Rys. 4.12). Z nachylenia odejmowanej prostej można oszacować koncentrację jonów magnetycznych w fazie paramagnetycznej. Dokładniejszy wynik – w tym informację na temat spinu centrów magnetycznych – można uzyskać odejmując wkład fer-



**Rysunek 4.12:** Wyniki pomiaru namagnesowania w funkcji temperatury (pole 3.0 T) i w funkcji pola (temperatura 30.0 K i 2.0 K). Dokładność wyznaczenia składu wynosi  $\Delta x = 0.00001$ . Pełne kwadraty oznaczają wyniki pomiarów. Pełne kółka to wkład ferromagnetyczny do namagnesowania wyznaczony w temperaturze 30.0 K, przy zastosowaniu procedury opisanej w Rozdz.4.2.1 (Rys. 4.2) (szczegóły w tekście). Puste kwadraty oznaczają wkład paramagnetyczny. Pełne punkty połączono krzywą łamaną. Do punktów pustych (wkład od paramagnetyka) dopasowano krzywe Brillouina (linie pogrubione). Koncentrację Mn wyznaczono dla fazy paramagnetycznej.

romagnetyczny od wyników namagnesowania otrzymanych w niskich temperaturach, w 2.0 K (Rys. 4.12). Do otrzymanej zależności namagnesowania dopasowano funkcję Brillouina, której parametrami były skład i spin manganu. Najlepsze dopasowanie uzyskano dla S = 5/2.

Próbki o wysokiej koncentracji manganu w tyglu (do wzrostu których użyto więcej niż 2 % manganu) w zasadzie nie mogły być mierzone, gdyż namagnesowanie nawet najmniejszych kawałków (poniżej 0.001 g) nasycało urządzenie (tego typu próbki były przyciągane przez zwykły magnes sztabkowy!).

W tabeli 4.1 zestawiono wyniki wyznaczenia koncentracji manganu w fazie paramagnetycznej oraz otrzymane z wartości namagnesowania w nasyceniu (wzór 4.5 dla S = 5/2). Po-

Nazwa próbki	$x_P$	$x_{ m Tot}$	$x_{\rm XRF}$
# E 16	$0.00024 \pm 0.00005$	$0.0028 \pm 0.0007$	$0.0023 \pm 0.0003$
# E 8	$0.00012 \pm 0.00002$	$0.00012 \pm 0.00003$	$0.0000 \pm 0.0003$
# E 12	$0.00041 \pm 0.00002$	$0.00078 \pm 0.00019$	$0.0014 \pm 0.0003$
# E 13	$0.00024 \pm 0.00002$	$0.00046 \pm 0.00011$	$0.0003 \pm 0.0003$
# E 5	$0.0005 \pm 0.0003 *$	$0.0024 \pm 0.0006$	$0.0025 \pm 0.0003$
# E 14	$0.0006 \pm 0.0002$ *	$0.0007 \pm 0.0002$	-
# E 6	*	$0.0012 {\pm} 0.0003$	$0.0043 \pm 0.0008$

**Tablica 4.1:**  $x_P$  – koncentracja manganu uzyskana z dopasowania funkcji Brillouina w fazie paramagnetycznej,  $x_{\text{Tot}}$  – koncentracja manganu uzyskana z wartości namagnesowania w nasyceniu (wzór 4.5 dla S = 5/2),  $x_{\text{XRF}}$  – koncentracja z pomiarów fluorescencji rentgenowskiej z Tabeli 2.4, \* oznacza, że procedura rozdzielania fazy ferro- i para- magnetycznej opisana powyżej zawodzi (namagnesowanie nie daje się opisać funkcją Brillouina).

równując wartości koncentracji otrzymane z pomiarów fluorescencji rentgenowskiej  $x_{\text{XRF}}$  i namagnesowania ( $x_P$  i  $x_{\text{Tot}}$ ) można zauważyć korelację pomiędzy wartościami  $x_{\text{XRF}}$  i  $x_{\text{Tot}}$ . Jony manganu nie zostały w całości wbudowane w kryształ półprzewodnika GaSb, ale – jak wynika z pomiarów namagnesowania – utworzyły również ferromagnetyczne wytrącenia  $\text{Mn}_x \text{Sb}_y$ . W fazie paramagnetycznej  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x$ Sb koncentracja manganu we wszystkich próbkach nie przekracza x < 0.001. Oznacza to, że wbrew doniesieniom literaturowym [17–20] nie można do kryształu GaSb metodą Bridgmana wprowadzić znaczącej, kilkuprocentowej ilości Mn bez wytworzenia dodatkowych faz w postaci ferromagnetycznych wytrąceń. Pod tym względem kryształy objętościowe  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x$ Sb nie różnią się od pozostałych kryształów III-V z Mn. Pomiary namagnesowania w temperaturze 2.0 K pokazały, że centrum manganu wbudowane w fazę paramagnetyczną  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x$ Sb najlepiej opisuje się przy pomocy spinu S = 5/2, co odpowiada centrum  $A^-$ .

Warto również zauważyć, że dzięki pomiarom namagnesowania udało się pokazać obecność wytrąceń ferromagnetycznych w kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  mimo, że pomiary rentgenowskie takiej obecności nie wykazały (Rozdz. 2.3.1). Czułość pomiaru namagnesowania jest więc większa niż standardowy pomiar dyfrakcji rentgenowskiej. Być może jest to przyczyna dla której w próbkach  $In_{1-x}Mn_xAs$  również nie zaobserwowano obecności wytrąceń metodami rentgenowskimi. Pomiary namagnesowania mogą być zatem źródłem istotnych informacji dla technologii wzrostu.

# 4.6 Własności magnetyczne proszków Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N.

Zbadano dwa typy próbek – monokryształy  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wyhodowane na Politechnice Warszawskiej (ziarna wielkości do 1 mm<sup>2</sup>) oraz proszek  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wyhodowany metodą AM-MONO na Uniwersytecie Warszawskim. Własności obu materiałów (pomimo różnic w metodach wzrostu kryształów) są do siebie zbliżone. Badania nad tymi materiałami trwają i w niniejszym rozdziale zostaną zaprezentowane wstępne wyniki, otrzymane przez M. Zająca, J. Goska i autora rozprawy.

Jak wspomniano w rozdziale Rozdz.3.5.4 badania mikro-Ramana prowadzone na próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  sugerują, że są to próbki typu *n* [29]. Dlatego ferromagnetyzm indukowany obecnością swobodnych nośników nie jest w tym materiale spodziewany. I rzeczywiście – jeśli pominąć problem wytrąceń ferromagnetycznych i antyferromagnetycznej nadwymiany



**Rysunek 4.13:** Wyniki pomiaru namagnesowania próbki  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wyhodowanej w Politechnice Warszawskiej. Po lewej namagnesowanie w funkcji temperatury (pole 0.330 T, linią ciągłą zaznaczono namagnesowanie paramagnetyka (prawo Curie)) i w funkcji pola (temperatura 2.0 K, po prawej). Na rysunku po lewej zaznaczono błędy wynikające z czułości magnetometru; po prawej, gdy sygnał jest ponad dziesięć razy większy, błędy te mieszczą się w zaznaczonych punktach. Z uwagi na bardzo małą masę próbek błąd oznaczenia składu sięga 20% (nie zaznaczono go też na wykresach).

d - d – próbki Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N wykazywały generalnie własności paramagnetyczne. Na rysunku Rys. 4.13 zaprezentowano wyniki pomiaru namagnesowania na próbce wyhodowanej w Politechnice Warszawskiej.

Wyniki pomiarów EPR wykonane na próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wykazały, że dominującym centrum manganu jest  $A^-$ , o całkowitym spinie S = 5/2 (Rozdz.3.5.4). Dopasowanie krzywej Brillouina (wzór 4.3 i 4.4) do wyników pomiaru namagnesowania dla spinu S = 5/2 jest znacznie lepsze, jeżeli weźmie się pod uwagę oddziaływanie pomiędzy jonami Mn, przybliżone przez efektywną funkcją Brillouina (Rozdz. 4.2.1):

$$M_S = x_{\rm eff} N_0 g \mu_B S B_S(B, T_{\rm eff}) \tag{4.8}$$

gdzie  $T_{\text{eff}} = T + T_0$ , przy czym różna od zera wartość  $T_0$  wynika z oddziaływań pomiędzy zlokalizowanymi momentami magnetycznymi.

Funkcja taka jest szeroko stosowana do opisu namagnesowania w półprzewodnikach półmagnetycznych II-VI. W przypadku Mn w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N  $T_0 > 0$  co odpowiada antyferromagnetycznemu oddziaływaniu pomiędzy jonami [131]. Takie oddziaływanie "blokuje" część spinów w antyferromagnetycznych parach i klastrach, więc ich odpowiedź na przyłożone pole magnetyczne jest mniej efektywna, niż w przypadku nieoddziałujących jonów. Dlatego też namagnesowanie w takim oddziałującym układzie nasyca się wolniej. Efektywnie oznacza to nieco wyższą od rzeczywistej temperaturę  $T_{\rm eff} > T$  (w przeciwieństwie do oddziaływania ferromagnetycznego w którym  $T_{\rm eff} < T$ , co prowadzi do szybszego nasycenia). Dodatkowo, ponieważ wkład do namagnesowania pochodzący od antyferromagnetycznych klastrów jest niewielki, zmniejsza to obserwowaną liczbę jonów manganu, zatem skład  $x_{\rm eff} < x$ . We wszystkich badanych próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xN T_0 > 0$ . Efektywny skład otrzymany z dopasowania funkcji 4.8 dla próbki pokazanej na Rys. 4.13 wyniósł  $x_{eff} = 0.0031$ . Z uwagi na to, że mierzona próbka była bardzo niewielka i miała bardzo małą masę, błąd określenia składu wynosi około 20%. Mimo to widać, że uzyskano materiał objętościowy, w którym ilość jonów manganu jest znaczna, dużo większa niż na przykład w pracy [76] lub objętościowym GaAs:Mn i Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb.

Na większości próbek obserwowano również wyraźny wkład do namagnesowania o charakterze ferromagnetycznym. Na rysunku Rys. 4.14 pokazano próbkę proszku AMMONO, która ma taki ferromagnetyczny wkład aż do temperatury pokojowej. Jednak własności magnetyczne próbek  $Ga_{1-x}Mn_xN$  nie są wynikiem uporządkowania dalekiego zasięgu – podobnie jak w przypadku kryształów  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  (Rozdz.4.5) i  $In_{1-x}Mn_xAs$  (Rozdz.4.4) własności te można przypisać obecności wytrąceń związków manganu – w tym przypadku  $Mn_xN_y$ . Warto w tym miejscu zauważyć, że wytrącenia np.  $Mn_3N_2$  byłyby antyferromagnetyczne [137]. Dodatkowa faza ferromagnetyczna, obecna w  $Ga_{1-x}Mn_xN$ , nie została jeszcze zidentyfikowana. Jest to podobny problem jak w przypadku  $In_{1-x}Mn_xAs$ , gdzie wytrącenia ferromagnetyczne mają wyraźnie inną temperaturę Curie niż MnAs (Rozdz. 4.4).



**Rysunek 4.14:** Wyniki pomiaru namagnesowania próbki  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wyhodowanej metodą AMMONO na Uniwersytecie Warszawskim. Po lewej namagnesowanie w funkcji temperatury (pole 0.330 T, linią ciągłą zaznaczono namagnesowanie paramagnetyka (prawo Curie)), po prawej w funkcji pola (temperatura 2.0 – 200 K). Na obu rysunkach wyraźnie widać wkład do namagnesowania pochodzący od ferromagnetycznych wytrąceń [138].

Stosując procedurę analogiczną do opisanej w rozdziale Rozdz.4.5 można rozdzielić wkłady ferromagnetyczny i paramagnetyczny (por. Rys. 4.12). Wyniki tej procedury pokazane są na rysunku Rys. 4.15. Po uwzględnieniu wkładu ferromagnetycznego namagnesowanie próbki może być opisane za pomocą efektywnej funkcja Brillouina 4.8.

Typowe koncentracje manganu w kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xN$  (hodowanych obiema metodami) nie przekraczają jednego procenta. Ostatnie doniesienia [139] pokazują jednak, że jest możliwe otrzymanie  $Ga_{1-x}Mn_xN$  o kilkuprocentowej koncentracji manganu (sięgającej  $x_{\text{eff}} < 0.06$ ). Model Dietla [16, 112] (Rozdz.4.1) przewidywał dla tak dużych koncentracji



**Rysunek 4.15:** Wyniki pomiaru namagnesowania w temperaturze 2.0 K próbki  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wyhodowanej metodą AMMONO na Uniwersytecie Warszawskim. Jasne kwadraty oznaczają wyniki pomiaru (poprawione o diamagnetyzm GaN), jasne kółka – wkład ferromagnetyczny wyznaczony w 30.0 K (za pomocą procedury opisanej w Rozdz. 4.5 – por. Rys. 4.12), ciemne kółka – namagnesowanie fazy paramagnetycznej. Błąd eksperymentalny mieści się w narysowanych punktach.

ferromagnetyzm w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N. Należy jednak pamiętać, że bardzo ważnym założeniem była duża koncentracja dziur, sięgająca  $p = 3.5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. To założenie w obecnie dostępnych kryształach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N nie jest niestety spełnione. Z badań namagnesowania [139] wynika, że wraz ze wzrostem koncentracji manganu rośnie też  $T_0$ , a więc antyferromagnetyczne oddziaływanie d - d.

Wydaje się, że pomiary namagnesowania  $Ga_{1-x}Mn_xN$  dają się opisać za pomocą centrum zjonizowanego akceptora. Dotyczy to próbek, w których poziom Fermiego jest dostatecznie wysoko – ponad poziomem Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> (por. dyskusję w Rozdz.3.5.4).

## 4.7 Podsumowanie

Przeprowadzono pomiary namagnesowania na warstwach MBE  $Ga_{1-x}Mn_xAsi In_{1-x}Mn_xAs$ oraz na kryształach objętościowych  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Jedynie na warstwach epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zaobserwowano zachowanie ferromagnetyczne, które nie było skutkiem obecności wytrąceń obcych faz. Prezentowane we wstępie niniejszego rozdziału próby opisu ferromagnetyzmu w materiałach III-V (podejście RKKY [42, 45], Dietla [112] i inne [114–127]) zakładały obecność centrum  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ).<sup>10</sup> Jeśli pominąć ferromagnetyczne wytrącenia, badane kryształy  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$  miały własności paramagnetyczne, również dające się opisać centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ . Wyniki namagnesowania są więc całkowicie zgodne z prezentowanymi wcześniej w Rozdz. 3 wynikami pomiarów

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup>Jak wspomniano we Wstępie model Akai (podwójnej wymiany) nie dawał ilościowego opisu ferromagnetyzmu i jest sprzeczny z niektórymi wynikami doświadczalnymi (EPR, fotoemisji).

EPR.

Warto zauważyć, że na niektórych kryształach  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$  zaobserwowano obecność wytrąceń ferromagnetycznych pomimo tego, że w pomiarach dyfrakcji rentgenowskiej nie zaobserwowano innych faz. Ogromna czułość magnetometru SQUID pozwala więc na dokładniejszą charakteryzację tych materiałów.

# **Rozdział 5**

# Własności optyczne GaAs:Mn oraz Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As

W rozdziale tym zostaną przedstawione własności magnetooptyczne warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ . Otrzymane wyniki wskazują na to, że oddziaływanie wymienne jonów manganu z pasmem walencyjnym jest antyferromagnetyczne – takie, jakie spodziewane jest dla centrum zjonizowanego akceptora  $Mn^{2+}$  (konfiguracji  $d^5$ ).<sup>1</sup>

## 5.1 Wprowadzenie

Jedną z najbardziej charakterystycznych cech półprzewodników półmagnetycznych jest wzajemne oddziaływanie pomiędzy zdelokalizowanymi elektronami pasmowymi (typu s i p), a zlokalizowanymi na powłoce d elektronami jonu magnetycznego. Oddziaływanie to określa się mianem oddziaływania wymiennego s, p - d. W szczególności prowadzi ono do ogromnego rozszczepienia pasm energetycznych, sięgającego 100 meV, co oznacza, że efektywny g-czynnik w tych materiałach sięga 1000 [1–4]. Oddziaływanie to można zapisać w postaci hamiltonianu Heisenberga-Kondo  $\mathcal{H}_{ex}$  [1]:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = -\sum_{i} J_{s,p-d}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}_{i}) \cdot \sigma(\mathbf{r})$$
(5.1)

gdzie  $J_{s,p-d}$  oznacza całkę wymiany między elektronami zlokalizowanymi na powłoce d o spinie **S** (w położeniu **R**<sub>i</sub>), a elektronami pasmowymi o spinie  $\sigma$  (położonymi w **r**). Sumowanie przebiega po wszystkich jonach manganu. Niestety, taki hamiltonian jest w zasadzie nierozwiązywalny, gdyż wymaga po pierwsze znajomości stanu spinu dla każdego jonu magnetycznego, a po drugie brak w nim symetrii translacyjnej, upraszczającej rachunki. O wiele wygodniejsze jest podejście statystyczne, w którym przyjmuje się, że o makroskopowych właściwościach kryształu decyduje przede wszystkim średni spin jonów magnetycznych. W przybliżeniu *pola molekularnego* (MFA) operator spinu  $\mathbf{S}(\mathbf{R}_i)$  każdego z jonów magnetycznych w zastępowany jest średnią termodynamiczną  $\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}_i) \rangle$  – taką samą we wszystkich miejscach sieci ( $\mathbf{R}_i$ ) w których znajdują się jony magnetyczne:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Zasadnicze wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane jako:

J. Szczytko, W. Mac, A. Twardowski, F. Matsukura, H. Ohno, "Antiferromagnetic p-d exchange in ferromagnetic Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers", Physical Review B 59, 12935-9 (1999).

$$\mathcal{H}_{\mathrm{ex}} \approx -\sum_{i} J_{s,p-d}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i}) \cdot \langle \mathbf{S}(\mathbf{R}_{i}) \rangle \cdot \sigma(\mathbf{r}) \approx -\sum_{i} J_{s,p-d}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{i}) \cdot \langle \mathbf{S}_{\mathbf{z}}(\mathbf{R}_{i}) \rangle \cdot \sigma_{\mathbf{z}}(\mathbf{r}) \quad (5.2)$$

gdzie  $\langle \mathbf{S}_{\mathbf{z}}(\mathbf{R}_i) \rangle$  jest średnią termodynamiczną rzutu operatora spinu jonu magnetycznego na kierunek pola magnetycznego (jeżeli pole zewnętrzne **B** jest czynnikiem porządkującym spiny, przyjmuje się oś z równoległą do linii tego pola ( $\mathbf{B} = B_z$ )),  $\sigma_{\mathbf{z}}(\mathbf{r})$  jest rzutem spinu nośnika na tę samą oś. Nadal jednak istnieje problem z sumowaniem, które odbywa się po wszystkich jonach magnetycznych.

Ponieważ domieszki są rozłożone w sieci krystalicznej półprzewodnika w sposób przypadkowy, a więc nieperiodyczny, do rozwiązywania problemów występujących w półprzewodnikach półmagnetycznych stosuje się najczęściej *przybliżenie kryształu wirtualnego* (ang. *Virtual Crystal Approximation* VCA). W półprzewodnikach i metalach funkcja falowa elektronu jest zdelokalizowana na obszarze wielu komórek elementarnych. Tym samym elektron pasmowy ma możliwość oddziaływania z wieloma zlokalizowanymi centrami magnetycznymi, co efektywnie daje się przybliżyć przez średnią termodynamiczną (dla wszystkich jonów kryształu) momentu magnetycznego zlokalizowanego na każdym z węzłów sieci krystalicznej  $x \langle S_z \rangle$ , gdzie x jest koncentracją jonów magnetycznych w krysztale. Można więc powiedzieć że każdemu węzłowi kationowemu został przypisany ułamek spinu jonu magnetycznego równy ułamkowi molowemu koncentracji momentów magnetycznych  $x \langle S_z \rangle$  w sieci macierzystego półprzewodnika. Przybliżenia MFA wraz z VCA, dzięki symetrii translacyjnej, pozwalają uprościć rachunki. Sumowanie po wszystkich jonach magnetycznych  $\sum_i$  w położeniu  $\mathbf{R}_i$  zastąpione jest przez sumowanie po wszystkich kationach w krysztale. Jeśli przez  $N_0$  oznaczymy ilość kationów, to z równania 5.2 dostaniemy:

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} \approx -N_0 J_{s,p-d} \, x \langle \mathbf{S}_{\mathbf{z}} \rangle \cdot \sigma_{\mathbf{z}} \tag{5.3}$$

Wartości własne tego hamiltonianu obliczone na stanach o spinie  $\sigma_z$  elektronów pasmowych przewodnictwa  $|c_{\sigma}\rangle$  i walencyjnego  $|v_{\sigma}\rangle$  definiują dwa parametry wymiany:  $\alpha$  i  $\beta$ :

$$N_0 \alpha x \langle \mathbf{S}_{\mathbf{z}} \rangle = \langle c_{1/2} | \mathcal{H}_{\text{ex}} | c_{1/2} \rangle - \langle c_{-1/2} | \mathcal{H}_{\text{ex}} | c_{-1/2} \rangle$$
(5.4)

oraz

$$N_0 \beta x \langle \mathbf{S}_{\mathbf{z}} \rangle = \langle v_{3/2} | \mathcal{H}_{\text{ex}} | v_{3/2} \rangle - \langle v_{-3/2} | \mathcal{H}_{\text{ex}} | v_{-3/2} \rangle$$
(5.5)

Wielkości te opisują oddziaływanie wymienne s, p - d w krysztale pomiędzy elektronem z pasma przewodnictwa i z pasma walencyjnego, a jonem magnetycznym. Właśnie te dwa parametry decydują o rozszczepieniu pasm przewodnictwa i walencyjnego w polu magnetycznym.

Oddziaływanie dla pasma przewodnictwa (wymiana s - d) wynika z bezpośredniej, potencjalnej wymiany i powinno być zawsze ferromagnetyczne (FM) [130], co zostało potwierdzone w pomiarach na wszystkich znanych do tej pory półprzewodnikach półmagnetycznych [1–4, 140]. Z drugiej strony, oddziaływanie wymienne p - d jest zdominowane przez wymianę kinetyczną i może być zarówno ferro-, jak i antyferro- magnetyczne (AFM), w zależności od dostępnych kanałów wymiany, czyli możliwych wirtualnych przeskoków pomiędzy elektronem z pasma walencyjnego a orbitalem typu d o symetrii t [140–143]. Dla półprzewodników półmagnetycznych II-VI z Mn, Fe i Co – mających powłokę d zapełnioną pięcioma lub więcej elektronami – możliwy był jedynie kanał AFM. Z kolei w przypadku jonów, których powłoka d jest zapełniona elektronami w mniej niż połowie (Cr, V, Ti, Sc), możliwe jest oddziaływanie typu FM [141–143]. Eksperymenty potwierdziły FM oddziaływanie p - d dla wszystkich półprzewodników półmagnetycznych II-VI z chromem [144, 145], co oznacza, że kanał wymiany FM dominuje nad AFM.

Pomiary magnetooptyczne są narzędziem pozwalającym na bezpośrednie wyznaczenie całek wymiany s, p - d.

#### 5.1.1 Sposób wyznaczania parametrów wymiany. Idea pomiaru.

Jak wspomniano, oddziaływanie wymienne elektronu pasmowego z jonami magnetycznymi kryształu prowadzi do dużych rozszczepień pasm energetycznych i w efekcie do wzmocnienia efektów magnetooptycznych w krysztale. Porównanie pomiarów optycznych z wynikami pomiarów namagnesowania pozwala na wyznaczenie całek wymiany s, p - d.

W krysztale o strukturze blendy cynkowej, pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa rozszczepiają się w punkcie  $\Gamma$  odpowiednio na cztery i dwa podpasma energetyczne (o różnych całkowitych momentach pędu). W półprzewodnikach półmagnetycznych bezpośredni wpływ pola magnetycznego (o natężeniu kilku tesli) na strukturę pasmową jest w zasadzie pomijalny w porównaniu z efektami wymiennymi. Decydujący jest bowiem wpływ zewnętrznego pola na jony magnetyczne (pole magnetyczne porządkuje  $\langle S_z(\mathbf{R}_i) \rangle$ ) i dopiero poprzez oddziaływanie s, p - d pole to oddziałuje na elektrony pasmowe. Z tego względu w dalszej części tego rozdziału zostanie pominięty problem kwantyzacji Landaua i rozszczepienia spinowego poziomów Landaua w półprzewodnikach półmagnetyczych [146].



**Rysunek 5.1:** Struktura energetyczna półprzewodnika półmagnetycznego (o strukturze krystalicznej blendy cynkowej) w centrum strefy Brillouina (w pobliżu punktu  $\Gamma$ ). Po prawej stronie zaznaczono dozwolone przejścia optyczne w polu magnetycznym dla konfiguracji Faradaya. Zaznaczono przejścia optyczne  $\sigma^+$  i  $\sigma^-$ . Pogrubione numery oznaczają względną intensywność przejść.

Struktura energetyczna półprzewodnika półmagnetycznego (o symetrii kubicznej) w centrum strefy Brillouina pokazana jest na rysunku Rys. 5.1. Oddziaływanie wymienne indukuje rozszczepienie pasm energetycznych. W konfiguracji Faradaya energie przejść elektronowych do pasma przewodnictwa z pasma dziur ciężkich  $E_{hh-c}$ , dziur lekkich  $E_{lh-c}$  i dziur rozszczepionych oddziaływaniem spin-orbita  $E_{so-c}$  dla kołowych polaryzacjach światła  $\sigma^+$  i  $\sigma^-$  w pobliżu punktu  $\Gamma$  są następujące [147]:

dla 
$$\sigma^{+} \begin{cases} E_{hh-c,\sigma^{+}} = E_{g} + 3b - 3a \\ E_{lh-c,\sigma^{+}} = E_{g} + b + 3a \\ E_{so-c,\sigma^{+}} = E_{g} - b + 3a \end{cases}$$
 dla  $\sigma^{-} \begin{cases} E_{hh-c,\sigma^{-}} = E_{g} - 3b + 3a \\ E_{lh-c,\sigma^{-}} = E_{g} - b - 3a \\ E_{so-c,\sigma^{-}} = E_{g} + b - 3a \end{cases}$  (5.6)

gdzie

$$a = \frac{1}{6} N_0 \alpha \ x \langle -S \rangle \qquad b = \frac{1}{6} N_0 \beta \ x \langle -S \rangle \tag{5.7}$$

Średnia termodynamiczna spinu jonu magnetycznego  $\langle S \rangle$  jest proporcjonalna do całkowitego namagnesowania próbki (o ile *M* pochodzi wyłącznie od spinu, ale tak jest w przypadku Mn<sup>2+</sup> (*d*<sup>5</sup>), Rozdział 4.2.1):

$$x\langle -S\rangle = \frac{m_{\rm mol}}{g\mu_{\rm B}N_{\rm Av}}M\tag{5.8}$$

gdzie  $m_{\rm mol}$  jest masą molową, g jest czynnikiem Landego dla elektronu,  $\mu_{\rm B}$  magnetonem Bohra zaś  $N_{\rm Av}$  to stała Avogadro. Porównując rozszczepienie wymienne z wynikami pomiarów namagnesowania można uzyskać informacje na temat różnicy całek wymiany  $N_0 \alpha - N_0 \beta$ .

W eksperymencie magnetooptycznym najczęściej mierzy się natężenie światła (odbitego lub przechodzącego przez próbkę), osobno dla każdej polaryzacji kołowej  $I(\sigma^+)$  i  $I(\sigma^-)$  w funkcji energii fali świetlnej. Dla kryształów, w których widać struktury ekscytonowe można bezpośrednio wyznaczyć różnicę ( $N_0\alpha - N_0\beta$ ) z rozszczepienia<sup>2</sup> linii ekscytonowych ciężkoi lekko- dziurowych  $E_{hh-c}$  oraz  $E_{lh-c}$ . Przy braku struktur ekscytonowych i dużych rozszczepieniach w polu magnetycznym różnicę całek wymiany można wyznaczyć z rozszczepienia krawędzi absorpcji. Dla bardzo małych rozszczepień lub słabych sygnałów stosuje się technikę pomiaru magnetycznego dichroizmu kołowego (ang. Magnetic Circular Dichroism MCD). W takim eksperymencie mierzy się sumę i różnicę natężenia światła obu polaryzacji kołowych. W szczególności znak różnicy  $I(\sigma^+) - I(\sigma^-)$  daje bezpośrednią informację na temat charakteru całki wymiany p - d – FM (dodatnie MCD) lub AFM (ujemne MCD).

Na rysunku Rys. 5.2 zaprezentowano przykładowe wyniki pomiaru MCD zmierzonego na różnych materiałach. Jednoczesny pomiar sumy natężenia światła  $I(\sigma^{-}) + I(\sigma^{+})$  pozwala na wyznaczenie widma w każdej z polaryzacji z osobna.

# 5.2 Całki wymiany s, p - d w półprzewodnikach III-V z Mn.

Z powodu złożonej natury centrum Mn w półprzewodnikach półmagnetycznych III-V oddziaływanie wymienne s, p - d w tych materiałach może być bardziej skomplikowane niż w półprzewodnikach II-VI. Przedstawione w Rozdziale 3 centra manganu w różny sposób mogą uczestniczyć w tej wymianie.

Wymiana s - d jest wynikiem oddziaływania elektronów zlokalizowanych na powłoce d manganu, oraz elektronów pasma przewodnictwa, których funkcje falowe zbudowane są głównie z funkcji typu s kationu – a więc także manganu. Jest to zatem jednocentrowa wymiana potencjalna, która powinna być FM niezależnie od natury centrum Mn [130]. Wartość całki

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Różnicy energii przejścia w polaryzacji kołowej  $\sigma^+$  i  $\sigma^-$ .


**Rysunek 5.2:** Wyniki pomiaru MCD na kryształach II-VI ZnSe:Mn i ZnTe:Cr oraz GaAs:Mn. Dla wymiany AFM sygnał MCD jest ujemny, dla FM dodatni. Wyniki dla kryształów objętościowych GaAs:Mn zostaną szczegółowo omówione w dalszej części rozdziału [28].

wymiany *s* - *d*, oznaczana przez  $N_0\alpha$ , prawdopodobnie nie odbiega od wartości +0.2 eV, typowej dla półprzewodników półmagnetycznych II-VI [130]. W przypadku wymiany *p* - *d* sytuacja jest inna. Centrum  $A^-$ , czyli Mn<sup>2+</sup>, pozwala jedynie na wymianę AFM podobnie jak w przypadku półprzewodników II-VI z Mn. Z drugiej strony centra neutralnego akceptora  $A^0$ , zarówno Mn<sup>3+</sup> jak i  $d^5 + h$  pozwalają na wymianę AFM lub FM. W przypadku centrum Mn<sup>3+</sup>, to jest ono analogiem jonu Cr<sup>2+</sup> o konfiguracji  $d^4$  w półprzewodnikach II-VI. Dla tego centrum zaobserwowano ferromagnetyczną całkę wymiany [144, 145]. Dla centrum  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) ferromagnetyczna całka wymiany możliwa jest dzięki spolaryzowanej spinowo dziurze związanej na akceptorze, która umożliwia wirtualne doskoki na centrum elektronom pasmowym o spinie do góry [28, 82].

W przypadku GaAs, aby zapewnić zgodność między wynikami dotychczasowych badań (EPR, Rozdz. 3.5.2 i namagnesowania, Rozdz. 4.3) oraz pomiarów magnetooptycznych (prezentowanych w dalszej części), należy wziąć pod uwagę obecność centrów  $A^-$  oraz  $A^0$   $(d^5+h)$ . Centra  $A^0$  (Mn<sup>3+</sup>) nie były w tym materiale obserwowane w żadnym eksperymencie.

# 5.3 Wyniki pomiarów całek wymiany s, p - d na kryształach objętościowych GaAs:Mn i warstwach $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .

Rozdział ten, w części dotyczącej pomiarów na kryształach objętościowych GaAs:Mn, stanowi przypomnienie wyników prezentowanych w pracy magisterskiej autora rozprawy [28, 82].

Wymiana s, p - d w kryształach objętościowych GaAs:Mn była mierzona za pomocą MCD dla przejść międzypasmowych [28]. W GaAs:Mn zaobserwowano w odbiciu rozszczepienie

ekscytonowe, przy czym przejście obserwowane w polaryzacji  $\sigma^-$  miało niższą energię, niż obserwowane w polaryzacji  $\sigma^+$  (por. Rys. 5.2). Obserwowany znak rozszczepienia jest więc przeciwny do znaku w półprzewodnikach półmagnetycznych II-VI z Mn [146] (Rys. 5.2). Pomiar EPR na tych samych próbkach wykazał obecność centrów typu  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) i  $A^-$  ( $d^5$ ) (Rys. 3.7). Dodatni znak sygnału MCD sugeruje więc, że dominującą rolę w tej wymianie odgrywa kanał wymiany FM, poprzez dziurę zlokalizowaną na centrum manganu.



**Rysunek 5.3:** Porównanie energii rozszczepienia struktur ekscytonowych obserwowanych w polaryzacji  $\sigma^-$  i  $\sigma^+$  z namagnesowaniem trzech próbek objętościowego GaAs:Mn o różnej koncentracji Mn (każdą z próbek oznaczono innym rodzajem punktów). Różnica całek wymiany  $N_0\alpha - N_0\beta$  otrzymana z dopasowanej prostej wynosi  $-2.3 \pm 0.7$  eV [28].

Z porównania wyników pomiaru rozszczepienia struktur ekscytonowych obserwowanych w polaryzacji  $\sigma^-$  i  $\sigma^+$  z wynikami pomiaru namagnesowania (zakładając, że formuły 5.6 właściwie opisują eksperyment) można wyznaczyć różnicę całek wymiany  $N_0\alpha - N_0\beta = -2.3 \pm 0.7$  eV [28]. Przyjmując, że  $N_0\alpha \approx +0, 2$  eV, całka wymiany  $p - d N_0\beta = -2.5 \pm 0.8$  eV [28].

Z drugiej strony pomiary MCD na warstwach epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  [148] oraz supersieciach [86, 149] sugerują antyferromagnetyczną całkę wymiany, zarówno w  $E_0$  (punkcie  $\Gamma$  sterfy Brillouina), jaki i  $E_1$  (punkcie  $\Lambda$ ), czyli sytuację podobną do obserwowanej np. w  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . Wynik ten był interpretowany jako typowe zachowanie dla centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ . Ponieważ w warstwach epitaksjalnych nie są obecne centra  $A^0$  (Rozdz. 3.5.2), nie jest możliwa ścieżka FM wymiany p - d. Istnieją jednak próbki dla których znak widma MCD jest przeciwny i świadczy właśnie o FM wymianie p - d.<sup>3</sup> Warto jednak podkreślić, że interpretacja danych MCD może być z różnych powodów bardzo kłopotliwa i wyciąganie wniosków na jej podstawie może prowadzić do błędnych konkluzji. Problem ten szczegółowo zostanie omówiony w dalszej części pracy (Rozdział 6.3.2).

Informacja na temat całki wymiany p - d w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As może być również uzyskana na podstawie innych eksperymentów. Pomiary transportowe (przede wszystkim magnetooporu)

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Informacja od prof. K.Ando.

wskazują na wartość bezwzględną  $|N_0\beta| = 3.3 \text{ eV}$  [42]. Analiza danych namagnesowania (temperetury Curie) pozwalają na oszacowanie wartości bezwzględnej  $|N_0\beta|$  pomiędzy 1.0 – 1.25 eV [150]. Badania fotoemisji w próbce Ga<sub>0.926</sub>Mn<sub>0.074</sub>As sugerują obecność centrum  $A^-$  oraz całkę AFM  $N_0\beta = -1.2 \text{ eV}$  [81].

Równolegle z badaniami eksperymentalnymi prowadzone są prace teoretyczne mające na celu wyznaczenie całki wymiany p - d w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. Ostatnie wyniki, otrzymane z analizy danych doświadczalnych dotyczących głównie centrum  $A^0$  ( $d^5 + h$ ) wskazują na to, że całka wymiany p - d jest antyferromagnetyczna i jej wartość wynosi  $N_0\beta \approx -0.9$  eV [151].

#### 5.4 Metoda eksperymentalna

Pomiary magneto-transmisji w konfiguracji Faradaya wykonywane były w *Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego*. Do badań wykorzystano dwa układy. W pierwszym próbki umieszczane były wewnątrz kriostatu helowego *Spectromag III* firmy Oxford Instruments z cewką nadprzewodzącą (pola do 5.0 T). Pomiar prowadzono na monochromatorze GDM-1000 firmy Carl Zeiss Jena. Przed wejściem do monochromatora światło przechodziło przez modulator elastooptyczny pełniący rolę ćwierćfalówki, a następnie przez polaryzator krystaliczny (ustawiony pod kątem 45° do osi modulatora). Modulator pracował z częstością ok. 40 kHz. Detektorem światła był fotopowielacz C659 firmy Hamamatsu, z którego napięcie, wzmacniane we wzmacniaczu SR445 fimry Stanford Research Systems, zbierane było przez dwukanałowy licznik fotonów SR400 tej samej firmy. Taka konfiguracja powalała na jednoczesny pomiar polaryzacji kołowej  $\sigma^-$  i  $\sigma^+$ .

W drugim układzie wykorzystano kriostat helowy *Spectromag 4000* firmy Oxford Instruments z cewką nadprzewodzącą (pola od -6.0 T do 6.0 T). Wykorzystano dwa detektory. Pierwszym był monochromator siatkowy Oriel (Model 77200) z kamerą CCD Intaspec IV tej samej firmy. Drugim karta CCD (z wbudowanym monochromatorem siatkowym) firmy Ocean Optics S-2000. Światło przechodziło przez pryzmaty Frenela i odpowiednio ustawiony liniowy polaryzator krystaliczny. Aby zmienić polaryzację światła z  $\sigma^-$  na  $\sigma^+$  można było przekręcić polaryzator liniowy lub zmienić znak pola magnetycznego. W szczególności ta ostatnia metoda dawała najlepsze rezultaty, gdyż dzięki niej droga optyczna była zawsze jednakowa (lub raczej miejsca na polaryzatorze i soczewkach, przez które przechodziła wiązka światła nie zmieniały się).

W obu eksperymentach próbka była umieszczona w kriostacie pozwalającym na zmianę temperatury od 1.6 K (pompowany hel) do temperatury pokojowej. Badanie w temperaturze poniżej 2.17 K były wykonywane w nadciekłym helu, którego ciśnienie kontrolowane było przez pomiar ciśnienia par. Kriostat *Spectromag 4000* pozwalał dodatkowo na pomiar do 2.0 K bez potrzeby zalewania próbki helem. Niezależnie od wykorzystywanego układu próbka była oświetlana za pomocą oświetlacza halogenowego. Światło skupione było na próbce w plamkę o rozmiarach około 4 mm<sup>2</sup> (*Spectromag III*) lub 0.5 mm<sup>2</sup> (*Spectromag 4000*). Po przejściu przez próbkę światło zbierane było przez układ soczewek i kierowane było do monochromatora lub kamery CCD (zależnie od układu). Oba eksperymenty były sterowane za pomocą komputera.

Polaryzację kołową  $\sigma^-$  lub  $\sigma^+$  określono przez równoczesne zbadanie próbki  $Cd_{1-x}Mn_x$ Te x = 0.01, dla której znany był kierunek rozszczepienia. Dzięki temu rozwiązaniu wykluczono możliwość pomyłki w oznaczeniu polaryzacji światła.

Niezależnie od wykorzystywanego układu eksperymentalnego uzyskano podobne wyniki. Ostatecznie najwygodniejszą metodą okazał się jednoczesny pomiar  $\sigma^-$  lub  $\sigma^+$  przy użyciu

licznika fotonów.

#### 5.5 Pomiary krawędzi absorpcji w cienkich warstwach epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As

Wykonano pomiar transmisji na cienkich warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  w konfiguracji Faradaya. Próbki wyhodowano na *Uniwersytecie Tohoku* w Sendai, Japonia. Szczegółowe informacje na temat warunków wzrostu można znaleźć w pracach [86, 91, 42, 152]. Do pomiaru wykorzystano dwie próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  o koncentracjach x = 0.042 i x = 0.032 wyznaczonych z pomiarów rentgenowskich stałej sieci (Tabela 5.1). Próbki wykorzystane w pomiarze miały budowę zbliżoną do przedstawionej na Rys. 2.1 z tym, że zamiast warstwy bufora LT-GaAs (pod 2.0  $\mu$ m warstwą  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ) wyhodowano 200 nm warstwę  $Al_{1-x}Ga_xAs$ , służącą do zatrzymania selektywnego trawienia podłoża GaAs. Obie próbki były typu p, z koncentracja dziur w niskiej temperaturze około  $10^{19}-10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Dokładne wyznaczenie koncentracji nośników w próbkach nie było możliwe z uwagi na anomalny efekt Halla obecny w ferromagnetycznych próbkach. Próbka była przyklejona do szkiełka klejem epoksydowym, a podłoże z GaAs było, jak już wspomniano, strawione do  $Al_{1-x}Ga_xAs$  selektywnym trawicielem.

Próbka	Warstwa	Grubość	$T_{\rm S}$	koncentracja $x$
#1-401	Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As	$2.0 \ \mu \mathrm{m}$	250 °C	0.043
$\mathbf{T}_C = 28 \pm 2 \ \mathbf{K}$	$Al_{1-x}Ga_xAs$	$0.2~\mu{ m m}$	670 °C	0.83
	GaAs (buf.)	$0.1 \mu \mathrm{m}$	670 °C	
	GaAs (SI)			
#1-563	Ga <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> As	$2.0 \ \mu \mathrm{m}$	250 °C	0.032
$\mathbf{T}_C = 36 \pm 2 \ \mathbf{K}$	$Al_{1-x}Ga_xAs$	$0.2~\mu{ m m}$	670 °C	0.83
	GaAs (SI)			

**Tablica 5.1:** Próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  wykorzystane do pomiaru magneto-transmisji.  $T_C$  temperatura Curie,  $T_S$  temperatura substratu.

#### 5.5.1 Wyniki pomiarów

Transmisję światła zmierzono w zakresie energii 1.4 - 2.0 eV, w temperaturze 2.0 K< T < 60.0 K i polu magnetycznym do 6.0 T. Typowy wynik absorpcji (wyznaczonej jako ujemny logarytm z transmisji) przedstawiony jest na rysunku 5.4. W widmie nie widać żadnej struktury ekscytonowej. Zamiast tego obserwuje się szeroką krawędź absorpcji, sięgającą energii 1.9 eV, powyżej której transmisja jest zbyt słaba do zmierzenia. Maksymalny współczynnik absorpcji oszacowany dla tych warstw sięga  $10^4$  cm<sup>-1</sup>. Biorąc pod uwagę szerokość krawędzi absorpcji można przypuszczać, że struktur ekscytonowych nie udałoby się zaobserwować nawet w cieńszych próbkach. Poniżej 1.5 eV widać słabe struktury, które są wynikiem interferencji na próbce.<sup>4</sup> Pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego krawędź absorpcji ulega rozszczepieniu na około 100 meV. Tak silne rozszczepienie jest charakterystyczne dla oddziaływania

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>Dodatkowy pomiar na spektrometrze *Cary 5* w temperaturze pokojowej, w zakresie 0.4 - 3.0 eV potwierdził interferencyjny charakter tych struktur – w większym zakresie energii światła widać więcej oscylacji.

wymiennego s, p - d [1–4, 140, 146]. Krawędź absorpcji w polaryzacji  $\sigma^-$  jest przesunięta w niższe energie niż w polaryzacji  $\sigma^+$ , czyli przeciwnie niż to ma miejsce w półprzewodnikach II-VI z Mn (por. Rys. 5.2). Kierunek rozszczepienia jest taki sam jak dla kryształu objętościowego GaAs:Mn [28]. Jest to więc wynik przeciwny do rezultatów otrzymanych w niektórych pomiarach MCD [86, 148].



**Rysunek 5.4:** Krawędź absorpcji  $Ga_{1-x}Mn_xAs x = 0.032$  (po lewej) i x = 0.042 (po prawej) w temperaturze T = 2 K i polu magnetycznym B = 5 T zmierzone w polaryzacjach kołowych  $\sigma^-$  (lina gruba) i  $\sigma^+$  (linia cienka). Podwójne strzałki pokazują miejsce pomiaru rozszczepienia krawędzi absorpcji. Maksymalny współczynnik absorpcji sięga  $10^4$  cm<sup>-1</sup>.

Ponieważ krawędź absorpcji na Rys. 5.4 powyżej 1.5 eV narasta stosunkowo wolno, trudno jest powiedzieć w którym miejscu dokładnie ona się zaczyna. Energia rozszczepienia  $\Delta E$  była mierzona jako względne przesunięcie krawędzi widocznych w polaryzacjach kołowych  $\sigma^-$  i  $\sigma^+$  wyznaczone dla dużego współczynnika absorpcji (na Rys. 5.4 miejsce to oznaczono strzałkami). Wybrano duże współczynniki absorpcji po to, by móc zaniedbać wpływ ewentualnych interferencji lub przejść podkrawędziowych. Warto podkreślić, że wybranie innych możliwych poziomów absorpcji, na których dokonywano pomiaru rozszczepienia, zmieniało wartość  $\Delta E$  o nie więcej niż 15% (tę wartość przyjęto jako błąd pomiaru  $\Delta E$ ).

Wyznaczone w ten sposób rozszczepienie krawędzi absorpcji dla jednej z próbek zostało przedstawione na Rys. 5.5 w funkcji pola magnetycznego w T = 2.0 K (po lewej) i w funkcji temperatury w B = 0.2 T (po prawej). Wyniki porównano ze zmierzonym namagnesowaniem (zaznaczonym na obu rysunkach 5.5 linią ciągłą). Jak widać rozszczepienie podąża za namagnesowaniem. Takie zachowanie świadczy o rozszczepieniu pasm proporcjonalnym do średniego namagnesowania i jest charakterystyczne dla półprzewodników półmagnetycznych (por. Rozdz. 5.1). Szybkie nasycenie się rozszczepienia  $\Delta E$  wynika z ferromagnetycznego oddziaływania jonów manganu. Zwiększenie temperatury zmniejsza namagnesowanie, a co za tym idzie również i rozszczepienie krawędzi absorpcji (Rys. 5.5). Ostatecznie rozszczepienie  $\Delta E$  jest proporcjonalne do namagnesowania, co pokazuje Rys. 5.6.



**Rysunek 5.5:** Rozszczepienie krawędzi absorpcji w próbce  $Ga_{1-x}Mn_xAs \#1-563 x = 0.032$  w funkcji pola magnetycznego w T = 2.0 K (po lewej) i w funkcji temperatury w B = 0.20 T (po prawej). Linią ciągłą narysowano namagnesowanie warstw poprawione o wkład diamagnetyczny (prezentowane w Rozdz. 4.3 na Rys. 4.4 i 4.7). Na osiach po lewej stronie rysunków zaznaczono  $\Delta E$  w (cm<sup>-1</sup>), po prawej namagnesowanie w (emu/g).



**Rysunek 5.6:** Rozszczepienie krawędzi absorpcji w próbce  $Ga_{1-x}Mn_xAs \#1-563 x = 0.032$  (po lewej) i #1-401 x = 0.042 (po prawej) w funkcji namagnesowania. Linie ciągłe dopasowane do wyników pomiaru dają wartości  $N_0\alpha - N_0\beta = -2.2$  eV i -1.7 eV. Punkty puste otrzymano z pomiarów w T = 2.0 K (por. Rys. 5.5 z lewej) natomiast pełne dla T > 5 K (por. Rys. 5.5 po prawej).

Ze wzoru 5.8 w Rozdz. 5.1 można wyliczyć parametry wymiany  $N_0\alpha - N_0\beta$ : otrzymano –2.1 eV (dla próbki #563) oraz –1.7 eV (dla #401). W tym miejscu warto zwrócić uwagę na różnicę w wartości tak wyznaczonych parametrów wymiany. W przypadku próbek objętościowych GaAs:Mn (Rozdz. 5.3), półprzewodników półmagnetycznych II-VI (o ile zaniedba się problem fluktuacji potencjałów od domieszek dla niskich koncentracji jonów magnetycznych [153]) parametr wymiany  $N_0\alpha - N_0\beta$  nie zależy od próbki – jest własnością półprzewodnika (por. Rys. 5.3). W warstwach epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As otrzymane wartości  $N_0\alpha - N_0\beta$  wy-raźnie różnią się między sobą. Wydaje się, że istnieją dwa ważne powody występowania takiej różnicy. Po pierwsze wyniki liczbowe zależą od wartości namagnesowania, które skaluje się z grubości warstwy. Prawdopodobne wydaje się przyjęcie około 20%-ej niepewności co do grubości warstwy Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As może wpływać na wyznaczony parametr wymiany. Po drugie – i jest to bardziej prawdopodobna przyczyna – różnica w rozszczepieniu pasm może być skutkiem różnej koncentracji nośników i może zależeć od nieuporządkowania obecnego w krysztale, co zostanie dalej szczegółowo przedyskutowane (Rozdz. 6).

Na koniec warto zauważyć, że otrzymane parametry  $N_0\alpha - N_0\beta$  są bliskie wartości wyznaczonej dla objętościowego GaAs:Mn ( $N_0\alpha - N_0\beta = -2.3$  eV Rys. 5.3 [28]). Biorąc pod uwagę dalszą interpretację danych można jednak powiedzieć, że zbieżność ta jest przypadkowa.

#### 5.5.2 Interpretacja danych

Dotychczasowa interpretacja danych doświadczalnych magneto-spektroskopii zakładała przejścia proste w centrum strefy Brillouina. Podejście takie jest zasadne dla kryształów objętościowych II-VI z Mn i GaAs:Mn, dla których koncentracje nośników są stosunkowo niewielkie. Jednak dla ferromagnetycznych warstw epitaksjalnych koncentracja dziur sięga  $10^{18}$ –  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> (por. Rozdz. 4.1). Dlatego też należy brać pod uwagę fakt, że wierzchołek pasma walencyjnego jest pusty (lub raczej zapełniony dziurami). Energia Fermiego dla tych koncentracji może leżeć nawet 300 meV poniżej wierzchołka pasma walencyjnego [112]. Tym samym w rozważaniu przejść optycznych znaczną rolę odgrywa efekt Bursteina-Mossa. Co więcej, jak widać na schemacie struktury pasmowej zdegenerowanego półprzewodnika półmagnetycznego (Rys. 5.7), efekt ten jest różny dla różnych podpasm rozszczepionych oddziaływaniem wymiennym s, p - d. W tym wypadku okazuje się, że dla FM wymiany s - d ( $N_0 \alpha > 0$ ) oraz AFM wymiany p - d ( $N_0\beta < 0$ ) przejście obserwowane w polaryzacji  $\sigma^+$  ma większą energię niż przejście  $\sigma^-$ , a więc obserwuje się rozszczepienie "odwrotne" do spodziewanego dla AFM wymiany p - d. Jeśli założyć  $N_0\beta > 0$  (FM wymiane p - d) to w takim przypadku zaobserwowano by "rozszczepienie AFM"  $(E(\sigma^{-}) > E(\sigma^{+}))$ . Tak więc z powodu przesunięcia Burseina-Mossa charakter rozszczepienia (to czy większą energie maja przejścia w polaryzacji  $\sigma^+$  czy  $\sigma^-$ ) jest odwrotny niż w półprzewodniku pozbawionym nośników (zakłdając te same i typowe wartości całek wymiany  $N_0\beta$  i  $N_0\alpha$ ).

Warto podkreślić, że to efekt Bursteina-Mossa jest główną przyczyną zmiany charakteru rozszczepienia. Rola oddziaływania  $p \cdot d$  polega na polaryzacji podpasm dziurowych (zmianie koncentracji spolaryzowanych nośników), a więc na zmianie wektora falowego Fermiego  $k_F$ i energii przejść (Rys. 5.7 b), c) i d)). Dopiero dla oddziaływania wymiennego  $p \cdot d$  na tyle dużego, by rozszczepienie pasma walencyjnego było znacznie większe od energii Fermiego  $E_F$ , "normalny" (a więc taki, w którym przejścia  $E_{\sigma-} > E_{\sigma+}$ ) charakter rozszczepienia dla  $N_0\beta < 0$  zostaje przywrócony.

Dyskutowany powyżej model, dla koncentracji dziur  $1.0 \times 10^{17} - 1.0 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>, przed-



**Rysunek 5.7:** Schemat struktury energetycznej  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (zaznaczono pasmo przewodnictwa i dziur ciężkich) rozszczepionej przez FM wymianę s - d ( $N_0\alpha > 0$ ) oraz AFM wymianę p - d ( $N_0\beta < 0$ ). Zaznaczono przejścia optyczne w polaryzacji kołowej  $\sigma^+$  oraz  $\sigma^-$ : **a**) przypadek niskiej koncentracji dziur (poziom Fermiego  $E_F$  leży w przerwie energetycznej), energie przejść  $E_{\sigma-} > E_{\sigma+}$  (pasma nie rozszczepione zaznaczono linią przerywaną); **b**) duża koncentracja dziur (poziom Fermiego  $E_F$  leży w paśmie walencyjnym), brak rozszczepienia wymiennego s, p - d ( $E_{\sigma-} = E_{\sigma+}$ ); **c**) duża koncentracja dziur, rozszczepienie wymienne s, p - d, przejścia  $E_{\sigma-} < E_{\sigma+}$ ; **d**) ta sama sytuacja, co w b) i c), ale wymiana s, p - d całkowicie spolaryzowała dziury (przejście  $E_{\sigma-}$  zachodzi w wierzchołku pasma walencyjnego).

stawiony jest na rysunku Rys. 5.8. Energie prostych przejść elektronowych, liczone względem energii przerwy energetycznej czystego GaAs, zostały narysowane dla wzbudzeń z pasma dziur ciężkich ( $hh \uparrow i hh \downarrow$ ) i lekkich ( $lh \uparrow i lh \downarrow$ ). W obliczeniach założono pasma sferyczne i paraboliczne z parametrami GaAs  $m_e = 0.0665m_0$ ,  $m_{hh} = 0.47m_0$  i  $m_{lh} = 0.082m_0$ , nasycony spin  $\langle S \rangle = 5/2$ , koncentrację x = 0.032 i  $N_0\alpha = +0.2$  eV. Dla dużych koncentracji zarówno przejścia z pasma dziur ciężkich, jak i lekkich przesunięte są ku wyższej energii



**Rysunek 5.8:** Przejścia międzypasmowe obliczone dla Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As typu *p* o koncentracji dziur  $p = 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>,  $p = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> i  $p = 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Linie grube (cienkie) odpowiadają przejściom z podpasma dziur ciężkich (lekkich);  $\sigma^+$  zaznaczono linią ciągłą, a  $\sigma^-$  przerywaną. Energia jest mierzona względem energii przerwy energetycznej czystego GaAs. W obliczeniach założono pasma sferyczne i paraboliczne  $m_{\rm e} = 0.0665m_0$ ,  $m_{\rm hh} = 0.47m_0$  i  $m_{\rm lh} = 0.082m_0$  oraz nasycony spin  $\langle S \rangle = 5/2$ , koncentrację x = 0.032 i  $N_0\alpha = +0.2$  eV. Niewielkie niezerowe rozszczepienie w  $N_0\beta = 0$  wynika ze stałej wartości  $N_0\alpha$ .

dla AFM całki wymiany p - d (odwrotnie niż w przypadku braku dziur). Przy koncentracji dziur powyżej  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup> dopiero dla bardzo dużej, nierealistycznej wartości  $N_0\beta$ , sytuacja wraca do stanu typowego dla półprzewodników II-VI z Mn. Z tego powodu parametr wymiany  $N_0\alpha - N_0\beta$  wyznaczony jako stosunek pomiędzy rozszczepieniem pasm a namagnesowaniem warstwy (Rys. 5.6) również musi zależeć od koncentracji nośników w próbce.<sup>5</sup>

Otrzymany wynik jakościowo zgadza się z obserwacjami eksperymentalnymi. Dokładne porównanie go z wynikami pomiaru, a w ten sposób wyznaczenie  $N_0\beta$ , wymagałoby znajomości koncentracji dziur w próbce. Z opisywanego modelu wynika np. że dla koncentracji  $p = 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> przejścia z podpasma dziur ciężkich przesunęłyby się w energie leżące poza zakresem widmowym pomiaru (dla B = 0 znalazłyby się powyżej 2.0 eV), tak więc obserwowane krawędzie absorpcji należałoby przypisać jedynie przejściom z pasma dziur lekkich. W tym wypadku obserwowane rozszczepienie odpowiadałoby całce wymiany  $p - d N_0\beta \approx -2$  eV. Z drugiej strony, dla koncentracji mniejszej,  $p = 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>, eksperyment obejmowałby przejścia zarówno z pasma dziur lekkich jak i ciężkich. Ponieważ przejścia z pasma dziur ciężkich są silniejsze od przejść z pasma dziur lekkich (a więc dawałyby większy wkład do obserwowanego widma), w tym wypadku całka wymiany  $N_0\beta \approx -0.2$  eV.

Nawet znając dokładnie koncentrację dziur próbkach pozostaje jeszcze problem kształtu obserwowanej krawędzi absorpcji. Taka szeroka struktura odbiega od krawędzi absorpcji typowej dla półprzewodników, a bliższa jest raczej charakterowi krawędzi w materiałach silnie nieuporządkowianych i amorficznych. Dodatkowo w materiałach tych obserwuje się w prze-

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Jak się okazuje koncentracja nie jest jedynym czynnikiem mogącym zmienić obserwowane rozszczepienie krawędzi absorpcji. Problem tej zależności zostanie omówiony szerzej w Rozdziale 6.

rwie energetycznej szerokie ogony gęstości stanów. Wydaje się jednak, że w tym przypadku trudno jest uznać absorpcję na poziomie  $10^4$  cm<sup>-1</sup> w energii  $\sim 2$  eV za wynikającą z obecności stanów zlokalizowanych w przerwie energetycznej. W następnym rozdziale (Rozdz. 6) podjęto właśnie próbę opisu krawędzi absorpcji w takich silnie nieuporządkowanych półprzewodnikach.

#### 5.6 Podsumowanie

W eksperymencie magneto-transmisji zaobserwowano rozszczepienie wymienne s, p - d krawędzi absorpcji Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. Analiza wyników, biorąca pod uwagę efekt Bursteina-Mossa, sugeruje AFM całkę wymiany p - d, a więc  $N_0\beta < 0$ . Taki znak całki wymiany jest zgodny z oczekiwanym dla centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ .

Warto zauważyć, że przejścia optyczne z pasm walencyjnych zapełnionych elektronami na półizolujących próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , w których nie ma efektu Bursteina-Mossa, powinny wykazywać AFM typ rozszczepienia (taki jak np. w półprzewodnikach II-VI z Mn). Pewne pomiary odbiciowego MCD wykonane dla przejść w punkcie  $\Lambda$  strefy Brillouina (przejścia  $E_1$ ) wydają się wskazywać na taki właśnie charakter rozszczepienia przejść  $E_1$ .<sup>6</sup> Trzeba jednak pamiętać, że do wyników pomiarów MCD powinno się podchodzić z dużą ostrożnością (por. dyskusja w Rozdz. 6.3.2).

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>Informacje od dr K.Ando.

### Rozdział 6

# Krawędź absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach

W rozdziale tym zawarto nowe podejście do problemu opisu podstawowej krawędzi absorpcji w silnie domieszkowanych lub nieuporządkowanych półprzewodnikach. Proponowany model teoretyczny został wykorzystany do wyjaśnienia kształtu krawędzi absorpcji w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (dla wyników prezentowanych w poprzednim rozdziale) oraz do wyznaczenia wartości całki wymiany p - d i koncentracji dziur w tym półprzewodniku.<sup>1</sup>

#### 6.1 Wprowadzenie

Zrozumienie absorpcji światła w obecności silnego nieporządku, w materiałach, w których nie ma symetrii translacyjnej, jest poważnym wyzwaniem. Problem ten dotyczy nie tylko materiałów niekrystalicznych (amorficznych, szkieł), ale występuje także w silnie domieszkowanych materiałach krystalicznych (np. półprzewodnikach półmagnetycznych, półprzewodnikowych strukturach laserowych itp.). W pewnych podejściach teoretycznych do tego problemu sugeruje się, że opis międzypasmowej absorpcji w takich układach wymaga założenia, iż zasada zachowania kwazi-pędu  $\vec{k}$  nie jest spełniona, co udozwala tzw. *przejścia skośne* [154–156].

Modele teoretyczne nieporządku w półprzewodnikach biorą pod uwagę przede wszystkim tzw. ogony gęstości stanów, spowodowane lokalizacją elektronowych funkcji falowych poniżej progu ruchliwości [157–159]. W szczególności podejście Halperina i Laxa [160], wprowadzające koncepcję optymalnej funkcji falowej, znakomicie wyjaśnia kształt gęstości stanów w silnie domieszkowanych [160, 161] i amorficznych [162, 163] półprzewodnikach. Sytuacja jest całkiem inna dla stanów powyżej krawędzi ruchliwości. Poza zaburzeniem funkcji jednoelektronowych przez wbudowany nieporządek należy wziąć także pod uwagę możliwe korelacje w optycznie wzbudzonej parze elektron-dziura. Nawet jeśli zaniedba się efekty eksytonowe związane ze wzajemnym oddziaływaniem kulombowskim (co jest słuszne dla dostatecznie wysokiej koncentracji lub temperatury), należy rozważyć korelacje wynikające z przypadkowych fluktuacji potencjału. Wygenerowanie światłem par elektron-dziura w danym miejscu półprzewodnika zależy od charakteru lokalnego potencjału. W konsekwencji uśredniony po całym

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Zasadnicze wyniki przedstawione w tym rozdziale zostały opublikowane jako:

<sup>1.</sup> **J. Szczytko**, W. Bardyszewski, A.Twardowski *"The optical absorption in random media. Application to*  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  epilayers". Physical Review B **64** 0453XX (15 June 2001).

krysztale współczynnik absorpcji nie może być zredukowany do splotu gęstości stanów dla pojedynczych cząstek (używanego dotychczas). Dlatego do opisu współczynnika absorpcji w silnie nieuporządkowanych materiałach potrzebny jest nowy model. Półprzewodniki półmagnetyczne III-V z manganem, w których oprócz nieporządku chemicznego (atom Mn zastępuje atom Ga) jony domieszki magnetycznej wprowadzają dodatkowy (nieobecny np. w półprzewodnikach II-VI z Mn) potencjał kulombowski (centrum  $A^-$  w podsieci katonów z grupy III) wymagają takiego nowego podejścia. W rozdziale Rozdz. 5 zaprezentowane zostały wyniki magnetospektroskopii próbek Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. Jak widać przybliżenie zakładające zasadę zachowania kwazi-pędu  $\vec{k}$ , *przejścia proste*, nie nadaje się do ilościowego opisu tych wyników – krawędź nie jest pierwiastkowa.

W niniejszym rozdziale zostanie zaprezentowane nowe podejście do opisu podstawowej krawędzi absorpcji w półprzewodnikach. Proponowany model w naturalny sposób łączy w sobie dwa skrajne przybliżenia – jedno, w którym możliwe są jedynie przejścia proste oraz drugie, w którym wszystkie przejścia są jednakowo prawdopodobne i dozwolone. Proponowany model bazuje na założeniu o częściowej relaksacji reguły wyboru wektora falowego  $\vec{k}$  przy przejściach prostych. Na tej podstawie można uzyskać informacje dotyczące całki wymiany p - d oraz koncentracji dziur w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As.

#### 6.2 Model

W fizyce ciała stałego można wyróżnić dwa podstawowe podejścia do problemu obliczenia absorpcji (lub emisji) światła na skutek przejść międzypasmowych. Funkcja falowa elektronu w idealnej, periodycznej sieci krystalicznej opisana jest funkcją Blocha:

$$\Psi_{\vec{\mathbf{k}}\,\alpha}(\mathbf{r}) = u_{\vec{\mathbf{k}}\,\alpha}(\vec{\mathbf{r}})e^{i\vec{\mathbf{k}}\cdot\vec{\mathbf{r}}} \tag{6.1}$$

gdzie  $\mathbf{k}$  jest wektorem falowym kwazi-pędu elektronu z pasma  $\alpha$ . Standardowy wzór na współczynnik absorpcji w krysztale trójwymiarowym (zaniedbujący efekty ekscytonowe) może być zapisany w postaci [164]:

$$\alpha(\hbar\omega) = \int \frac{\mathrm{d}\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}}}{(2\pi)^3} \frac{\mathrm{d}\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}}}{(2\pi)^3} \, \mathrm{M}^2_{c,v}(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}},\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}}) \cdot \\\delta(\hbar\omega - E_g + E_v(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}}) - E_c(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}})) \cdot \\[f_v(E_v(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}})) - f_c(E_c(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}}))]$$
(6.2)

gdzie  $E_c(\vec{\mathbf{k}}_c)$  i  $E_v(\vec{\mathbf{k}}_v)$  oznaczają relacje dyspersyjne dla pasma przewodnictwa i walencyjnego,  $E_g$  oznacza przerwę energetyczną, delta Diraca opisuje zasadę zachowania energii  $\hbar\omega = E_g - E_v(\vec{\mathbf{k}}_v) + E_c(\vec{\mathbf{k}}_c)$ ,  $[f_v(E_v(\vec{\mathbf{k}}_v)) - f_c(E_c(\vec{\mathbf{k}}_c))]$  jest różnicą prawdopodobieństwa tego, że stan początkowy (i końcowy) przy przejściu optycznym jest zapełniony (pusty), natomiast  $M_{c,v}$  jest elementem macierzowym przejścia międzypasmowego.

Dla elektronów opisanych przez funkcję falową Blocha (Równ. 6.1) element macierzowy  $M_{c,v}$  jest dany przez [154]:

$$\mathcal{M}_{c,v}^2(\vec{\mathbf{k}}_c, \vec{\mathbf{k}}_v) = A^2 (2\pi)^3 \delta(\vec{\mathbf{k}}_c - \vec{\mathbf{k}}_v)$$
(6.3)

Współczynnik A dla półprzewodnika o strukturze blendy cynkowej można zapisać jako:

$$A^{2} = \frac{2\pi e^{2}\hbar E_{p}}{6cm_{0}\varepsilon_{0}\sqrt{\varepsilon_{1}E}}$$
(6.4)

gdzie  $E = \hbar \omega$ ,  $E_p = 2m_0 P^2/\hbar^2$  z międzypasmowym elementem macierzowym P wprowadzonym przez Kane'a [158],  $\sqrt{\varepsilon_1}$  jest współczynnikiem załamania,  $m_0$  oznacza masę swobodnego elektronu, c prędkość światła, a e ładunek elementarny. Równania 6.3 i 6.4 opisują proste przejścia międzpasmowe, gdy zasada zachowania kwazi-pędu ( $\mathbf{k_c} = \mathbf{k_v}$ ) jest spełniona.

Sytuacja dla silnie domieszkowanych materiałów jest inna. Według powszechnie akceptowanego modelu [154] przypadkowe rozmieszczenie domieszek w sieci krystalicznej półprzewodnika łamie symetrię translacyjną i całkowicie znosi zasadę zachowania kwazi-pędu. Pomimo całkowitej relaksacji reguł zachowania wektora  $\vec{k}$  w tym podejściu zakłada się, że gęstość stanów pasma przewodnictwa i walencyjnego jest taka sama jak dla idealnego kryształu. Oznacza to, że wewnętrzny nieporządek całkowicie znosi reguły wyboru wektora  $\vec{k}$  lecz tylko nieznacznie modyfikuje strukturę energetyczną półprzewodnika. Ponieważ stany elektronowe w tym modelu są zlokalizowane w przestrzeni rzeczywistej, to w przestrzeni  $\vec{k}$  są zdelokalizowane, tak więc przejście pomiędzy dwoma stanami nie zachowują kwazi-pędu. W ostateczności element macierzowy  $M_{c,v}^2$  w ogóle nie zależy od wektora falowego  $\vec{k}$ .

$$\mathcal{M}_{c,v}^2(\vec{\mathbf{k}}_c, \vec{\mathbf{k}}_v) = \text{Const.} =: B^2$$
(6.5)

Stała *B* w standardowym podejściu może być wyznaczona z tzw. *modelu wodoropodobnego*, który zakłada obecność zjonizowanych domieszek w krysztale, pochodzących z płytkich donorów lub akceptorów [154, 155]:

$$B^{2} = A^{2} 16\pi a^{*3} (1 + a^{*2} k_{b}^{2})^{-4}$$
(6.6)

gdzie  $a^*$  jest efektywnym promieniem Bohra w półprzewodniku, natomiast  $k_b$  jest pewnym dodatkowym parametrem tego podejścia (parametrem "odcięcia", ang. *cut off*), wprowadzonym przez Eagles'a [155].

Pomimo całej prostoty tego modelu równania 6.5 i 6.6 zostały z powodzeniem zastosowane do opisu widm wzmocnienia (ang. *gain spectra*) laserów półprzewodnikowych [154]. Niestety powyższe wzory mogą być w zasadzie używane jedynie dla stanów zlokalizowanych poniżej progu ruchliwości. Okazuje się także, że model wodoropodobny może opisywać niedomieszkowane intencjonalnie półprzewodniki [156, 165], dla których znaczenie parametru  $k_b$  powinno być zupełnie inne.

W ogólności element macierzowy niezależny od wektora k jest używany w opisie silnie domieszkowanych lub silnie pobudzonych układów, podczas gdy dla większości problemów w półprzewodnikach mieszanych (np. półmagnetycznych) jako punktu startowego do obliczeń używa się przybliżenia kryształu wirtualnego (VCA) (por. Rozdz. 4.1, 5.1). W przypadku VCA zakłada się, że efektywny potencjał jest periodyczny, dzięki czemu wektor falowy k jest dobrą liczbą kwantową. Wyznaczona w ten sposób struktura pasmowa odzwierciedla strukturę idealnego półprzewodnika. Takie podejście sugeruje korzystanie z zasady zachowania momentu pędu (Równ. 6.3 i 6.4) nawet w wypadku, gdy w rzeczywistości nie ma symetrii translacyjnej.

Obliczenia współczynnika absorpcji dla przejść międzypasmowych wymagają uwzględnienia wpływu przypadkowych fluktuacji potencjału. Proponowany model łączy oba omawiane wyżej podejścia (słuszności i zniesienia zasady zachowania kwazi-pędu) [154, 155], ale także wychodzi poza przybliżenie modelu VCA. Przy analizie absorpcji wzięto pod uwagę efekt długozasięgowych fluktuacji koncentracji domieszek w silnie domieszkowanych półprzewodnikach. Założono, że zasięg potencjału pochodzącego od pojedynczego defektu lub domieszki i zaburzającego funkcję falową elektronu jest mniejszy od typowych jej rozmiarów. Z tego powodu funkcje falowe elektronów zmieniają się w niewielkim stopniu na odległości porównywalnej z typowym dystansem pomiędzy centrami rozpraszającymi. W konsekwencji można używać przybliżenia masy efektywnej.

W materiałach nieuporządkowanych funkcja falowa elektronu nie może być opisana pojedynczą falą płaską Blocha (Równ. 6.1). Założono, że dla rzeczywistych kryształów w przypadku silnego nieporządku, funkcja falowa elektronu może zostać opisana przez kombinację funkcji Blocha o różnych wektorach falowych  $\vec{k}$ . Tym sposobem tworzyłaby ona pakiet o określonej dystrybucji wektorów falowych. Stan elektronu byłby w tej sytuacji scharakteryzowany za pomocą średniego wektora kwazi-pędu  $\vec{k}_0$  oraz rozkładu wektorów { $\vec{k}$ } – wokół  $\vec{k}_0$ . W tym sensie również relacja dyspersyjna  $E(\vec{k}_0)$  średniego wektora  $\vec{k}$  byłaby dobrze zdefiniowana.

W przypadku przejść optycznych brane są pod uwagę co najmniej dwa stany elektronowe o różnych energiach. Ponieważ oba stany są charakteryzowane przez dystrybucję wektorów  $\vec{\mathbf{k}}$ , kwadrat efektywnego elementu macierzowego  $M_{c,v}^2$  musi zostać uśredniony po tym rozkładzie. Porocedura taka prowadzi do zastąpienia delty Diraca  $\delta(\vec{\mathbf{k}}_c - \vec{\mathbf{k}}_v)$  w równaniu 6.3 przez funkcję rozkładu wektorów  $\vec{\mathbf{k}}$ , a mianowicie  $\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}}_c - \vec{\mathbf{k}}_v)$ . Stąd:

$$\mathcal{M}_{c,v}^{2}(\vec{\mathbf{k}}_{c},\vec{\mathbf{k}}_{v}) = A^{2}(2\pi)^{3}\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}}_{c}-\vec{\mathbf{k}}_{v})$$
(6.7)

Dokładne, analityczne wyrażanie na  $\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}_c} - \vec{\mathbf{k}_v})$  może zostać uzyskane z rozważań dotyczących mikroskopowego modelu badanego układu. Jednakże można oczekiwać, że przy zwiększającej się koncentracji domieszek (defektów) w sieci krystalicznej (a więc przy wzrastającym nieporządku) funkcja  $\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}_c} - \vec{\mathbf{k}_v})$  powinna zmieniać się od dystrybucji typu  $\delta$ , danej wyrażaniem 6.3, do dystrybucji o określonej szerokości. W granicznym przypadku szerokość ta byłaby nieskończona, a więc element macierzowy  $M_{c,v}$  byłby niezależny od wektorów  $\vec{\mathbf{k}}$  (jak w wyrażeniu 6.5). Innymi słowy funkcja rozkładu  $\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}_c} - \vec{\mathbf{k}_v})$  może być charakteryzowana przez parametr  $\sigma_k$  zmieniający się od 0 (Równ. 6.3) do  $\infty$  (Równ. 6.5). Można zaproponować przybliżenie funkcji rozkładu  $\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}_c} - \vec{\mathbf{k}_v})$  przez funkcję Gaussa z wektorem  $\vec{\mathbf{k}} = [k_x, k_y, k_z]$ :

$$\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}}_{c} - \vec{\mathbf{k}}_{v}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{kx}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{ky}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{kz}} \cdot \exp\left(-\frac{(k_{cx} - k_{vx})^{2}}{2\sigma_{kx}^{2}} - \frac{(k_{cy} - k_{vy})^{2}}{2\sigma_{ky}^{2}} - \frac{(k_{cz} - k_{vz})^{2}}{2\sigma_{kz}^{2}}\right)$$
(6.8)

Pomimo tego, że wybór funkcji Gaussa jest arbitralny, to wydaje się, że oddaje on charakter zmian  $\mathcal{D}(\vec{\mathbf{k}}_c - \vec{\mathbf{k}}_v)$  dla dużych i małych  $\sigma_k$ , a dodatkowo umożliwia analityczne obliczenie współczynnika absorpcji, co zostanie pokazane poniżej.

Dla uproszczenia założono izotropową, sferyczną zależność energii od wektora falowego  $E(\vec{\mathbf{k}}) = E(|\vec{\mathbf{k}}|)$  oraz izotropowe poszerzenie  $\sigma_{kx} = \sigma_{ky} = \sigma_{kz} \equiv \sigma_k$ . W takim wypadku równanie 6.7 redukuje się do:

$$\mathcal{M}_{c,v}^{2}(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}},\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}}) = A^{2} \left(\frac{2\pi}{\sigma_{k}^{2}}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}}-\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}})^{2}}{2\sigma_{k}^{2}}\right]$$
(6.9)

Parametr poszerzenia  $\sigma_k$  może być związany z odwrotnością charakterystycznej długości lokalizacji wokół defektu obecnego w półprzewodniku. Porównując proponowane podejście z

modelem wodoropodobnym [154, 155] w  $\vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{c}} = \vec{\mathbf{k}}_{\mathbf{v}}$  można zauważyć, że:

$$\sigma_k^3 = \sqrt{\frac{\pi}{32}} \frac{(1 + a^{*2}k_b^2)^4}{a^{*3}} \tag{6.10}$$

Średnia wartość  $(1 + a^{*2}k_b^2)^{-4}$  dla GaAs została wyznaczona i wynosi 0.87 w 77 K i 0.63 w 300K [166], stąd dla GaAs:

$$\sigma_k = \frac{0.7}{a^*} \approx \frac{1}{a^*} \tag{6.11}$$

W modelu wodoropodobnym parametr  $\sigma_k$  odpowiada odwrotności efektywnego promienia Bohra. Ta analogia określa rząd wielkości  $\sigma_k$ . W bardziej ogólnej sytuacji wydaje się, że parametr  $\sigma_k$  nadal może być dany wzorem 6.11, przy czym  $a^*$  oznaczałoby charakterystyczną długość lokalizacji.

Zakładając paraboliczną relację dyspersyjną  $E(k_0) = \hbar^2 k_0^2 / 2m^*$ , określoną dla średniego wektora falowego  $\vec{\mathbf{k}}_0$ , oraz wystarczająco niską temperaturę  $f_v - f_c \approx 1$  można równanie 6.9 wstawić do 6.2 i ostatecznie otrzymać:

$$\alpha(\hbar\omega) = A^2 \frac{2m_v}{(2\pi)^{5/2}\hbar^2 \sigma_k} \int_{0}^{k_c^{max}} \mathrm{d}k_c \, k_c \, \left[ \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_k^2}(k_c - k_v)^2\right) - \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_k^2}(k_c + k_v)^2\right) \right]$$
(6.12)

gdzie

$$k_v = \sqrt{\frac{2m_v}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_g - \frac{\hbar^2 k_c^2}{2m_c})}$$
(6.13)

oraz

$$k_c^{max} = \sqrt{\frac{2m_v}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_g - F)}$$
(6.14)

gdzie  $m_c$  oraz  $m_v$  są masami elektronu w paśmie przewodnictwa i walencyjnym, a F jest energią Fermiego w obecności swobodnych dziur, mierzoną względem wierzchołka pasma walencyjnego ( $F \ge 0$ ).

Otrzymane krzywe absorpcyjne, w nieobecności swobodnych nośników (braku efektu Bursteina-Mossa) przedstawiono na Rys. 6.1. Podstawowa krawędź absorpcji, otrzymana w modelu przejść prostych, z zasadą zachowania kwazi-pędu (krawędź pierwiastkowa z równania 6.3) została porównana z wynikami obliczonymi w modelu 6.12. Rachunki wykonano dla przejść elektronowych pomiędzy pasmem dziur ciężkich a pasmem przewodnictwa w GaAs. Dla parametru  $\sigma_k$  odpowiadającemu promieniowi Bohra donoru w GaAs ( $a^* = 104$ Å, Równ. 6.11) w zasadzie nie ma różnicy pomiędzy wynikami modelu 6.3 i 6.12. Jednak gdy  $\sigma_k$  się zwiększa i osiąga wartość związaną z rozmiarem promienia bohrowskiego akceptora ( $a^* = 14.8$  Å), widmo absorpcyjne ulega zmianie. Warto zauważyć, że dla bardzo dużych  $\sigma_k$  ("brak reguł wyboru dla  $\vec{k}$ "), oraz energii fotonu bliskich przerwie energetycznej, współczynnik absorpcji jest proporcjonalny do kwadratu energii, zgodnie z wynikiem, jaki można otrzymać z równania 6.5.<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>Łatwo pokazać, że współczynnik absorpcji dla Równ. 6.5 ( $M_{c,v}^2(\mathbf{k_c}, \mathbf{k_v}) = \text{Const.}$ ) wyraża się wzorem:  $\alpha(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_g)^2$  dla energii  $\hbar\omega \geq E_g$ .



**Rysunek 6.1:** Porównanie pomiędzy podstawową krawędzią absorpcji otrzymaną z równania 6.3 (krawędź pierwiastkowa, linia ciągła), a wynikami równania 6.12, obliczoną dla przejść elektronowych pomiędzy pasmem dziur ciężkich a pasmem przewodnictwa w GaAs. Założono, że pasma są sferyczne i paraboliczne oraz zaniedbano efekty ekscytonowe. Wykorzystano parametry  $\sigma_k$  odpowiadające promieniom bohrowskim donora ( $a_D^* = 104$  Å), akceptora ( $a_A^* = 14.8$  Å), oraz obiektu o rozmiarze  $a^* = 25$  Å ( $\sigma_k = 4 \times 10^8$  m<sup>-1</sup>). Dla dużych wartości parametru  $\sigma_k$ , początek podstawowej krawędzi absorpcji jest paraboliczny, tak jak przewiduje to model 6.5. Na rysunku zaznaczono również część paraboli.

#### 6.3 Krawędź absorpcji w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As

Prezentowany model przejść absorpcyjnych w obecności silnego nieporządku może zostać zastosowany do opisania własności optycznych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (i zapewne innych, otrzymanych w procesie wzrostu niskotemperaturowego, materiałów III-V z manganem). Nieporządek w kryształach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  spowodowany jest wieloma czynnikami. Po pierwsze mangan zastępuje atomy galu (tzw. *nieporządek chemiczny*). Po drugie jony manganu Mn<sup>2+</sup> wprowadzają do kryształu potencjały kulombowskie (sytuacja jest więc wyraźnie inna niż w materiałach II-VI z Mn). Po trzecie dodatkowe defekty wprowadzone są na skutek niskotemperaturowej technologii wzrostu. Wiadomo, że LT-GaAs jest materiałem, w którym występuje wysoka koncentracja defektów antystrukturalnych arsenu w miejscu galu.

Wyniki pomiarów optycznych na próbkach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zostały zaprezentowane w poprzednim rozdziale (Rozdz. 5). Zastosowanie półprzewonika półmagnetycznego do testowania proponowanego modelu ma poważną zaletę. Dzięki oddziaływaniu wymiennemu *s*, *p d* w tego typu materiałach istnieje dodatkowa możliwość zmiany położenia poziomu Fermiego (w każdym z podpasm dziurowych) za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego (por. Rys. 5.7) bez zmiany pozostałych parametrów kryształu (oczywiście o ile, tak jak w przypadku Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As, są w nich swobodne nośniki). Dzięki temu pomiar magnetooptyczny na tej samej próbce umożliwia prześledzenie różnych sytuacji, dla podpasm obsadzonych nośnikami w różny sposób.

W przypadku pomiarów magnetooptycznych na  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  istnieje pewna niezgodność co do wyników MCD na wartwach [148] oraz supersieciach [86, 149]. Jak wspomniano w

Rozdz. 5.3 pewne pomiary dają dodatnie, a inne ujemne wartości MCD. W dodatku sytuacja zależy od konkretnych próbek. Proponowany model absorpcji w obecności silnego nieporządku sugeruje możliwą przyczynę takich różnic. Problem ten zostanie rozważony w rozdziale 6.3.2.

#### 6.3.1 Wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w warstwach epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As.

Krawędź absorpcji  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  została obliczona w zakresie energii do 2.5 eV zgodnie z równaniem 6.12. Wzięto pod uwagę przejścia z pasma dziur ciężkich, lekkich i rozszczepionych oddziaływaniem spin-orbita. Wykorzystano parametry pasmowe czystego GaAs  $(m_e = 0.0665m_0, m_{hh} = 0.47m_0, m_{lh} = 0.082m_0, m_{so} = 0.15m_0)$  [32] oraz założono, że pasma są sferyczne i paraboliczne. Wzięto pod uwagę renormalizację przerwy energetycznej (jej zmniejszenie wynikające z wysokiej koncentracji nośników) dopasowując się do widma zmierzonego w zerowym polu magnetycznym (szczegóły poniżej). Zaniedbano ogony gęstości stanów w przerwie energetycznej oraz efekty ekscytonowe (ponieważ jak do tej pory nie zaobserwowano żadnych ekscytonów w warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ).

W obliczeniach założono, że namagnesowanie osiągnęło nasycenie, czyli  $\langle S \rangle = 5/2$ . Dla pól B > 1.0T takie założenie wydaje się uzasadnione (por. Rys. 5.5). Przyjęto typową dla półprzewodników półmagnetycznych wartość całki wymiany  $s \cdot d$ , a mianowicie  $N_0\alpha = +0.2$  eV. Całka wymiany  $p \cdot d (N_0\beta)$  była jednym z parametrów dopasowania. Aby zmniejszyć ilość niezależnych parametrów dopasowania przyjęto, że  $N_0\beta$  nie zależy od wektora  $\vec{k}$  – mimo, że wiadomo, iż dla dużych wektorów falowych  $\vec{k}$  wartość  $N_0\beta$  może być znacznie zredukowana [147]. Zgodnie z informacjami technologicznymi przyjęto koncentrację manganu x = 0.032(por. Tablica 5.1). Ponieważ w ferromagnetycznych próbkach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As dość trudno jest wyznaczyć dokładną koncentrację swobodnych dziur (np. [41]), była ona traktowana jako parametr w zakresie  $10^{19} \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Odpowiednio wysokie temperatury krytyczne  $T_C$  – odpowiadające  $T_C$  badanych próbek – spodziewane są dla takich właśnie koncentracji [112] (por. Rozdz 4.1).

Rozszczepienie pasm wynikające z oddziaływania wymiennego zostało uwzględnione w obliczeniach położenia poziomu Fermiego w każdym z podpasm (por. Rys. 5.7). Górna granica całkowania ze wzoru 6.14 uległa modyfikacji:

$$k_c^{max} = \sqrt{\frac{2m_v}{\hbar^2}(\hbar\omega - F' - E'_g)} \tag{6.15}$$

gdzie F' oznacza energię Fermiego obliczoną względem wierzchołka rozpatrywanego podpasma, a  $E'_g$  jest efektywną przerwą energetyczną obliczoną z równań 5.6 i zmodyfikowaną przez wielociałowy efekt renormalizacji przerwy (przy założeniu, że efekt ten jest jednakowy dla wszystkich podpasm). Przyjęto standardowe względne natężenie przejść absorpcyjnych z pasma dziur ciężkich, lekkich i spin-orbitalnych (3 : 1 : 2).

Na rysunku 6.2 pokazano wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w przypadku dwóch różnych koncentracji dziur oraz trzech różnych parametrów rozkładu  $\sigma_k$ . Dla małych wartości parametru  $\sigma_k = \sigma_1$  wyraźnie są widoczne przejścia z podpasm dziur ciężkich, lekkich i spin-orbitalnych. W tym przypadku absorpcja światła w półprzewodniku zaczyna się w energii  $E_0 = Eg + \hbar^2 k_F^2 / 2m_c + \hbar^2 k_F^2 / 2m_v$ , gdzie  $k_F$  jest wektorem falowym odpowiadającym energii Fermiego w paśmie walencyjnym. Stąd dla półprzewodnika typu p energia  $E_0$  zależy przede wszystkim od masy efektywnej pasma przewodnictwa, ponieważ  $\hbar^2 k_F^2 / 2m_c \gg \hbar^2 k_F^2 / 2m_v$  dla  $m_c \ll m_v$  (por. Rys. 5.7b).



**Rysunek 6.2:** Podstawowa krawędź absorpcji obliczona w przypadku dużej koncentracji nośników ( $p = 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  oraz  $p = 7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Zgodnie ze wzorem 6.15 wzięto pod uwagę efekt Bursteina-Mossa. Założono pasma sferyczne i paraboliczne, pominięto efekty ekscytonowe. Dla małych wartości parametru  $\sigma_k$  wyraźnie są widoczne przejścia z podpasm dziur ciężkich, lekkich i spin-orbitalnych. Użyto trzech wartości parametru  $\sigma_k$ :  $\sigma_1$  odpowiadający promieniowi bohrowskiemu donora ( $a_D^* = 104$  Å),  $\sigma_2$  dla obiektu o rozmiarze  $a^* = 25$  Å, oraz  $\sigma_3$  odpowiadający promieniowi akceptora ( $a_A^* = 14.8$  Å). Na górnym rysunku, jako referencję, narysowano krzywą absorpcji dla niedomieszkowanego GaAs (p = 0).

Dla większych parametrów  $\sigma_k = \sigma_2$ ,  $\sigma_3$  krawędź absorpcji się wygładza i kryształ zaczyna absorbować światło o energii  $E_0 \approx Eg + \hbar^2 k_F^2/2m_v$ . Dzieje się tak ponieważ udozwalają się przejścia skośne i położenie krawędzi absorpcji odpowiada różnicy energii między stanami zapełnionymi i pustymi.

Aby porównać powyższe obliczenia z wynikami doświadczalnymi (Rys. 5.4), użyto czterech niezależnych parametrów. Były to: koncentracja dziur p, przerwa energetyczna  $E_g$  w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As (włączając w to efekty renormalizacji) oraz parametr rozmycia kwazi-pędu  $\sigma_k$ . Parametry te zostały dopasowane do pomiaru krawędzi absorpcji bez pola magnetycznego (B = 0). Do wyników zebranych po przyłożeniu zewnętrznego pola (w którym namagnesowanie próbki uległo nasyceniu, B = 5 T) dopasowano czwarty parametr – wartość całki wymiany p - d ( $N_0\beta$ ). W rozważanym eksperymencie magnetooptycznym zmierzono względny współczynnik absorpcji (użyto jednostek umownych, Rozdz. 5.5.1), tak więc znormalizowano widma oraz parametr A w elemencie macierzowym 6.9.

Na rysunku 6.3 pokazano wyniki obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji warstw epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As razem z punktami doświadczalnymi uzyskanymi w nieobecności zewnętrznego pola magnetycznego (a) oraz dla pola B = 5.0T (b). Dla B = 0.0 dobre dopasowanie do wyników eksperymentalnych uzyskano dla następujących parametrów: koncentracji swobodnych nośników  $p = 7.0 \pm 0.5 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> (w spodziewanym przedziale koncentracji) oraz  $\sigma_k \simeq 1/14$  Å<sup>-1</sup>, blisko wartości odpowiadającej odwrotności promienia Bohra akceptora w GaAs.<sup>3</sup> Ponieważ dokładna zależność energii przerwy od koncentracji manganu w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As nie jest znana, zrenormalizowana wartość energii przerwy również musi zostać

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>Warto zauważyć, że otrzymana wartość (14 Å) może być także związana ze średnią odległością pomiędzy jonami Mn w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As dla x = 0.032.



**Rysunek 6.3:** Współczynnik absorpcji zmierzony dla próbki  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (x = 0.032) (por. Rys. 5.4). Dane eksperymentalne zaznaczono przy pomocy punktów. Jasne (ciemne) punkty odpowiadają polaryzacji światła  $\sigma^+$  ( $\sigma^-$ ). Dal zwiększenia czytelności rysunku absorpcja w zerowym polu magnetycznym (a) została przesunięta w górę względem wyników pomiaru w polu 5.0 T (b). Wyniki obliczeń w dyskutowanym modelu zaznaczono liniami ciągłymi. Użyto wartości  $p = 7.0 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $N_0\beta = 0.0$  (a),  $N_0\beta = 1.0$  eV (b),  $\sigma_k = 1/14$  Å<sup>-1</sup>.

dopasowana [167]. Otrzymano  $E_g = 1.31 \pm 0.02$  eV, co jest wynikiem zgodnym z tendencją zamykania się przerwy na skutek oddziaływań wielociałowych przy tej koncentracji nośników (dla  $p = 7.0 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup> obliczona dla czystego GaAs przerwa energetyczna w 2.0 K wynosi  $E_g = 1.41$  eV [167]). Wykorzystując powyższe parametry otrzymane dla pola B = 0.0 dopasowano się do rozszczepienia krawędzi absorpcji i otrzymano  $N_0\beta = -1.0 \pm 0.1$  eV.

Warto podkreślić dwie rzeczy. Po pierwsze obliczenia przewidują łagodny wzrost współczynnika absorpcji, rzeczywiście obserwowany w eksperymencie. Po drugie uzyskano bardzo dobre dopasowanie (dla użytych parametrów  $N_0\alpha = +0.2$  eV oraz  $N_0\beta = -1.0$  eV) do wynikającego z oddziaływania wymiennego s, p - d rozszczepienia krawędzi absorpcji. Szczególnie ważny jest znak całki wymiany p - d: jest ona antyferromagnetyczna, czyli taka, jaka spodziewana jest dla centrum zjonizowanego akceptora Mn<sup>2+</sup>. Co więcej, wielkość tej całki wymiany jest typowa dla innych półprzewodników półmagnetycznych z manganem [1–4] oraz zgodna z wynikami obliczeń dla GaAs z Mn [151].

Należy także wspomnieć o wynikach pomiarów transmisji podstawowej krawędzi absorpcji przeprowadzonych na próbkach LT-GaAs. [168, 169]. Obserwowana krawędź również była bardzo szeroka, podobna do prezentowanej na Rys. 6.3a. Takie zachowanie może sugerować, że główna przyczyna nieporządku w LT-GaAs i LT-Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As jest ta sama. W tym wypadku naturalnym kandydatem byłby defekt antystrukturalny As<sub>Ga</sub>. Inaczej mówiąc niskotemperaturowa technologia wzrostu wprowadza tak wiele defektów, że domieszkowanie manganem już tylko nieznacznie powiększa nieporządek.

#### 6.3.2 Wyniki pomiarów MCD

W przypadku warstw epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  wiadomo, że w zależności od warunków wzrostu można uzyskać kryształy o tej samej koncentracji manganu, ale o różnych własnościach elektrycznych i magnetycznych [5, 6, 38, 39, 99]: od metalicznych próbek ferromagnetycznych do półizolujących próbek paramagnetycznych. Dlatego prawdopodobne jest, że oprócz centrów akceptorowych manganu w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , istnieją dodatkowe centra, których pochodzenie nie jest jeszcze znane (mogą to być np. wspomniane  $As_{Ga}$ ). Obecność tych centrów może jednak silnie modyfikować własności optyczne półprzewodnika, np. kształt krawędzi absorpcji. Ponieważ nieporządek w sieci krystalicznej zależy od ilości i natury takich centrów, również parametr  $\sigma_k$  może być inny w różnych próbkach. Ten wniosek obejmuje także różną koncentrację dziur w próbce. Różnorodność widm MCD, opisywanych w literaturze, wydaje się potwierdzać to przypuszczenie [86, 148, 149].

W eksperymentach magnetycznego dichroizmu kołowego mierzona jest różnica natężenia światła dla polaryzacji kołowych  $\sigma^-$  i  $\sigma^+$  (por. Rozdz. 5.1.1). Pomiary na cienkich próbkach Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As pokazały, że w pobliżu podstawowej krawędzi absorpcji sygnał MCD może być dodatni, ujemny, albo najpierw ujemny i potem dodatni co oznacza, że krawędzie absorpcji widoczne w polaryzacjach  $\sigma^-$  i  $\sigma^+$  w pewnych sytuacjach przecinają się.

Na rysunku 6.4 pokazano wynik modelowych obliczeń widma MCD dla  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ (x = 0.032) (MCD=  $(I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-})/(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-})$ , gdzie  $I_{\sigma^+}$  i  $I_{\sigma^-}$  oznaczają natężenia światła w polaryzacjach  $\sigma^-$  oraz  $\sigma^+$ ). Wykorzystano ten sam zestaw parametrów  $N_0\alpha = 0.2$  eV i  $N_0\beta = -1.0$  jak w przypadku obliczeń krawędzi absorpcji (Rozdz. 6.3.1).

W przypadku przejść z wierzchołka pasma walencyjnego (brak swobodnych nośników, p = 0) sygnał MCD, tak jak oczekiwano, jest ujemny dla dowolnych wartości parametru  $\sigma_k$  (Rys. 6.4, p = 0; por. Rys. 5.7a).<sup>4</sup>

Dla niskiej koncentracji dziur ( $p = 5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \text{ i } p = 1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) oraz niewielkiej wartości  $\sigma_k = \sigma_1$  (w granicy dozwolonych jedynie przejść prostych) efekt Burstaina-Mossa jest niewielki. Oddziaływanie wymienne p - d jest wystarczająco silne do całkowitego spolaryzowania dziur, tzn. energia Fermiego leży pomiędzy wierzchołkami podpasm dziur ciężkich (por. Rys. 5.7d). Przejście  $\sigma^-$  zachodzi w wierzchołku pasma walencyjnego. Dlatego też energia przejścia widocznego w polaryzacji  $\sigma^+$  jest większa niż dla przejścia w  $\sigma^-$ , a więc znak MCD jest dodatni (por. Rys. 5.7d). Jednakże dla małych energii fotonów (bliskich  $E_g$ ) lub większych wartości  $\sigma_k$  (częściowo zrelaksowanych reguł wyboru  $\vec{k}$ ) przejścia skośne się udozwalają i ważniejsza okazuje się różnica energii pomiędzy stanami zajętymi pustymi. To prowadzi do zmiany znaku MCD na ujemny.

Ewolucja sygnału MCD przy zwiększającej się koncentracji dziur pokazana jest na rysunku 6.4 dla  $p = 3 \times 10^{19}$  oraz  $p = 7 \times 10^{19}$ . W przypadku największej koncentracji dziur  $(p = 7.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$  energia Fermiego leży poniżej wierzchołków obu podpasm ciężkodziurowych (por. Rys.5.7c) i oddziaływanie wymienne s, p - d nie jest w stanie spolaryzować dziur całkowicie. Dlatego dla wyższych energii fotonów, tak długo jak rozważamy jedynie przejścia z  $\Gamma_8$  i  $\Gamma_7$  do  $\Gamma_6$ , sygnał MCD jest zawsze dodatni (dla ujemnej całki  $N_0\beta$ ). Jednak dla niskich energii fotonów, nieco ponad  $E_g$  oraz dla stosunkowo dużych wartości  $\sigma_k$  (zniesionych reguł wyboru dla  $\vec{k}$ ) można obserwować zmianę znaku MCD. W tej sytuacji różnica energii pomiędzy zajętymi i pustymi stanami jest mniejsza dla przejść w polaryzacji  $\sigma^+$  niż  $\sigma^-$  i jest to powód dla którego sygnał MCD jest ujemny (Rys. 6.4.,  $p = 7 \times 10^{19}$ ).

Powyższe symulacje jasno pokazują, że wyniki eksperymentów MCD silnie zależą od wła-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>W całej analizie widm MCD rysunek Rys. 5.7 jest bardzo pomocny.



**Rysunek 6.4:** Widma transmisyjnego pomiaru MCD obliczone jako  $((I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-})/(I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}))$  dla polaryzacji światła  $\sigma^+$  i  $\sigma^-$  w przypadku Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As (x = 0.032) dla różnych wartości koncentracji dziur p = 0 cm<sup>-3</sup>,  $p = 5.0 \times 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>,  $p = 1.0 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $p = 3.0 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>,  $p = 7.0 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>. Dla każdej koncentracji wzięto trzy różne wartości parametru  $\sigma_k$ :  $\sigma_1 = (100 \text{ Å})^{-1}$  (linia pogrubiona),  $\sigma_2 = (25 \text{ Å})^{-1}$  (linia przerywana),  $\sigma_3 = (10 \text{ Å})^{-1}$  (cienka linia). Przyjęto wartości parametrów wymiany s,  $p \cdot d N_0 \alpha = 0.2$  eV oraz  $N_0 \beta = -1.0$  eV. Struktura widoczna w okolicach 1.85 – 1.90 eV pochodzi od przejść z pasma dziur spin-orbitalnych.

sności próbek, takich jak koncentracja dziur i wielkość nieporządku (parametryzowana przez  $\sigma_k$ ). Na przykład dla próbki o niskiej koncentracji dziur ( $p = 5.0 \times 10^{18}$ ) oraz średniej wartości parametru  $\sigma_k$  ( $\sigma_k = 25 \text{ Å}^{-1}$ ) sygnał MCD dla energii światła powyżej przerwy energetycznej jest ujemny, a w próbce o wyższej koncentracji dziur  $p = 3.0 \times 10^{19}$  i  $p = 7.0 \times 10^{19}$ ) sygnał ten okazuje się dodatni. Dlatego wydaje się, że wnioskowanie na temat znaku całki wymiany  $N_0\beta$  jedynie na podstawie znaku sygnału MCD, nie biorące pod uwagę informacji o koncentracji dziur lub "wielkości" nieporządku, jest bardzo ryzykowne.

#### 6.4 Podsumowanie

Zaproponowano nowe podejście do obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach. Istotą proponowanego modelu jest zastąpienie zasady zachowania kwazi-pędu przez pewną dystrybucję wektorów falowych k. Wykorzystując te podejście można zinterpretować wyniki pomiaru krawędzi absorpcji w silnie domieszkowanych lub nieuporządkowanych półprzewodnikach, co zostało pokazane na przykładzie Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. Parametr rozmycia  $\sigma_k$  został dopasowany do wyników eksperymentu, ale trwają prace teoretyczne mające na celu wyprowadzenie go z modelu mikroskopowego.<sup>5</sup>

Ponieważ pewne parametry w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As, takie jak koncentracja nośników lub wartość przerwy energetycznej, nie są znane z zadowalającą precyzją, całka wymiany p - d w tym materiale nie może być dokładnie obliczona. Niemniej wyznaczony w proponowanym modelu współczynnik absorpcji, porównany z danymi doświadczalnymi dla Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As jest mocnym argumentem za tym, że całka wymiany p - d jest w tym materiale antyferromagnetyczna  $(N_0\beta < 0)$ .

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>Starania takie zostały podjęte przez prof. W. Bardyszewskiego.

## **Rozdział 7**

# Podsumowanie. Półprzewodniki Półmagnetyczne III-V z Manganem

Zaprezentowane zostały wyniki doświadczeń przeprowadzonych na wybranych półprzewodnikach III-V z manganem: warstwach epitaksjalnych  $In_{1-x}Mn_xAs$  i  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ , kryształach objętościowych  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i GaAs:Mn oraz proszkach  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Przedyskutowano podstawowy z punktu widzenia tych materiałów problem natury centrum manganu oraz wynikających z tego własności optycznych (w zakresie mikrofal i światła widzialnego) i magnetycznych.

Wyniki eksperymentów EPR (Rozdz. 3) przeprowadzonych na warstwach epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  oraz proszku  $Ga_{1-x}Mn_xN$  wskazują na to, że dominującym rodzajem centrum manganu jest  $A^-$ , czyli  $Mn^{2+}$  o konfiguracji elektronowej  $d^5$ . Centrum  $A^0$   $(d^5 + h)$  widoczne było jedynie w kryształach objętościowych GaAs:Mn. Na żadnej z warstw  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  nie zaobserwowano centrów typu  $Mn^{3+}$   $(d^4)$  ani  $A^0$   $(d^5 + h)$ . Pomimo trudności w interpretacji danych EPR uzyskanych na warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  i  $In_{1-x}Mn_xAs$  o dużej koncentracji manganu, wydaje się, że również w tego typu próbkach dominującą rolę odgrywa centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$ .

Charakteryzacja omawianych materiałów obejmowała pomiary namagnesowania (Rozdz. 4). Na warstwach epitaksjalnych  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zaobserwowano zachowanie ferromagnetyczne, powiązane w wielu modelach teoretycznych z obecnością centrum manganu  $Mn^{2+}$  ( $d^5$ ). Jeśli pominąć ferromagnetyczne wytrącenia, badane kryształy  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$  miały własności paramagnetyczne, również dające się opisać centrum  $Mn^{2+}$ . Pomiary namagnesowania dały także informacje na temat obecności wytrąceń dodatkowych faz w badanych materiałach.

W eksperymencie magneto-transmisji przeprowadzonym na warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  zaobserwowano rozszczepienie krawędzi absorpcji (Rozdz. 5). Analiza wyników, biorąca pod uwagę efekt Bursteina-Mossa, sugerowała antyferromagnetyczną całkę wymiany p - d, a więc  $N_0\beta < 0$ . Taki znak całki wymiany jest zgodny z oczekiwanym dla centrum zjonizowanego akceptora  $A^-$  (Rozdz. 3). Analiza pomiaru magnetooptycznego wykorzystywała również wyniki namagnesowania prezentowane w rozdziale 4. W celu ilościowego opisu wyników eksperymentu zaproponowano nowe podejście do obliczeń podstawowej krawędzi absorpcji w silnie domieszkowanych półprzewodnikach (Rozdz. 6). Otrzymane wyniki współczynnika absorpcji  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  są mocnym argumentem za tym, że całka wymiany p - d jest antyferromagnetyczna ( $N_0\beta < 0$ ), czyli taka, jaką można się spodziewać dla  $Mn^{2+}$ .

Wszystkie prezentowane wyniki doświadczalne, poparte obliczeniami teoretycznymi wska-

zują na to, że dominującym centrum manganu w półprzewodnikach takich jak  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ,  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  i  $Ga_{1-x}Mn_xN$  jest centrum zjonizowanego akceptora  $Mn^{2+}$  w konfiguracji  $d^5$ . Wynikające z obecności takiego centrum własności magnetyczne i optyczne są ze sobą zgodne i wydają się tworzyć wspólną całość.

Wydaje się, że oprócz poznania natury centrum manganu w półprzewodnikach III-V, drugim ważnym osiągnięciem niniejszej rozprawy jest zaproponowanie nowego podejścia do problemu absorpcji w silnie nieuporządkowanych materiałach. Podejście to jest ogólniejsze i nie dotyczy jedynie półprzewodników półmagnetycznych. Problem opisu silnie wzbudzonych lub silnie domieszkowanych układów można znaleźć w fizyce laserów półprzewodnikowych, materiałów amorficznych, porowatych i szkieł.

#### Perspektywy

Poszukiwania tanich półprzewodnikowych materiałów, które będzie można wykorzystać w spintronice nadal trwają. Pośród półprzewodników półmagnetycznych III-V z Mn jak do tej pory to w Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As zaobserwowano rekordową temperaturę Curie (ok. 110 K) [42]. Niestety od 1998 roku sytuacja ta nie uległa zmianie. O ile technologia otrzymywania warstw epitaksjalnych Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As i In<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As wydaje się być dopracowana (a więc trudno będzie pobić rekord z 1998 r.), o tyle np. otrzymywanie Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N zawierającego znaczne, procentowe ilości manganu, znajduje się w początkowej fazie badań. Zdaniem autora rozprawy przyszłość spintroniki będzie należała do innych materiałów z manganem (oprócz GaN wymienia się również InN i ZnO). Oczywiście nie są to jedyne materiały spintroniczne - badane są także wszystkim warstwy metaliczne (lub związków metali przejściowych). Z uwagi na bardziej złożoną (i kosztowną!) technologię przygotowania i obróbki takich warstw znalezienie półprzewodnika ferromagnetycznego stanowiłoby istotny przełom w upowszechnieniu spintroniki. Dalsze badania półprzewodników półmagnetycznych, nie tylko grupy III-V i nie tylko z manganem, są zatem konieczne i zapewne dostarczą badaczom jeszcze wielu niespodzianek.

Jeśli chodzi o kontynuację badań opisanych w niniejszej rozprawie to warto byłoby zwrócić uwagę na kilka problemów. Po pierwsze wydaje się, że brak jest jednolitego opisu rezonansu ferromagnetycznego w silnie domieszkowanych warstwach  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  (0.01 < x < 0.07) zaprezentowanego w rozdziale 3.5.2. Jak wykazano, na takich warstwach standardowe formuły rezonansu ferromagnetycznego, biorace pod uwage jedynie namagnesowanie i kształt próbki, nie opisują wyników eksperymentu w niskich temperaturach. Nie jest znana przyczyna silnej anizotropii obecnej w tych próbkach, brak jest też informacji na temat natury dodatkowych rezonansów obserwowanych na tych warstwach w eksperymencie FMR. Dalsza praca nad tymi zagadnieniami wymagałaby znalezienia odpowiedniego podejścia teoretycznego, a także dodatkowych badań mikroskopowych (badanie struktury krystalicznej i magnetycznej, obecności naprężeń, innych defektów lub kompleksów itp.). Kolejny problem stanowi opis namagnesowania (w funkcji pola i temperatury) warstw Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As. Obecne modele ferromagnetyzmu w kryształach III-V [112, 114–127] dają potencjalnie możliwość dopasowania przewidywań teoretycznych do danych doświadczalnych. Pomiary wartości namagnesowania nasycenia za pomocą wspomnianych wykresów Arrotta być może pozwoliłyby na przetestowanie i weryfikację niektórych modeli.

Jak pokazano nieporządek w kryształach III-V z manganem może odgrywać bardzo istotną rolę. Systematyczne porównanie wyników magnetooptycznych (np. MCD) z warunkami wzrostu warstw epitaksjalnych, koncentracją nośników, pomiarami mikroskopowymi, być może pozwoliłyby określić naturę tego nieporządku. Z kolei podobnie jak to miało miejsce w przypadku  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  można by spróbować wyznaczyć całki wymiany *s*, *p* - *d* w innych kryształach III-V z manganem –  $In_{1-x}Mn_xAs$ ,  $Ga_{1-x}Mn_xN$ . Można także postawić pytanie o to czy i w tych kryształach krawędź absorpcji jest równie szeroka jak w  $Ga_{1-x}Mn_xAs$ .

Jeśli chodzi o zaprezentowany model absorpcji w silnie domieszkowanych materiałach to interesująca byłaby próba zastosowania proponowanego modelu w przypadku innych materiałów i zjawisk. Częściowe zniesienie reguł wyboru wektora  $\vec{k}$  powinno być obserwowane nie tylko w eksperymencie absorpcyjnym, ale również np. w rozpraszaniu Ramana, fotoemisji i tych wszystkich, które wymagają spełnienia zasady zachowania kwazi-pędu. Ciekawe jest również czy uda się zaproponować model mikroskopowy, który by sankcjonował wykorzystanie rozkładu Gaussa. Być może udałoby się zaprojektować eksperyment, w którym dało by się zmierzyć funkcję rozkładu wektorów falowych  $\mathcal{D}(\vec{k}_c - \vec{k}_v)$ .

Wydaje się zatem, że badania niektórych problemów, poruszonych w niniejszej rozprawie, będą dalej kontynuowane. Niniejsza rozprawa nie stanowi zatem definitywnego zamknięcia jakiegoś etapu badań. Na szczęście!

### Literatura

- [1] J.K. Furdyna and J. Kossut. Diluted magnetic semiconductors. In *Semiconductors and Semimetals*, volume 25. Academic Press, 1988.
- [2] M. Balkanski and M. Averous, editors. *Diluted Magnetic Semiconductors*. Plenum Press, New York, 1991.
- [3] J. Kossut and W. Dobrowolski. In K.H.J. Buschow, editor, *Handbook of Magnetic Materials*, volume 7, 231. North Holland, Amsterdam, 1993.
- [4] J. Kossut and W. Dobrowolski. In P. Capper, editor, *Narrow gap II-VI compounds for optoelectronic and electromagnetic applications*. Chapman & Hall, London, 1997.
- [5] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Segmuller, L.L. Chang, and L. Esaki. "Diluted magnetic III-V semiconductors". *Phys. Rev. Lett.* 63, 1849 (1989).
- [6] H. Munekata, H. Ohno, S. von Molnar, A. Harwit, A. Segmuller, and L.L. Chang. "Epitaxy of III-V diluted magnetic semiconductor materials". J. Vac. Sci. and Technol. B 8, 176 (1990).
- [7] H. Ohno, H. Munekata, S. von Molnar L.L., and Chang. "New III-V diluted magnetic semiconductors". J. Appl. Phys. 69, 6103 (1991).
- [8] H. Ohno H. A., Shen F., Matsukura, A. Oiwa, A. Endo S., Katsumoto, and Y. Iye. "(Ga,Mn)As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs". *Appl. Phys. Lett.* 69, 363 (1996).
- [9] J.L. Simmonds. "Magnetoelectronics today and tomorrow". Phys. Today 48, 26 (1995).
- [10] S.S.P. Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R.B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O'Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Y. Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner, and W.J. Gallagher. "Exchange-biased magnetic tunnel junctions and application to nonvolatile magnetic random access memory". J. Appl. Phys. 85, 5828 (1999).
- [11] D.D. Awshalom and J.M. Kikkawa. "Electron spin and optical coherence in semiconductors". *Phys. Today* 52, 33 (1999).
- [12] G.A. Prinz. "Magnetoelectronics". Science 282, 1660 (1998).
- [13] Ohno Y., Young D.K., Beschoten B., Matsukura F., Ohno H., and Awschalom D.D. "Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure". *Nature* 402, 790 (1999).

- [14] H. Ohno, D. Chiba, F. Matsukura, T. Omiya, E. Abe, T. Dietl, Y. Ohno, and K. Ohtani. "Electric-field control of ferromagnetism". *Nature* **408**, 944 (2000).
- [15] S. Hirose, M. Yamaura, S. Haneda, K. Hara, and H. Munekata. "GaFeAs: a diluted magnetic semiconductor grown by molecular beam epitaxy". *Thin Solid Films* **371**, 272 (2000).
- [16] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors". *Science* **287**, 1019 (2000).
- [17] T. Adhikari and S. Basu. "Behaviour of Mn in GaSb grown by the Bridgman method". *Mat. Sc. and Eng. B* 27, 47 (1994).
- [18] T. Adhikari and S. Basu. "Electrical properties of gallium manganese antimonide; a new diluted magnetic semiconductor". J. Appl. Phys **33**, 4581 (1994).
- [19] S. Basu and T. Adhikari. "Bulk growth, composition and morphology of gallium manganese antimonide - a new ternary alloy system". *J. of Alloys and Comp.* **205**, 81 (1994).
- [20] S. Basu and T. Adhikari. "Variation of band gap with Mn concentration in  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  a new III-V diluted magnetic semiconductor". *Solid State Commun.* **95**, 53 (1995).
- [21] T. Adhikari and S. Basu. "Carrier-induced ferromagnetic ordering in GaMnSb, a new III-Mn-V semimagnetic semiconductor". J. Magn. and Magn. Mat. 161, 282 (1996).
- [22] T. Adhikari and S. Basu. "Microhardness as a function of Mn concentration in GaMnSb, a novel III-V semimagnetic semiconductor". *Mat. Science and Eng. B* **38**, 147 (1996).
- [23] J.M. Baranowski, J.W. Allen, and G.L. Pearson. "Crystal-field spectra of 3d<sup>n</sup> impurities in II-VI and III-V compound semiconductors". *Phys. Rev.* 160, 627 (1967).
- [24] V.F. Masterov and B.E. Samorukov. "Deep centers in III-V compounds". *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **12**, 625 (1978).
- [25] B. Clerjaud. "Transition-metal impurities in III-V compounds". J. Phys. C: 18, 3615 (1985).
- [26] A.M. Hennel. Semiconductors and Semimetals, volume 38, chapter 5, ; 189–234. Academic Press, Inc., 1993.
- [27] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, and F. Kohl. "Electronic structure of the neutral manganese acceptor in galium arsenide". *Phys. Rev. Lett.* 59, 240 (1987).
- [28] J. Szczytko, W. Mac, A. Stachow, A. Twardowski, P. Becla, and J. Tworzydlo. "The s,p-d exchange interaction in GaAs heavily doped with Mn". *Solid State Commun.* 99, 927 (1996).
- [29] M. Zając, R. Doradziński, J. Gosk, J. Szczytko, M. Lefeld-Sosnowska, M. Kamińska, A. Twardowski, M. Palczewska, E. Grzanka, and W. Gębicki. "Growth and properties of GaMnN". *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1276 (2001).

- [30] R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. Sierzputowski, J.M. Baranowski, and M. Kamińska. "AMMONO - method of GaN and AlN production". *Diam. and Rel. Mat.* 7, 1348 (1998).
- [31] T. Szyszko, G. Kamler, B. Strojek, G. Weisbrod, S. Podsiadło, L. Adamowicz, W. Gebicki, J. Szczytko, A. Twardowski, and K. Sikorski. J. of Crystal Growth, in print (2001).
- [32] Landolt Börnstein (New series). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Physics of Group IV elements and III-V Compounds, volume 17 of III. Springer Verlang Berlin; Heidelberg; New York, 1982.
- [33] J. De Boeck, R. Oesterholt, H. Bender, A. Van Esch, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, and G. Borghs. "Controlled formation of nanoscale MnAs magnetic clusters in GaAs". J. Magn. and Magn. Mat. 156, 148 (1996).
- [34] J. De Boeck, R. Oesterholt, A. Van Esch, H. Bender, C. Bruynseraede, C. Van Hoof, and G. Borghs. "Nanometer-scale magnetic MnAs particles in GaAs grown by molecular beam epitaxy". *Appl. Phys. Lett.* 68, 2744 (1996).
- [35] H. Akinaga, J. De Boeck, G. Borghs, S. Miyanishi, A. Asamitsu, W. Van Roy, Y. Tomioka, and L.H. Kuo. "Negative magnetoresistance in GaAs with magnetic MnAs nanoclusters". *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3368 (1998).
- [36] Van Esch A., Van Roy W., De Boeck J., Francois I., Bender H., Borghs G., Van Bockstal L., Bogaerts R., and Herlach F. "Ferromagnetic clusters in InMnAs". *Materials Science Forum* 182-184, 623 (1995).
- [37] P.J. Wellmann, J.M. Garcia, J.L. Feng, and P.M. Petroff. "Formation of nanoscale ferromagnetic MnAs crystallites in low-temperature grown GaAs". *Appl. Phys. Lett.* 71, 2532 (1997).
- [38] M. Tanaka. "Epitaxial growth and properties of III-V magnetic semiconductor (GaMn)As and its heterostructures". J. Vac. Sci. and Technol. B 16, 2267 (1998).
- [39] A. Shen, H. Ohno, F. Matsukura, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. "Epitaxy of (Ga, Mn)As, a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs". J. Cryst. Growth 175-176, 1069 (1997).
- [40] H. Ohno. "Properties of ferromagnetic III-V semiconductors". J. Magn. and Magn. Mat. 200, 110 (1999).
- [41] T. Omiya, F. Matsukura, T. Dietl, Y. Ohno, T. Sakon, M. Motokawa, and H. Ohno. "Magnetotransport properties of (Ga,Mn)As investigated at low temperature and high magnetic field". *Physica E* 7, 976 (2000).
- [42] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen, and Y. Sugawara. "Transport properties and origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)As". *Phys. Rev. B* 57, R2037 (1998).
- [43] A. Oiwa, S. Katsumoto, A. Endo, M. Hirasawa, Y. Iye, H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, and Y. Sugawara. "Nonmetal-metal-nonmetal transition and large negative magnetoresistance in (Ga,Mn)As/GaAs". *Solid State Commun.* **103**, 209 (1997).

- [44] M. Tanaka, H. Shimizu, T. Hayashi, H. Shimada, and K. Ando. "Ferromagnetic semiconductor heterostructures based on (GaMn)As". J. Vac. Sci. Technol. A 18, 1247 (2000).
- [45] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnar, and L.L. Chang. "Magnetotransport properties of p-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors". *Phys. Rev. Lett.* 68, 2664 (1992).
- [46] Y.L. Soo, S.W. Huang, Z.H. Ming, Y.H. Kao, H. Munekata, and L.L. Chang. "III-V diluted magnetic semiconductor: substitutional doping of Mn in InAs". *Phys. Rev. B* 53, 4905 (1996).
- [47] M. Kamińska, Z. Lilental-Weber, E.R. Weber, T. George, J.B. Kortringht, F.W. Smith, B.Y. Tsaur, and A.R. Calawa. "Structural properties of As-rich GaAs grown by molecular beam epitaxy at low temperatures". *Appl. Phys. Lett.*, 1881 (1989).
- [48] P. Trautman and J.M. Baranowski. "Structure and metastability of the EL2 defect in GaAs". J. Mod. Phys. B 9, 1263 (1995).
- [49] J. Masek and F. Maca. "Self-compensating incorporation of Mn in GaMnAs". XXX Int. School on the Phys. of Semicond. Comp., Jaszowiec 2001, niepubl. (2001).
- [50] H. Jacobs and D. Schmidt. *Current Topics in Materials Science*, E. Kaldis, editor., 381. North Holland, Amsterdam, 1981.
- [51] R. Shioda, K. Ando, T. Hayashi, and M. Tanaka. "Local structures of III-V diluted magnetic semiconductors GaMnAs studied using extended X-ray-absorption fine structure". *Phys. Rev. B* 58, 1100 (1998).
- [52] H. Munekata, L.L. Chang, A. Krol, Y.L. Soo, S. Huang, Z.H. Ming, and Y.H. Kao. "Local Mn structures in III-V diluted magnetic semiconductor (In, Mn)As". J. Cryst. Growth 127, 528 (1993).
- [53] A. Krol, Y.L. Soo, S. Huang, Z.H. Ming, Y.H. Kao, H. Munekata, and L.L. Chang. "Local structure about Mn atoms in  $In_{1-x}Mn_xAs$  diluted magnetic semiconductors". *Phys. Rev. B* **47**, 7187 (1993).
- [54] R.A. Chapman and W.G. Hutchinson. "Photoexcitation and photoionization of neutral manganese acceptors in gallium arsenide". *Phys. Rev. Lett.* **18**, 443 (1967).
- [55] R. Bleekrode, J. Dieleman, and H.J. Vegter. "Electron spin resonance on Mn in GaAs". *Phys. Lett.* **2**, 355 (1962).
- [56] N. Almeleh and B. Goldstein. "Electron paramagnetic resonance of manganese in gallium arsenide". *Phys. Rev.* **128**, 1568 (1962).
- [57] A. Petrou, M.C. Smith, C.H. Perry, J.M. Worlock, J. Warnock, and R.L. Aggarwal. "Magneto-photoluminescence studies of manganese acceptors in GaAs/AlGaAs multiple quantum wells". *Solid State Commun.* 55, 865 (1985).
- [58] X.C. Liu, D. Heiman, J. Hao, and K.C. Hsieh. "Magnetic acceptor complex in Mndoped GaAs". in Proc. 11 Int. Conf. on High Magnetic Fields in Semiconductor Physics (SEMIMAG-94).

- [59] V.F. Masterov, K.F. Shtelmakh, and M.N. Barbashov. "Electron spin resonance of bound holes in GaAs:Mn". *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **22**, 654 (1988).
- [60] N.S. Averkiev, A.A. Gutkin, O.G. Krasikova, E.B. Osipov, and M.A. Reshchikov. "Influence of random fields on the ESR spectrum of Mn<sub>Ga</sub> acceptors in p-type GaAs". *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 23, 73 (1989).
- [61] M. Baeumler, B.K. Meyer, U. Kaufmann, and J. Schneider. "Magnetic circular dichroism investigation of the neutral and the ionized manganese acceptor in GaAs". *Mater. Sci. Forum* 38-41, 797 (1989).
- [62] Th. Frey, M. Maier, J. Schneider, and M. Gehrke. "Paramagnetism of the manganese acceptor in gallium arsenide". *Journal of Physics C:* **21**, 5539 (1988).
- [63] D.G. Andrianov, Y.B. Bolsheva, A.S. Savelev G.V. Lazareva, and S.M. Yakubenya. "Characteristics of the behavior of manganese impurities in GaAs:Mn". *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 17, 810 (1983).
- [64] D.G.Adrianow, Y.A.Grigoriev, S.O.Klimonskii, A.S.Savelev, and S.M.Yakubenya. "Problem of the charge state of manganese impurities in GaAs:Mn". *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 18, 262 (1984).
- [65] Y. Dawei, B.C. Cavenett, and M.S. Scolnick. "ODMR and EPR in InP:Mn". J.Phys. C 16 (1983).
- [66] M. Klevermann, E. Janzen, M. Linnarsson, and B. Monemar. *Impuritie, Defects and Diffusion in Semiconductors: Bulk and Layerd Structures*, D.J.Wolford, J.Bernholc, and E.E.Muller, editors. chapter MRS Symposia Proc. 163, 207. MRS, Pittsburgh, 1990.
- [67] M. Klevermann, E. Janzen, A. Thilderkvist, M. Linnarsson, and B. Monemar. "Proc. 21th ICPS". P.Jiang and H.Zheng, editors., 1657. World Scientific Singapore, 1992.
- [68] B. Lambert, B. Clerjaud, C. Naud, B. Devaud, G. Picoli, and Y. Toudic. "Photoionization of Mn acceptor in InP". *J. Electron. Mater.* **14a**, 1141 (1985).
- [69] B. Plot-Chan, B. Deveaud, A. Rupert, and B. Lambert. "Selective spectroscopy of Mn in InP". J. Phys. C 19, 5651 (1985).
- [70] J. Kreissl and W. Ulrici. "Neutral manganese acceptor in GaP: an electron-paramagnetic-resonance study". *Phys. Rev. B* 54, 10508 (1996).
- [71] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [72] J.T. Vallin, G.A. Slack, S. Roberts, and A.E. Hughes. "Infrared absorption in some II-VI compounds doped with Cr". *Phys. Rev. B* **2**, 4313 (1970).
- [73] A.M. Vasson, A. Vasson, M. El-Metoui, A. Erramli, A. Gavaix, and C. A. Bates. "Studies of 3d ions in III-V materials by thermally-detected absorption spectroscopy-problem of GaP:Cr". *Mater. Sci. Forum* 143-147, 833 (1994).
- [74] J.J. Krebs and G.H. Stauss. "EPR of  $Cr^{2+}$  ( $d^4$ ) in gallium arsenide: Jahn-Teller distortion and photoinduced charge conversion". *Phys. Rev. B* 16, 971 (1977).

- [75] K.H. Segsa and S. Spenke. "EPR on manganese-doped GaAs epitaxial layers". *Phys. Stat. Sol.* 27, 129 (1975).
- [76] P.G. Baranov, I.V Ilyin, E.N. Mokhov, and A.D. Roenkov. "Identification of manganese trace impurity in GaN crystals by electron paramagnetic resonance". *Semicond. Sci. Technol.* 11, 1843 (1996).
- [77] M. Linnarsson, E. Janzen, B. Monemar, M. Kleverman, and A. Thilderkvist. "Electronic structure of the GaAs:Mn<sub>Ga</sub> center". *Phys. Rev. B* **55**, 6938 (1997).
- [78] K. Lassmann and H. Schad. "Ultrasonic attenuation due to the neutral acceptor Mn in GaAs". *Solid State Commun.* **18**, 449 (1976).
- [79] W. Mac, A. Twardowski, and A. M. Hennel. "Magnetic properties of GaAs heavily doped with Mn". D.J.Lockwood, editor. , 2569. 22 International Conference on The Physics of Semiconductors (Vancouver 1994), World Scientific, 1995.
- [80] S.J.C.H.M. van Gisbergen, M. Godlewski, T. Gregorkiewicz, and C.A.J. Ammerlaan. "Magnetic-resonance studies of interstitial Mn in GaP and GaAs". *Phys. Rev. B.* **41**, 3012 (1991).
- [81] J. Okabayashi, A. Kimura, O. Rader, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. "Core-level photoemission study of GaMnAs". *Phys. Rev. B* 58, R4211 (1998).
- [82] Jacek Szczytko. Magnetooptyczne badanie oddziaływania wymiennego s, p d w GaAs domieszkowanym Mn. praca magisterska, 1996.
- [83] V.F. Masterov, S.B. Mikhrin, B.E Samorukov, and K.F. Shtelmakh. "Investigation of structure defects in the GaAs:Mn system by the ESR method.". *Fiz. i Tekh. Poluprovod.* 17, 1259 (1983).
- [84] H. Shimizu, T. Hayashi, T. Nishinaga, and M. Tanaka. "Magnetic and transport properties of III-V based magnetic semiconductor (GaMn)As: Growth condition dependence". *Appl. Phys. Lett.* 74, 398 (1999).
- [85] H. Shimizu, T. Hayashi, T.Nishinaga, and M.Tanaka. "Properties of III-V based ferromagnetic semiconductor ( $Ga_{1-x}Mn_x$ )As: As pressure dependence". J. the Magn. Soc. Jap. 23, 96 (1999).
- [86] T. Hayashi, M. Tanaka, K.Seto, T. Nishinaga, and K. Ando. "III-V based magnetic (GaMnAs) / nonmagnetic (AlAs) semiconductor superlattices". *Appl. Phys. Lett.* 71, 1825 (1997).
- [87] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, and H. Shimada. "Magnetic and magnetotransport properties of new III-V diluted magnetic semiconductors: GaMnAs". J. Appl. Phys. 81, 4865 (1997).
- [88] T. Hayashi, M. Tanaka, T. Nishinaga, H. Shimada, H. Tsuchiya, and Y. Otuka. "(GaMn)As: GaAs-based III-V diluted magnetic semiconductors grown by molecular beam epitaxy". J. Cryst. Growth 175-176, 1063 (1997).

- [89] A. Shen, F. Matsukura, S.P. Guo, Y. Sugawara, H. Ohno, M. Tani, H. Abe, and H.C. Liu. "Low-temperature molecular beam epitaxial growth of GaAs and (Ga,Mn)As". *J. Cryst. Growth* **201-202**, 679 (1999).
- [90] H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, Y. Sugawara, N. Akiba, and T. Kuroiwa. "Ferromagnetic (Ga, Mn)As and its heterostructures". *Physica E* **2**, 904 (1998).
- [91] H. Ohno. "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic". *Science* **281**, 951 (1998).
- [92] H. Ohno. "Ferromagnetism and heterostructures of III-V magnetic semiconductors". *Physica E* **6**, 702 (2000).
- [93] Y. Iye, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, F. Matsukura, A. Shen, H. Ohno, and H. Munekata. "Metal-insulator transition and magnetotransport in III-V compound diluted magnetic semiconductors". *Mat. Science and Eng. B* 63, 88 (1999).
- [94] S. Oseroff and P.H. Keesom. Semiconductors and Semimetals, J.K. Furdyna and J. Kossut, editors. volume 25, chapter Diluted Magnetic Semiconuctors. Academic Press, New York, 1988.
- [95] Y. Ishikawa. "ESR spectra of exchange-coupled Mn<sup>2+</sup> ions in ZnS and CdS". J. Phys. Soc. Jpn. 21, 1473 (1966).
- [96] R.J. Wagner, J.J. Krebs, G.H. Stauss, and A.M. White. "Submillimeter EPR evidence for the As antisite defect in GaAs". *Solid State Commun.* 36, 15 (1980).
- [97] Ch. Kittel. Wstęp do fizyki ciała stałego. Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 1999.
- [98] M. Farle. "Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers". *Rep. Prog. Phys.* **61**, 755 (1998).
- [99] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata. "Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb". *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4617 (1997).
- [100] S. Guha and H. Munekata. "Microstructure and homogeneity in (In,Mn)As III-V-based diluted magnetic semiconductor epitaxial films". J. Appl. Phys. 74, 2974 (1993).
- [101] G. Volkel, A. Poppl, and B. Voigtsbeerger. "Investigation of the oxygen vacancy balance in ZnO ceramics by means of EPR". *Phys. Stat. Sol. A* **109**, 295 (1988).
- [102] J. Kreissl. "A quantitative EPR analysis of ZnS:Mn powders of different crystal structure". *Phys. Stat. Sol. A* 97, 191 (1986).
- [103] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. Merle d'Aubigne. "Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells". *Phys. Rev. Lett.* **79**, 511 (1997).
- [104] M.A. Ruderman and C. Kittel. "Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons". *Phys. Rev.* **96**, 99 (1954).

- [105] T. Kasuya. Prog. Theo. Phys. Japan 16, 45 (1956).
- [106] K. Yosida. "Magnetic properties of Cu-Mn alloys". Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- [107] H. Akai. "Ferromagnetism and its stability in the diluted magnetic semiconductor (In,Mn)As". *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3002 (1998).
- [108] C. Zener. "Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure". *Phys. Rev.* **82**, 403 (1951).
- [109] J. Okabayashi, A. Kimura, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka. "Mn 3d partial density of states in GaMnAs studied by resonant photoemission spectroscopy". *Phys. Rev. B* 59, R2486 (1999).
- [110] T. Dietl, J. Cibert, P. Kossacki, D. Ferrand, S. Tatarenko, A. Wasiela, Y. Merle d'Aubigne, F. Matsukura, N. Akiba, and H. Ohno. "Ferromagnetism induced by free carriers in p-type structures of diluted magnetic semiconductors". *Physica E* 7, 967 (2000).
- [111] T. Dietl, J. Cibert, D. Ferrand, and Y. Merle d'Aubigne. "Carrier-mediated ferromagnetic interactions in structures of magnetic semiconductors". *Mat. Science and Eng. B* 63, 103 (1999).
- [112] T. Dietl, H. Ohno, and F. Matsukura. "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors". *Phys. Rev. B* 63, 085201 (2001).
- [113] M.A. Paalanen and R.N. Bhatt. "Transport and thermodynamic properties across the metal-insulator transition". *Physica B*, 223 (1991).
- [114] T. Jungwirth, Byounghak Lee, and A.H. MacDonald. "Hole-hole correlation effects on magnetic properties of  $Mn_x III_{1-x}V$  diluted magnetic semiconductors". (2001) ; cond-mat/0103340.
- [115] M. Abolfath, T. Jungwirth, and A.H. MacDonald. "Mean-field theory of magnetic properties of  $Mn_x III_{1-x} V$  semiconductors". (2001) ; cond-mat/0103341.
- [116] M. Abolfath, T. Jungwirth, J. Brum, and A.H. MacDonald. "Theory of magnetic anisotropy in  $III_{1-x}Mn_xV$  ferromagnets". *Phys. Rev. B* **63**, 054418 (2001).
- [117] J. König, T. Jungwirth, and A.H. MacDonald. "Theory of magnetic properties and spinwave dispersion for ferromagnetic (Ga,Mn)As". (2001) ; cond-mat/0103116.
- [118] J. König, H.H. Lin, and A.H. MacDonald. "Theory of ferromagnetism in diluted magnetic semiconductors". (2000) ; cond-mat/0010471.
- [119] J. Schliemann, J. König, and A.H. MacDonald. "Monte Carlo study of ferromagnetism in (III,Mn)V semiconductors". (2000) ; cond-mat/0012233.
- [120] J. Schliemann, J. König, H.H. Lin, and A.H. MacDonald. "Limits on the Curie temperature of (III,Mn)V ferromagnetic semiconductors". (2001) ; cond-mat/0010036.

- [121] M. A. Boselli, A. Ghazali, and I. C. da Cunha Lima. "Ferromagnetism and canted spin phase in AlAs/Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As single quantum wells: Monte Carlo simulation". *Phys. Rev. B* **62**, 8895 (2000).
- [122] P. A. Wolff, R. N. Bhatt, and A. C. Durst. "Polaron-polaron interactions in diluted magnetic semiconductors". J. Appl. Phys. 79, 5196 (1996).
- [123] D.E. Angelescu and R.N. Bhatt. "Effective interaction Hamiltonian of polaron pairs in diluted magnetic semiconductors". (2000); cond-mat/0012279.
- [124] X. Wan and R.N. Bhatt. "Ferromagnetism in insulating, doped diluted magnetic semiconductors". (2000); cond-mat/0009161.
- [125] R.N. Bhatt and X. Wan. "Monte Carlo simulations of doped, diluted magnetic semiconductors – a system with two length scales". (1999); cond-mat/9912395.
- [126] R.N. Bhatt and M. Berciu. "Effect of disorder in diluted magnetic semiconductors". (2000); cond-mat/0011319.
- [127] M.P. Kennett, M. Berciu, and R.N. Bhatt. "Two component approach for thermodynamic properties in diluted magnetic semiconductors". (2001) ; cond-mat/0102315.
- [128] J. Spałek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J.K. Furdyna, R.R. Gałązka, and Z. Obuszko. "Magnetic susceptibility of semimagnetic semiconductors: the high-temperature regime and the role of superexchange". *Phys. Rev. B* 33, 3407 (1986).
- [129] Y. Schapira. In M. Balkanski and M. Averous, editors, *Diluted Magnetic Semiconductors*. Plenum Press, 1991.
- [130] K. Hass. In M. Balkanski and M. Averous, editors, *Diluted Magnetic Semiconductors*. Plenum Press, 1991.
- [131] J.A. Gaj, R. Planel, and G. Fishman. "Relation of magneto-optical properties of free excitons to spin alignment of Mn<sup>2+</sup> ions in CdMnTe". *Solid State Commun.* 29, 435 (1979).
- [132] F. Matsukura, A. Oiwa, A. Shen, Y. Sugawara, N. Akiba, T. Kuroiwa, H. Ohno, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. "Growth and properties of (Ga,Mn)As: a new III-V diluted magnetic semiconductor". *Appl. Surf. Sci.* **113-114** (1997).
- [133] A. Arrott and J. E. Noakes. "Approximate equation of state for nickel near its critical temperature". *Phys. Rev. Lett.* **19**, 786 (1967).
- [134] H. Ohno, F. Matsukura, A. Shen, Y. Sugawara, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye. M. Scheffler and R. Zimmermann, editors. In M. Scheffler and R. Zimmermann, editors, *Proc. 23rd International Conference on the Physics of Semiconductors Berlin* 1996, 405. World Scientific, Singapore, 1996.
- [135] Landolt Börnstein (New series). Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, volume 27a of III. Springer - Verlang Berlin; Heidelberg; New York, 1982.

- [136] H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. Van Roy, and K. Onodera. "Magneto-optical properties and the potential application of GaAs with magnetic MnAs nanoclusters". *Appl. Phys. Lett.* **76**, 97 (2000).
- [137] G. Kreiner and H. Jacobs. "Magnetische struktur von h-Mn<sub>3</sub>N<sub>2</sub>". J. Alloys and Comp. 183, 345 (1992).
- [138] M. Zajac. GaMnN nowy półprzewodnik półmagnetyczny. praca magisterska, 1996.
- [139] M. Zając, J. Gosk, M. Kamińska, A. Twardowski, T. Szyszko, and S. Podsiadlo. "Paramagnetism and antiferromagnetic d-d coupling in GaMnN magnetic semiconductor.". *Apll. Phys. Letter*, (submitted) (2001).
- [140] A. Twardowski, D. Heiman, M.T. Liu, Y. Shapira, and M. Demianiuk. "Raman spectroscopy of CdCrS". *Phys. Rev. B* 53, 10728 (1996).
- [141] J. Blinowski and P. Kacman. "Kinetic exchange in diluted magnetic semiconductors". *Phys. Rev. B* 46, 12298 (1992).
- [142] A.K. Bhattacharjee. "Interaction between band electrons and transition-metal ions in diluted magnetic semiconductors". *Phys. Rev. B* 46, 5266 (1992).
- [143] A.K. Bhattacharjee. "Chromium-based diluted magnetic semiconductors". *Phys. Rev. B* 49, 13987 (1994).
- [144] W. Mac, Nguyen The Khoi, A. Twardowski, J.A. Gaj, and M. Demianiuk. "Ferromagnetic p-d exchange in ZnCrSe diluted magnetic semiconductor". *Phys. Rev. Letters* 71, 2327 (1993).
- [145] W. Mac, A. Twardowski, and M. Demianiuk. "s,p-d exchange interaction in Cr-based diluted magnetic semiconductors". *Phys. Rev. B* 54, 5528 (1996).
- [146] J.A. Gaj. In M. Balkanski and M. Averous, editors, *Diluted Magnetic Semiconductors*, chapter 7, 275. Plenum Press, 1991.
- [147] J. P. Lascaray. In M. Balkanski and M. Averous, editors, *Diluted Magnetic Semiconductors*. Plenum Press, 1991.
- [148] K. Ando, T. Hayashi, M. Tanaka, and A. Twardowski. "Magneto-optic effect of the ferromagnetic diluted magnetic semiconductor GaMnAs". J. Appl. Phys. 83, 6548 (1998).
- [149] B. Beschoten, P.A. Crowell, I. Malajovich, D.D. Awschalom, F. Matsukura, A. Shen, and H. Ohno. "Magnetic circular dichroism studies of carrier-induced ferromagnetism in  $(Ga_{1-x}Mn_x)As$ ". *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3073 (1999).
- [150] J. Yoshino. "Electronic and magnetic properties of GaMnAs". Proc. Japanese-Polish Symposium on Diluted Magnetic Semiconductors, Warszawa, 69 (1997).
- [151] AK. Bhattacharjee and C. Benoit a la Guillaume. "Model for the Mn acceptor in GaAs.". Solid State Commun. 113, 17 (1999).
- [152] H. Ohno, N. Akiba, F. Matsukura, A. Shen, K. Ohtani, and Y. Ohno. "Spontaneous splitting of ferromagnetic (Ga,Mn)As valence band observed by resonant tunneling spectroscopy". *Appl. Phys. Lett.* **73**, 363 (1998).
- [153] M. Herbich, Ł. Kłopotowski, W. Mac, A. Stachow, A. Twardowski, J. Tworzydło, and M. Demianiuk. "Influence of local potentials on spin-splitting in diluted magnetic semicnoductors". J. Crystal Growth 184/185, 992 (1998).
- [154] G. Lasher and F. Stern. "Spontaneous and stimulated recombination radiation in semiconductors". *Phys. Rev.* **133**, A553 (1964).
- [155] D.M. Eagles. "Optical absorption and recombination radiation in semiconductors due to transitions between hydrogen-like acceptor impurity levels and the conduction band". *Phys. Chem. Solids* 16, 76 (1960).
- [156] G. Gobel. "Recombination without k-selection rules in dense electron-hole plasmas in high-purity GaAs lasers". *Appl. Phys. Lett.* **24**, 492 (1974).
- [157] L. Bonch-Bruevich. "Theory of the highly doped semiconductors". *Fiz. Tverd. Tela.* **4**, 2660 (1962).
- [158] E.O. Kane. "Thomas-Fermi approach to impure semiconductor band structure". *Phys. Rev.* 131, 79 (1963).
- [159] I.M. Lifshitz. "Structure of the energy spectrum of impurity bands in disordered solid solutions". *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 44, 1723 (1963).
- [160] B.I. Halperin and M. Lax. "Impurity-band tails in the high density limit. I. Minimum counting methods". *Phys. Rev.* **148** (1966).
- [161] P. van Mieghem. "Theory of band tails in heavily doped semiconductors". Previews of Modern Physics 64, 755 (1992).
- [162] A.A. Klochikhin. "Fluctuation tail of valence bands in hydrogenated amorphous silicon". *Phys. Rev. B.* 52, 10979 (1995).
- [163] J. Singh. "Influence of disorder on the electronic structure of amorphous silicon". *Phys. Rev. B* 23, 4156 (1981).
- [164] O. Madelung. Introduction to Solid State Theory. Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1996.
- [165] M.J. Adams M. Osinski and. "Gain spectra of quaternary semiconductors". *IEE Proc* 129, 229 (1982).
- [166] W.P. Dumke. "Optical transitions involving impurities in semiconductors". *Phys. Rev.* 132, 1998 (1963).
- [167] B.R. Bennett, R.A. Soref, and J.A. del Alamo. "Carrier-induced change in refractive index of InP, GaAs and InGaAsP". *IEEE J. of Quantum Electronics* **26**, 113 (1990).

- [168] S.U. Dankowski, D. Streb, M. Ruff, P. Kiesel, M. Kneissl, B. Knupfer, G.H. Döhler, U.D. Keil, C.B. Sørensen, and A.K. Verma. "Above band gap absorption spectra of the arsenic antisite defect in low temperature grown GaAs and AlGaAs". *Appl. Phys. Lett.* 68, 37 (1996).
- [169] S.U. Dankowski, P. Kiesel, M. Ruff, D. Streb, S. Tautz, U.D. Keil, C.B. Sørensen, B. Knupfer, M. Kneissl, and G.H. Döhler. ,Optical and electro-optical investigation of low-temperature grown GaAs". *Mat. Science and Eng. B* 44, 316 (1997).