

INSTYTUT FIZYKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Iwona Kowalik

**Stany 3d w strukturze elektronowej powierzchni GaN
modyfikowanej warstwami zawierającymi
metale przejściowe**

**Praca doktorska
wykonana w Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego
Promotor: doc. dr hab. Bogdan Kowalski**



Warszawa, 2006 rok

Streszczenie

Niniejsza praca poświęcona jest badaniom powierzchni GaN oddziałującej z osadzonymi warstwami wybranych metali przejściowych (mangan, tytan, kobalt) oraz z wybranymi ich związkami (MnAs, GaMn). Metodą fotoemisji rezonansowej zbadana została struktura elektronowa układów TM/GaN, zidentyfikowany został wkład stanów TM 3d w zakresie pasma walencyjnego oraz najbliższego stanu rdzeniowego Ga 3d. Określony został przebieg formowania się warstw, oddziaływania atomów TM ze składnikami GaN oraz związki formujące się na interfejsie.

Analiza zgromadzonych danych pozwoliła określić, w jaki sposób zmiana metalu przejściowego, a tym samym zmiana obsadzenia powłoki 3d, wpływa na strukturę elektronową pasma walencyjnego badanego układu TM/GaN. Stwierdzono, że wszystkie TM reagują z powierzchnią GaN i dają wkład do emisji z pasma walencyjnego. Reakcja ta ulega wzmocnieniu podczas wygrzewania układu TM/GaN. Jednak dla różnych metali przejściowych formowanie się interfejsu przebiega w różny sposób, przede wszystkim Mn i Ti w obszarze przypowierzchniowym wchodzi w reakcję z atomami N, natomiast Co tworzy wiązania z Ga.

Osadzanie MnAs na powierzchni GaN prowadzi do uformowania się kropek, co zaobserwowane zostało dla dwóch różnych metod wzrostu warstwy (metodą MBE). W obu przypadkach kropki charakteryzują się podobną morfologią, lecz istotnie różną strukturą elektronową (rozkład emisji sugeruje strukturę NiAs oraz blendy cynkowej). Oba układy wykazują własności ferromagnetyczne.

Badania fotoemisyjne uzupełnione zostały pomiarami ex situ morfologii powierzchni wykonanymi przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM), pomiarami składu chemicznego (SIMS) oraz pomiarami magnetycznymi w magnetometrze SQUID.

Podziękowania

Na ręce wszystkich osób, które przyczyniły się do powstania tej pracy, składam serdeczne podziękowania. Szczególnie wdzięczna jestem swojemu promotorowi, Panu Doc. dr hab. Bogdanowi Kowalskiemu, za opiekę nad przebiegiem pracy, liczne dyskusje i cenne wskazówki naukowe oraz za życzliwe podejście.

Dziękuję Panu Prof. dr hab. Zbysławowi Wilamowskiemu za umożliwienie mi wykonania pracy w kierowanym przez Niego Oddziale Spektroskopii Ciała Stałego Instytutu Fizyki PAN oraz za dyskusje i uwagi.

Pragnę podziękować Panu Prof. dr hab. Bronisławowi Orłowskiemu za stałe zainteresowanie moją pracą, pomoc oraz cenne rozmowy.

Serdeczne podziękowania kieruję również do Pani Mgr inż. Elżbiety Łusakowskiej z Zespołu Fizyki i Technologii Warstw Epitaksjalnych za wykonanie pomiarów morfologii powierzchni badanych kryształów oraz do Pana Dr Macieja Sawickiego z Zespołu Fizyki Zjawisk Spinowych za wykonanie pomiarów magnetycznych, a także liczne rady i wskazówki techniczne oraz naukowe.

Wyrazy wdzięczności pragnę skierować do Pana Dr Janusza Sadowskiego oraz Pana Prof. dr hab. Janusza Kańskiego za wnikliwe dyskusje, cenne informacje oraz wkład do przeprowadzonych badań. Dziękuję Pani Dr Elżbiecie Guzewicz za inspirujące komentarze i uwagi oraz Panu Dr Ryszardowi Iwanowskiemu za życzliwą atmosferę podczas pomiarów fotoemisyjnych. Dziękuję również Panu Prof. dr hab. Robertowi Johnsonowi za pomoc w pokonywaniu problemów technicznych podczas pomiarów na układzie Flipper II w laboratorium HASYLAB.

Pragnę również podkreślić, że badania przedstawione w niniejszej pracy wykonano na kryształach otrzymanych dzięki Pani Dr Izabelli Grzegory z Instytutu Wysokich Ciśnień PAN, której dziękuję za udostępnienie materiału badawczego.

Paniom Mgr Katarzynie Rackiej-Dzietko oraz Mgr Ewie Ilczuk-Przeździeckiej serdecznie dziękuję za koleżeńskie spotkania oraz pomoc w trudnych (i nie tylko) sytuacjach życiowych.

Wszystkim Pracownikom ON 4 Instytutu Fizyki PAN gorąco dziękuję za okazaną mi życzliwość oraz miłą atmosferę.

Serdecznie dziękuję także moim Rodzicom i wszystkim najbliższym za nieustanne wsparcie, wszelką pomoc oraz wyrozumiałość.

Spis treści

1	Wstęp	1
2	Wprowadzenie do struktury elektronowej oraz metody jej badania	9
2.1	Struktura elektronowa półprzewodników	9
2.2	Spektroskopia fotoelektronowa	13
2.3	Tło historyczne	14
2.4	Zakres zastosowań spektroskopii fotoemisyjnej	17
2.4.1	Promieniowanie synchrotronowe	18
2.4.2	Trójstopniowy model fotoemisji	19
2.4.3	Jednostopniowy model fotoemisji	22
2.4.4	Możliwości pomiarowe	24
2.4.5	Fotoemisja rezonansowa	25
2.4.6	Układy pomiarowe	27
2.5	Preparacja atomowo czystej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$)-(1 $\times$ 1)	30
2.6	Normalizacja wyników	32
3	Właściwości GaN i jego struktura elektronowa	35
3.1	Informacja o badanych próbkach	35
3.2	Struktura krystaliczna i rekonstrukcja powierzchni	36
3.3	Struktura elektronowa GaN	38
4	Fotoemisyjne badania TM/GaN	49
4.1	Mn/GaN	49
4.1.1	Wyniki i dyskusja	50
4.1.2	Podsumowanie	68
4.2	Ti/GaN	71
4.2.1	Wyniki fotoemisyjne i dyskusja	71
4.2.2	Podsumowanie	79
4.3	Co/GaN	80
4.3.1	Wyniki i dyskusja	80

4.3.2	Podsumowanie	90
4.4	Morfologia powierzchni warstw (Mn,Ti,Co)/GaN	92
5	Badania MnAs/GaN	97
5.1	MnAs/GaN	97
5.1.1	Przebieg procesu wzrostu warstwy MnAs oraz morfologia powierzchni	98
5.1.2	Wyniki fotoemisyjne i ich dyskusja	100
5.1.3	Własności magnetyczne układu MnAs/GaN	113
5.1.4	Podsumowanie	115
6	Podsumowanie	117

Rozdział 1

Wstęp

Azotek galu (GaN), któremu poświęcona jest niniejsza praca, wzbudził zainteresowanie około 30 lat temu, kiedy dostrzeżono jego własności korzystne dla zastosowań optoelektronicznych. Podobnie jak inne szerokoprzerwowe azotki grupy III, GaN (o przerwie wzbronionej 3.4 eV) posiada takie zalety, jak wysoki współczynnik absorpcji oraz możliwość doboru odpowiedniej długości fali poprzez zmianę składu kryształów mieszanych. W ostatnich kilku latach nastąpił znaczny postęp w rozwoju przyrządów optoelektronicznych na bazie azotków grupy III. Obecnie powstają diody świecące w obszarze wysokoenergetycznym (zakres od zieleni, poprzez światło niebieskie do nadfioletu) oraz półprzewodnikowe lasery pracujące w zakresie spektralnym światła niebieskiego i nadfioletu. Ponadto materiały te z powodzeniem wykorzystywane są w przyrządach elektronicznych o wysokiej mocy, wysokiej częstotliwości i elementach pracujących w wysokich temperaturach.

Niniejsza rozprawa poświęcona jest badaniom zarówno powierzchni GaN oddziałującej zarówno z osadzonymi warstwami metali przejściowych (TM) (jak Mn, Ti, Co) jak i z wybranymi ich związkami - MnGa, MnAs. Celem pracy było zbadanie oddziaływania między atomami metali przejściowych a azotkiem galu w układach typu TM/GaN. W formowanej stopniowo (*in situ*, poczynając od ilości metalu mniejszych niż monowarstwa) strukturze TM/GaN możliwe jest obserwowanie oddziaływań między metalem przejściowym a azotkiem galu i wynikającej z nich struktury elektronowej układu, nawet jeśli materiał tego samego rodzaju jest trudny do otrzymania w formie kryształu litego lub warstwy epitaksjalnej do badań struktury elektronowej metodami spektroskopii fotoemisyjnej. Na przykład w przypadku kryształów objętościowych GaN:Mn zawartość domieszki jest zbyt mała a metoda właściwego przygotowania powierzchni warstw epitaksjalnych (hodowanych *ex situ*) nie jest, jak dotąd, opracowana. **Szczególnie istotnym problemem jest identyfikacja wkładu stanów Mn 3d do struktury elektronowej całego układu. Obsadzenie powłoki d, rozkład energetyczny tych stanów na tle pasma walencyjnego, ich hybrydyzacja ze stanami elektronowymi ligandów**

decydują zarówno o własnościach podukładu zlokalizowanych momentów magnetycznych jak i podukładu pasmowych nośników ładunku. Sprzężenie między tymi podukładami decyduje o własnościach magnetycznych i elektrycznych całego kryształu. W szczególności może prowadzić do pojawienia się ferromagnetyzmu w kryształach półprzewodnikowym, tak jak w GaMnAs [1].

Do podstawowych celów niniejszej pracy należy zbadanie struktury elektronowej układów TM/GaN, określenie przebiegu formowania się warstw TM, oddziaływań TM ze składnikami kryształu GaN i identyfikacja ewentualnych związków formujących się na interfejsie. Osiągnięto je poprzez obserwację i interpretację istotnych zmian rozkładu gęstości stanów w paśmie walencyjnym w układach TM/GaN uzyskanych w warunkach ultra wysokiej próżni oraz porównanie wyników z istniejącymi danymi doświadczalnymi oraz teoretycznymi dotyczącymi rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych i związków III-V z metalami przejściowymi.

Badania przedstawione w poniższej pracy wpisują się w bogato ostatnio rozwijany nurt badań nad opracowaniem nowych technologii informatycznych. Dotychczasowa szybka ewolucja klasycznej elektroniki, jaka dokonywała się w ciągu ostatniego ćwierćwiecza, doprowadziła do ogromnego postępu w tej dziedzinie. Droga tego rozwoju polegała głównie na miniaturyzacji układów elektronicznych. Zmniejszanie rozmiarów elementów półprzewodnikowych pociąga za sobą wzrost wpływu efektów powierzchniowych kryształu na parametry elementów elektronicznych, ponieważ przerwanie okresowości struktury krystalicznej powoduje deformację potencjału kryształu i wpływa na procesy elektronowe w obszarze przypowierzchniowym. Powierzchnia odgrywa więc coraz ważniejszą rolę w fizyce półprzewodników, a zjawiska powierzchniowe stały się przedmiotem zainteresowania oraz intensywnych badań. Jedną z podstawowych metod, która dostarcza szczegółowych informacji o strukturze elektronowej półprzewodników, a szczególnie warstw przypowierzchniowych, jest spektroskopia fotoemisyjna. Jako metoda powierzchniowo czuła jest doskonałym narzędziem do poznania własności obszarów przypowierzchniowych i zjawisk zachodzących na interfejsie. Wyniki uzyskane tą metodą stanowią główny trzon niniejszej pracy.

Stosowana obecnie technologia półprzewodnikowa zbliża się do granic możliwości dalszej miniaturyzacji ze względu na bariery techniczne oraz fizyczne (ziarnistość materii, podatność na fluktuacje termiczne itp.), w związku z czym konieczne staje się poszukiwanie innych możliwości - nowych efektów fizycznych oraz materiałów, które otworzą alternatywną drogę rozwoju technologii elektronicznej. Obecnie najlepszą drogą wydaje się wykorzystanie nowych własności (zjawisk kwantowych takich jak tunelowanie) w starych i dobrze poznanych już strukturach. Od kilku lat myśli się o wykorzystaniu nie tylko ładunku, ale i spinu jako dodatkowego stopnia swobody dla transportu informacji (półprzewodnikowa elektronika spinowa = spintronika). W tym celu należy nauczyć się wytwarzać prądy spinowo-spolaryzowanych nośników oraz manipulować nimi. Ponieważ technologia

struktur półprzewodnikowych dla związków grupy III-V i II-VI jest bardzo dobrze poznana, najlepszym rozwiązaniem byłoby opracowanie metod otrzymywania materiałów tego typu wzbogaconych o sprzężone z własnościami półprzewodnikowymi silne własności magnetyczne.

Z tego punktu widzenia obiecująca okazała się klasa materiałów zwanych półprzewodnikami półmagnetycznymi (lub rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi DMS¹), których idea powstała m. in. w Polsce w końcu lat 70-tych, a polega na utworzeniu swego rodzaju hybrydy półprzewodnika z magnetykiem [2]. Materiały te powstają na skutek zastąpienia w związku półprzewodnikowym części kationów niemagnetycznych kationami pierwiastków magnetycznych, wnoszących do układu lokalny moment magnetyczny. I tu bardzo ważną rolę odgrywają metale przejściowe, które w fizyce półprzewodników od lat znajdują wiele zastosowań. Kiedyś przyciągały one uwagę i były szeroko badane jako głębokie centra domieszkowe [3, 4]. Metal przejściowy, wprowadzony do matrycy półprzewodnikowej jako źródło niezapełnionej powłoki z silnie zlokalizowanymi elektronami d, a przez to lokalnym momentem magnetycznym, to nowe i bardzo ważne zastosowanie tego rodzaju pierwiastków (obok ziem rzadkich z niezapełnioną powłoką f). Specyfika rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych polega na tym, że w odpowiednio dobranych warunkach mogą one wykazywać zarówno własności półprzewodników jak i magnetyków, przy czym jedne własności mogą wpływać na drugie. Za szczególne cechy magneto-optyczne i magneto-transportowe tych materiałów odpowiedzialne jest oddziaływanie elektronów 3d metali przejściowych zarówno z elektronami d innych jonów Mn (oddziaływanie d-d) jak i z elektronami walencyjnymi (sp-d). Pierwsze z nich odpowiedzialne jest za własności magnetyczne półprzewodników półmagnetycznych. Oddziaływanie wymienne sp-d wpływa na strukturę pasmową, rozkład stanów elektronowych i rozpraszanie nośników - a więc za własności transportowe półprzewodników półmagnetycznych, odmienne od własności ich niemagnetycznych odpowiedników.

Początkowo koncentrowano się na wytwarzaniu DMS na bazie materiałów grupy II-VI. Po opanowaniu technologii otrzymywania stopów półprzewodnikowych metodami nierównowagowymi (przede wszystkim epitaksja z wiązek molekularnych MBE), prace rozszerzyły się także na związki III-V. Duże znaczenie w rozwoju materiałów DMS tej drugiej grupy miało wykrycie ferromagnetyzmu w (In,Mn)As [5] oraz (Ga,Mn)As [1]. W przypadku materiałów III-V mangan wprowadza do matrycy półprzewodnikowej nie tylko moment magnetyczny, którego źródło stanowi 5 elektronów z powłoki d, ale ze względu na swoją dwuwartościowość jony Mn stanowią także centra akceptorowe dostarczające po jednej dziurze. W przypadku najbardziej poznanego GaMnAs dla typowych koncentracji manganu rzędu 5% oznacza to koncentrację dziur do 10^{21} cm^{-3} . Zważywszy na przewidywania prac

¹ang. Diluted Magnetic Semiconductors

teoretycznych opisujących mechanizm indukowania sprzężenia ferromagnetycznego poprzez nośniki ładunku, odpowiednio duża ilość dziur w tego typu materiałach jest bardzo istotna [6]. Najwyższa dotychczas uzyskana temperatura Curie osiągnięta została dla epitaksjalnych warstw GaMnAs o koncentracji 8-9% Mn i wynosi 173 K [7]. Jednak wciąż istnieją nadzieje na osiągnięcie ferromagnetyzmu w półprzewodniku w temperaturach wyższych niż pokojowa. Prace teoretyczne szacujące oczekiwane wartości temperatury Curie w różnych półprzewodnikach wykazały, że GaN (obok ZnO) z manganem (również przy zawartości 5% Mn i koncentracji dziur wyższej niż 10^{20} cm^{-3}) lub innymi metalami przejściowymi jest obiecującym materiałem, budzącym nadzieje na zastosowania jako wysokotemperaturowy półprzewodnik ferromagnetyczny - nawet w temperaturach wyższych niż pokojowa [6]. Tak optymistyczne prognozy stały się podstawą wielu badań zmierzających do otrzymania tego materiału z dużą zawartością Mn. Raportowane obserwacje ferromagnetycznych własności tych układów [8, 9, 10] nadal jednak wymagają pełnego potwierdzenia, szczególnie ze względu na możliwość tworzenia się wytrąceń obcych faz ferromagnetycznych. Dlatego w poniższej pracy podjęto badania umożliwiające prześledzenie zmian i reakcji zachodzących na interfejsie TM/GaN. Zastosowane powierzchniowe domieszkowanie z warstwy Mn osadzonej na powierzchni kryształu jest jedną z metod otrzymania półprzewodnika zawierającego mangan [8]. Badania tak otrzymanego związku pozwalają na szczegółowe zbadanie oddziaływań między Mn a czystą powierzchnią GaN i mogą wnieść ważny wkład do wiedzy na temat mechanizmów formowania się półprzewodników ferromagnetycznych na bazie GaN. Naturalnym rozszerzeniem tych prac jest poszukiwanie innych materiałów ferromagnetycznych, które mogą zostać osadzone na półprzewodniku i ewentualnie stanowić źródło spolaryzowanych spinowo elektronów w urządzeniach spintronicznych.

W celu realizacji wyżej wymienionych zamierzeń przeprowadzone zostały badania metodą spektroskopii fotoemisyjnej, zwłaszcza rezonansowej, która umożliwia obserwację wkładu stanu Mn 3d do emisji z pasma walencyjnego. Widma fotoemisyjne (krzywe rozkładu energetycznego fotoelektronów) zmierzone zostały dla warstw TM o różnych grubościach, nakładanych *in situ* w warunkach ultra wysokiej próżni. Eksperymenty te uzupełnione zostały, przy wykorzystaniu współpracy z grupami badawczymi w Instytucie Fizyki PAN, pomiarami morfologii powierzchni przy użyciu AFM, oraz własności magnetycznych - metodą SQUID, a także pomiarami SIMS na Uniwersytecie Namur, w laboratorium FUNDP (Belgia).

Po Wstępie, w **rozdziale 2** pracy, przedstawiono podstawowe informacje dotyczące struktury elektronowej półprzewodników oraz krótko nawiązano do efektów powierzchniowych. Omówiona została także technika spektroskopii fotoemisyjnej wraz z modelem teoretycznym oraz z uwzględnieniem fotoemisji rezonansowej. W tej części pracy zawarty został także opis układów eksperymentalnych Flipper II (HASYLAB) oraz BL41 (MAX-lab), na których przeprowadzone zostały wszystkie omówione niżej eksperymenty.

Przedstawiona została także procedura preparacji atomowo czystej powierzchni azotowej GaN oraz procedura normalizacji wyników. Zasadnicza część pracy zawarta została w rozdziałach 3-5. **Rozdział 3** zawiera opis struktury krystalicznej GaN oraz szczegóły dotyczące rekonstrukcji powierzchni tego materiału. Omówione zostały także wyniki badań fotoemisyjnych czystego GaN dla powierzchni $(000\bar{1})$ - rozkład gęstości stanów zmierzony został zarówno w kierunku normalnej do powierzchni, jak również w funkcji kąta. W **rozdziale 4** omówiona została struktura elektronowa GaN powierzchni i obszaru przypowierzchniowego po poszczególnych etapach stopniowego osadzania warstw wybranych metali przejściowych (Mn, Ti, Co) oraz wygrzewania układu. Zbadane zostały różnice formowania się interfejsu w zależności od liczby elektronów na powłoce 3d osadzanych atomów. **Rozdział 5** poświęcony został w całości badaniom formowania się na powierzchni GaN kropek MnAs oraz ich struktury elektronowej. Omówiony został przebieg wzrostu warstw monitorowany przy zastosowaniu metody RHEED i LEED. Omówiona została morfologia powstałych kropek. Wyznaczona została struktura elektronowa układu MnAs/GaN oraz wyodrębniony został rozkład emisji stanów MnAs - różny dla różnych metod osadzania warstw, co świadczy o uformowaniu kropek MnAs o różnych strukturach elektronowych. **Rozdział 6** stanowi podsumowanie pracy i zawiera najważniejsze wnioski wypływające z przeprowadzonych i omówionych badań.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały częściowo opublikowane w następujących artykułach:

1. B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, J. Sadowski, I.A. Kowalik, J. Kanski, I. Grzegory, S. Porowski, *Electronic structure of GaN(000 $\bar{1}$)-(1 $\times$ 1) surface - an angle resolved photoemission study*, Proc. 26th International Conference on the Physics of Semiconductors (ICPS) 29 July - 2 August 2002, C4.5
2. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, S. Mickevičius, R.L. Johnson, I. Grzegory, S. Porowski, *Photoemission study of Mn/GaN*, Surface Science 566-568, 457 (2004)
3. B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, J. Sadowski, I.A. Kowalik, J. Kanski, I. Grzegory, S. Porowski, *Electronic structure of GaN (000 $\bar{1}$)-(1 $\times$ 1) surface*, Surface Science, 548, 220 (2004)
4. B.J. Kowalski, I.A. Kowalik, R.J. Iwanowski, E. Lusakowska, M. Sawicki, J. Sadowski, I. Grzegory, S. Porowski, *MnAs overlayer on GaN(000 $\bar{1}$)-(1 $\times$ 1) - it's growth, morphology and electronic structure*, Acta Physica Polonica A105, 645 (2004)
5. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, P. Kaczor, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, R.L. Johnson, L. Houssiau, J. Brison, I. Grzegory, S. Porowski, *Resonant photoemission study of Ti interaction with GaN surface*, Surface Science 600, 873 (2006)

w raportach:

1. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, J. Sadowski, J. Kanski, I. Grzegory, S. Porowski, *Mn on GaN - a resonant photoemission study*, Activity Report 2002, MAX-lab National Laboratory Lund, 94 (2003)
2. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, S. Mickevičius, R.L. Johnson, I. Grzegory, S. Porowski, *Photoemission study of Mn/GaN*, Proc. HASYLAB-Users Meeting, January, 2004, HASYLAB am DESY, Annual Rep.1, 779 (2003)
3. B.J. Kowalski, I.A. Kowalik, P. Kaczor, R.J. R.L. Johnson, I. Grzegory, S. Porowski, *Ti on GaN surface - a resonant photoemission study*, Proc. HASYLAB-Users Meeting, January, 2004, HASYLAB am DESY, Annual Rep.1, 805 (2003)

oraz przedstawione zostały na konferencjach:

1. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, S. Mickiewicz, R.L. Johnson, S. Porowski, I. Grzegory, *Badania fotoemisyjne GaN/Mn*, VIII Warsztaty Fizyki Półprzewodników Półmagnetycznych, Obory 2003
2. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, S. Mickevicius, R.L. Johnson, I. Grzegory, S. Porowski, *Photoemission study of Mn/GaN*, International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 2003
3. I Kowalik, B.J. Kowalski, P. Kaczor, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, R.L. Johnson, L. Houssian, J. Brison, I. Grzegory, S. Porowski, *Ti interaction with GaN surface-a resonant photoemission study*, Bulletin of the Polish Synchrotron Radiation Society 3, 58 (2004)
4. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, E. Łusakowska, J. Sadowski, I. Grzegory, S. Porowski, *Mn, MnGa and MnAs on GaN(0001)-(1 1) surface*, Bulletin of the Polish Synchrotron Radiation Society 3, 78 (2004)
5. B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, E. Łusakowska, I.A. Kowalik, J. Sadowski, I. Grzegory, S. Porowski, *MnAs layer on on GaN(0001)-(1 1) - its growth, morphology and electronic structure*, XXXIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 2004, Abstract booklet, 90 (2004)
6. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, P. Kaczor, B.A. Orlowski, E. Łusakowska, R.L. Johnson, L. Houssian, J. Brison, I. Grzegory, S. Porowski, *A resonant photoemission study of Ti/GaN*, XXXIII International School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 2004, Abstract booklet, 123 (2004)

7. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, P. Kaczor, E. Łusakowska, S. Mickevicius, R.L. Johnson, L. Houssian, J. Brison, I. Grzegory, S. Porowski, *Interaction of Mn and Ti atoms with GaN surface - a resonant photoemission study*, European Materials Research Society, E-MRS Fall Meeting, Warszawa 2004, Abstract booklet, 100 (2004)
8. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, P. Dziawa, E. Lusakowska, R.L. Johnson, J. Brison, L. Houssian, I. Grzegory, S. Porowski, *Co/GaN interface formation - a resonant photoemission*, XXXIV Internacional School on the Physics of Semiconducting Compounds, Jaszowiec 2005
9. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, P. Kaczor, B.A. Orlowski, E. Lusakowska, R.L. Johnson, L. Houssian, J. Brison, I. Grzegory, S. Porowski, *Resonant photoemission study of Ti/GaN interface formation*, 13th International Congress on Thin Films & 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Stockholm 2005
10. B.J. Kowalski, R.J. Iwanowski, E. Lusakowska, I.A. Kowalik, M. Sawicki, J. Sadowski, I. Grzegory, S. Porowski, *MnAs grown on GaN(0001)-(1 1) surface*, 13th International Congress on Thin Films & 8th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Stockholm 2005
11. I.A. Kowalik, B.J. Kowalski, B.A. Orlowski, P. Dziawa, E. Lusakowska, R.L. Johnson, J. Brison, L. Houssian, I. Grzegory, S. Porowski, *A resonant photoemission study of Co/GaN system*, 6. Krajowe Sympozjum Użytkowników Promieniowania Synchrotronowego, Warszawa 2005

Rozdział 2

Wprowadzenie do struktury elektronowej oraz metody jej badania

2.1 Struktura elektronowa półprzewodników

O własnościach fizycznych (szczególnie elektrycznych) materiału decyduje wzajemne ułożenie pasm energetycznych i ich zapełnienie przez elektrony - a więc tzw. struktura elektronowa. Struktura ta jest związana z kształtem i wzajemnym ułożeniem orbitali atomowych, czyli funkcją falową elektronów w atomach wchodzących w skład kryształu. Elektrony wewnętrzne, a więc znajdujące się na orbitalach położonych blisko jądra atomowego (np. w krzemie: 1s, 2s, 2p), mają stany kwantowe zlokalizowane (głęboko związane), nazywane stanami rdzeniowymi (elektrony te wraz z jądrem stanowią rdzeń atomowy). Elektrony znajdujące się na orbitalach zewnętrznych (np. w krzemie: 3s, 3p) zwane są elektronami walencyjnymi lub elektronami wartościowości. Kryształ, jako zbiór atomów ułożonych w periodycznej sieci (gdzie na 1 cm³ przypada około 10²³ jąder atomowych), ze względu na skomplikowany charakter zagadnienia opisywany jest przy pomocy przybliżeń.

W przypadku elektronów najslabiej związanych z atomami (elektrony zdelokalizowane) stosowane jest tak zwane przybliżenie słabego wiązania. Znajduje ono zastosowanie zwłaszcza dla materiałów z wiązaniem metalicznym, ze względu na charakterystyczne dla tych kryształów uwspólnienie elektronów z powłok walencyjnych. W ramach tej metody rozpatruje się ruch jednego elektronu w polu jąder oraz w średnim polu wszystkich pozostałych elektronów (przybliżenie jednoelektronowe). W kryształe elektron porusza się w periodycznym polu sił, a jego stan energetyczny określa równanie Schrödingera:

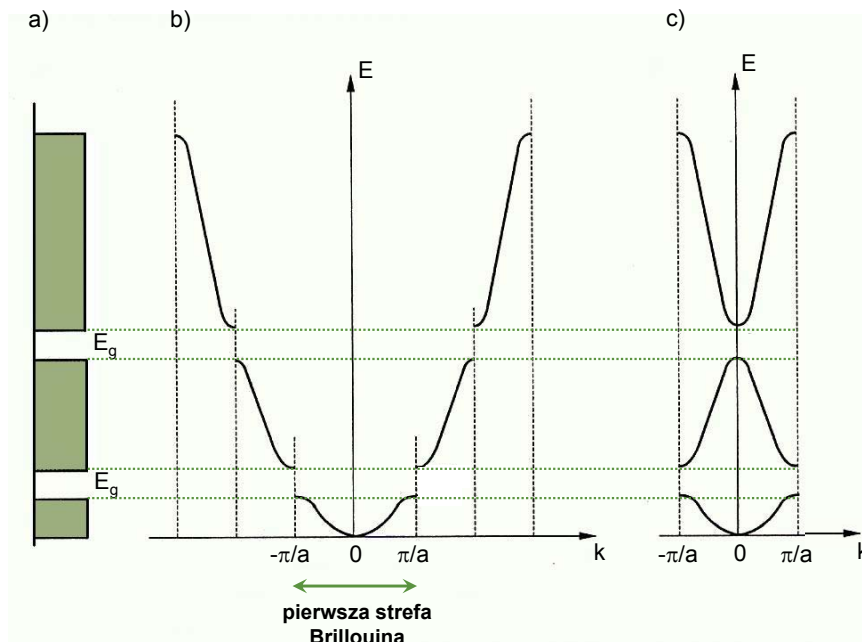
$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m_0}\nabla^2\psi + V(\vec{r})\psi \quad (2.1)$$

Jak wykazał Bloch, rozwiązaniem tego równania w przypadku przestrzennej periodyczności

potencjału pola jest funkcja w postaci:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.2)$$

gdzie $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ jest amplitudą funkcji o tej samej periodyczności co periodyczność potencjału (i okres sieci), a $\vec{k}$ jest wektorem falowym elektronu. A zatem funkcja falowa uwspólniona na cały kryształ elektronu jest iloczynem fali płaskiej $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ oraz funkcji mającej okresowość sieci krystalicznej. Okresowy czynnik wyraża stopień związania elektronu w wyniku oddziaływania z jądrem atomowym. Na skutek działania periodycznego pola sieci (w najprostszym przybliżeniu jednorodny rozkład prostokątnych barier potencjału opisany modelem Kröniga-Penney'a), dopuszczalne wartości energii tworzą szereg pasm dozwolonych i wzbronionych (rys. 2.1). Zakres przestrzeni wektorów falowych $\vec{k}$ odpowiadający kwaziciągłym zmianom energii elektronu nazywany jest strefą Brillouina, która na rysunku przedstawiona jest dla przypadku kryształu jednowymiarowego. Na gruncie omawianej metody pasma wzbronione powstają w wyniku odbicia braggowskiego fal elektronowych od płaszczyzn atomowych sieci. Funkcja Blocha przesunięta o wektor sieci odwrotnej pozostaje taka sama, a więc wystarczy rozpatrzyć strukturę elektronową w obszarze pierwszej strefy Brillouina. W kryształach trójwymiarowych granice stref Brillouina przyjmują postać zamkniętych powierzchni wielościennych, a ich kształt zależy od struktury krystalicznej materiału.



Rysunek 2.1: Struktura pasmowa $E(k)$ przedstawiona schematycznie (a) oraz w reprezentacji strefy rozwiniętej (b) i strefy zredukowanej (c) [11].

W przypadku kryształów o wiązaniach jonowych lub kowalencyjnych, a więc także w półprzewodnikach, bardziej sprawdza się przybliżenie silnie związanych elektronów

(elektronów zlokalizowanych), zwane modelem ciasnego wiązania. Stany energetyczne elektronów w atomach stanowią zbiór poziomów dyskretnych. W przypadku kryształu, a więc przy tak dużej liczbie atomów znajdujących się w małych odległościach pojawia się ich wzajemne oddziaływanie - funkcje falowe elektronów zaczynają się przekrywać. Przekrywanie się elektronów zewnętrznych poszczególnych atomów, a więc elektronów walencyjnych, staje się na tyle duże, że na skutek rozszczepienia atomowych poziomów energetycznych odpowiadające im pasma dozwolonych wartości energii (składających się z dużej ilości leżących blisko siebie podpoziomów dyskretnych, których liczba jest równa ilości atomów w kryształce, a energia zmienia się w sposób kwaziciągły) stają się szerokie (do 10 eV). Wielkość tego rozszczepienia, a tym samym szerokość pasma zależy od konfiguracji elektronów w atomie i oddziaływania elektronów sąsiednich atomów sieci na dany poziom energetyczny. Im bliżej jądra atomowego znajduje się powłoka elektronowa, tym mniejsze jest przekrywanie się funkcji falowych elektronów i tym węższe są wówczas odpowiednie pasma energetyczne (elektrony na powłokach rdzeniowych tworzą pasma o szerokości 0.1 - 0.01 eV).

Półprzewodniki charakteryzują się tym, że w temperaturze zera bezwzględnego energie wszystkich elektronów walencyjnych mieszczą się w obszarze pasma podstawowego, podczas gdy w temperaturach wyższych pojawia się znaczna ilość elektronów o energiach w zakresie pasma przewodnictwa (wówczas część stanów pasma walencyjnego pozostaje nieobsadzona).

W półprzewodnikach samoistnych przerwa energetyczna nie zawiera żadnych dozwolonych stanów energetycznych z wyjątkiem obszarów przypowierzchniowych, gdzie utracona periodyczność struktury w kierunku prostopadłym do powierzchni powoduje deformację potencjału i wywiera wpływ na procesy elektronowe w tym obszarze. W warstwach przypowierzchniowych mogą pojawiać się dodatkowe stany w obszarze energii wzbronionych, tak zwane stany powierzchniowe. Powstają one w wyniku nagłego przerwania obszaru okresowego potencjału (powierzchnia) oraz jej rekonstrukcją (samoistne stany powierzchniowe), a także na skutek oddziaływań związanych z defektami, zanieczyszczeniami czy adsorbowanymi obcymi atomami (adsorpcyjne stany powierzchniowe). Koncentracja stanów powierzchniowych i ich położenie zmieniają się w wyniku reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni (występują tam niewysyczone wiązania) oraz rodzaju adsorbowanych atomów. Ponadto zmiany powierzchniowej struktury elektronowej objawiają się w postaci zagięcia pasm energetycznych w pobliżu powierzchni pod wpływem zmiany potencjału elektrostatycznego na granicy sieci krystalicznej. Zlokalizowane w przerwie energetycznej stany powierzchniowe mogą zostać w różnym stopniu obsadzone przez nośniki, co powoduje pojawienie się powierzchniowej warstwy ładunku przestrzennego, a to pociąga za sobą zakrzywienie pasm energetycznych. Zakrzywienie to zależy od koncentracji nośników przy powierzchni oraz od występujących tam stanów powierzchniowych.

Występowanie lokalnych stanów energetycznych elektronów po raz pierwszy na

drodze teoretycznej wykazał Tamm [12], który w swoich rachunkach przyjął założenie o niesymetrycznym przebiegu potencjału w otoczeniu ostatniej warstwy atomowej w związku z zakończeniem sieci krystalicznej. Tamm wykorzystał przy tym model Kröniga - Penney'a, a więc rozkład potencjału opisał przez prostokątne bariery potencjału. W ten sposób Tamm wykazał występowanie jednego stanu powierzchniowego położonego nieco poniżej krawędzi pasma dozwolonego. Inne podejście do problemu stanów powierzchniowych zastosował Schockley [13], który założył okresowy przebieg potencjału aż do ostatniej warstwy atomowej, z symetryczną względem środka atomu studnią potencjału. Schockley rozważył proces tworzenia się kryształu z atomów, a stany powierzchniowe pojawiają się przy takiej wartości stałej sieci a , przy której następuje nakładanie się pasm energetycznych. W ten sposób powstają dwa poziomy energetyczne położone w pobliżu środka przerwy energetycznej, przy czym jeden odszczepił się od górnego pasma dozwolonego, a drugi od dolnego.

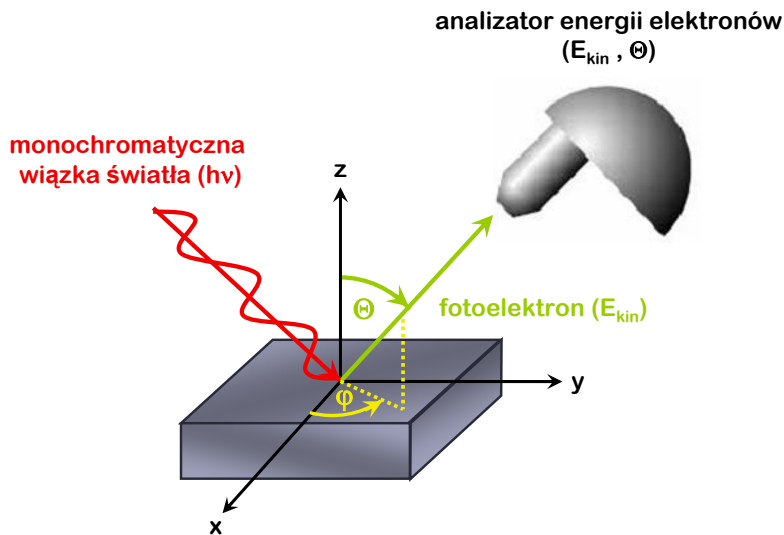
Zależność energii stanów od wektora falowego $E(k)$ wynika ze struktury krystalicznej materiału oraz struktury elektronowej atomów wchodzących w skład komórki elementarnej. Każde wprowadzenie dodatkowego składnika do sieci krystalicznej modyfikuje strukturę elektronową, w zależności od konfiguracji jonów w nowym składzie chemicznym. W przypadku kryształów mieszanych sytuacja się komplikuje, ponieważ struktura elektronowa zmienia się w wyniku zamiany kationów, które różnią się strukturą powłok elektronowych oraz promieniem jonowym. Szczególnie ważne są metale przejściowe, ponieważ są one szczególnie aktywne, ze względu na występujące w ich przypadku elektrony powłoki d, które biorą udział w tworzeniu wiązań.

2.2 Spektroskopia fotoelektronowa

Bezpośrednie badanie elektronowych stanów energetycznych w ciele stałym możliwe jest dzięki metodzie spektroskopii fotoemisyjnej (PES¹). Zasada tej techniki oparta jest na zjawisku fotoelektrycznym i polega na wzbudzeniu elektronu oraz jego emisji do próżni w wyniku działania monochromatycznej wiązki promieniowania elektromagnetycznego (rys.2.2). Jeśli energia kinetyczna elektronu, początkowo znajdującego się w stanie o energii wiązania E_B , dostatecznie wzrośnie na skutek oddziaływania z fotonem o energii $\hbar\omega$, wówczas elektron taki pokona barierę potencjału związaną z pracą wyjścia i opuści kryształ. W eksperymencie fotoemisynym mierzona jest energia kinetyczna fotoelektronów, która w przypadku jednoelektronowego wzbudzenia opisana jest zależnością:

$$E_{kin} = \hbar\omega - E_B - \phi, \quad (2.3)$$

gdzie $\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi}$ jest pracą wyjścia materiału. Potencjał na zewnątrz kryształu nazywany jest poziomem próżni i oznaczony został jako E_{vacuum} . Widma fotoemisyjne odwzorowujące zależność liczby wyemitowanych elektronów od ich energii kinetycznej, przy wybranej stałej wartości promieniowania wzbudzającego, odzwierciedlają rozkład gęstości obsadzonych stanów elektronowych w paśmie walencyjnym i na poziomach rdzeniowych (z dokładnością do elementów macierzowych i stanów końcowych) (rys.2.3).



Rysunek 2.2: Schemat eksperymentu fotoemisyjnego.

W zależności od stosowanej energii promieniowania wzbudzającego (energii fotonów) rozróżnia się dwie metody spektroskopii fotoemisyjnej:

- XPS² lub ESCA³, w której stosowana jest energia z zakresu promieniowania rent-

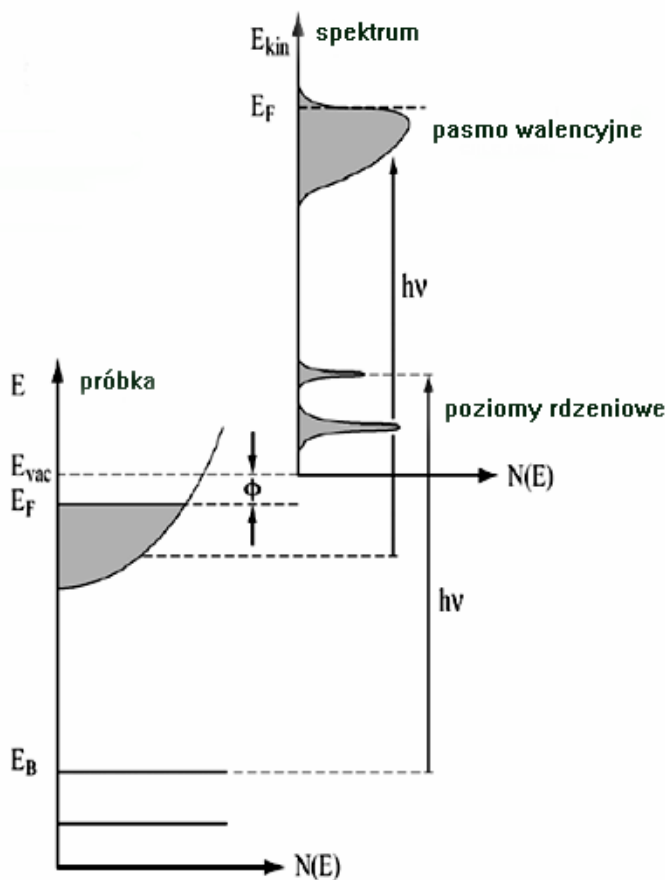
¹ang. PhotoElectron Spectroscopy

²ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy

³ang. Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

genowskiego (100 eV - 10 keV, odpowiadająca długości fali 100 - 1 Å), co umożliwia badanie głębokich stanów rdzeniowych. Technika ta pozwala wyznaczyć skład chemiczny powierzchni oraz zjawiska transferu ładunku pojawiające się na skutek tworzenia się wiązań chemicznych.

- UPS⁴, w przypadku której stosowana energia fotonów obejmuje zakres nadfioletu (10 - 100 eV, czyli długość fali w obszarze 1000 - 100 Å). Technika ta jest podstawową metodą badania struktury pasma walencyjnego, czyli wyznaczania rozkładów gęstości stanów elektronowych DOS w ciele stałym.



Rysunek 2.3: Ogólna zasada spektroskopii fotoemisyjnej [14].

2.3 Tło historyczne

Początków historii metody spektroskopii fotoemisyjnej należy doszukiwać się przynajmniej w roku 1887, kiedy Heinrich Hertz zainspirowany przez swojego byłego profesora Hermanna von Helmholtza, już jako profesor Politechniki w Karlsruhe (Technische

⁴ang. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy

Hochschule) przeprowadził szereg eksperymentów związanych z wytwarzaniem i detekcją promieniowania elektromagnetycznego [15], a mających na celu weryfikację teorii Jamesa Clerka Maxwell'a na temat istoty światła, sformułowanej w 1873 roku. Niemiecki uczony zauważył, że przeskok iskry między dwoma elektrodami ułatwiony jest, gdy jedna z nich zostanie oświetlona promieniowaniem nadfioletowym [16]. Ówczesna wiedza na temat natury światła nie pozwalała na dogłębne zrozumienie charakteru odkrytego w ten sposób zjawiska fotoelektrycznego. Nie był znany nawet elektron, jako nośnik ujemnego ładunku elektrycznego, którego istnienie ogłosił Joseph John Thomson dopiero w 1897 roku. Dwa lata później, wraz z Philipem Lenardem mierząc stosunek e/m cząstek pokazał również, że ujemnie naładowane promieniowanie emitowane w zjawisku fotoelektrycznym pod wpływem padającego promieniowania składa się z elektronów [17, 18]. W tym samym czasie, w roku 1895, podczas badań promieni katodowych Wilhelm Conrad Röntgen przypadkowo odkrył przenikliwe promieniowanie, które ze względu na nieznaną ich naturę nazwał promieniami X (Nagroda Nobla w 1901 roku).

Drogę ku zrozumieniu wspomnianych wyżej zjawisk otworzył Max Planck, przedstawiając w roku 1900 swą hipotezę kwantowania energii w procesach absorpcji i emisji na podstawie badań nad ciałem doskonale czarnym, za co otrzymał Nagrodę Nobla w 1918 roku [3]. W 1905 roku Philip Lenard otrzymał tę samą nagrodę za eksperymentalne określenie własności fotoelektronów [19]. Prowadząc badania promieni katodowych w wysokiej próżni wykazał, że prędkość wyrzucanych elektronów określona jest przez częstotliwość światła, a ich liczba jest proporcjonalna do jego natężenia. Wyniki jego eksperymentów zostały zrozumiane, gdy w tym samym roku Albert Einstein rozszerzył hipotezę Plancka, zakładając istnienie kwantów światła (dziś nazywanych fotonami) oraz dokonał teoretycznego opisu zjawiska fotoelektrycznego, podając równanie wyjaśniające jego cechy ilościowe (Nagroda Nobla w 1921 roku) [20, 21, 22].

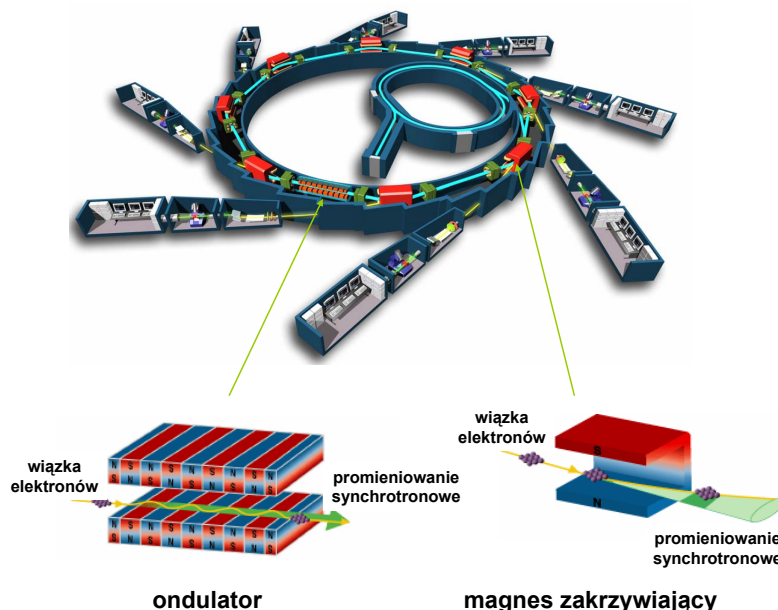
Dzięki szybko poszerzającej się wiedzy o własnościach promieniowania elektromagnetycznego, promieniowanie X stało się szeroko stosowanym narzędziem - choć spór na temat falowej i korpuskularnej natury światła wciąż trwał. Prace Maxa von Lauego opisujące dyfrakcję na kryształach (pierwszy obraz dyfrakcyjny otrzymał w 1912 roku, Nagroda Nobla w 1914) otworzyły drogę do wyznaczania struktur krystalograficznych przy użyciu promieni X. Szczegółowa analiza rozkładu energetycznego fotoelektronów stała się możliwa dzięki zastosowaniu (po raz pierwszy w 1914 roku przez H. Robinsona i W. F. Rawlinsona i E. Rutherforda) linii charakterystycznego promieniowania X do wzbudzania fotoelektronów, co poprawiło rozdzielczość energii fotonów [23, 24].

Jednak z czasem zastosowania lamp rentgenowskich zaczęły się wyczerpywać ze względu na ograniczone możliwości ulepszenia takich parametrów jak kolimacja wiązki, polaryzacja promieniowania czy też zwiększenie jego natężenia. Wykorzystanie promieni X zostało zrewolucjonizowane dzięki odkryciu promieniowania synchrotronowego, jako źródła

promieniowania elektromagnetycznego o ciągłym widmie, intensywnym w szerokim zakresie sięgającym od podczerwieni do obszaru rentgenowskiego, którego wiązka jest silnie skupiona i jednocześnie spolaryzowana. Istnienie takiego promieniowania przewidział John Blewett w 1945 roku, a po raz pierwszy zaobserwowano je w synchrotronie General Electric w Schenectady (USA) w 1947 roku - jako niedogodny produkt powodujący utratę energii cząstek naładowanych przyspieszanych do prędkości relatywistycznych. Kolejne lata zaowocowały licznymi badaniami nad promieniowaniem synchrotronowym oraz rozwojem nowych metod wykorzystujących jego wyjątkowe własności. Krok po kroku pokonywano trudności techniczne związane ze zbyt słabą rozdzielczością energetyczną, a stan powierzchni badanych materiałów poprawiał się dzięki doskonalonej technice wysokopróżniowej, obecnie zapewniającej ciśnienie 10^{-10} - 10^{-11} tora [25]. W latach 1950-1960 jakość uzyskiwanych informacji sprawiła, że spektroskopia fotoemisyjna stała się podstawową metodą do badań nad strukturą elektronową [26, 27].

Początkowo korzystano z akceleratorów wysokich energii, służących do badań nad własnościami cząstek elementarnych oraz oddziaływań fundamentalnych (źródła promieniowania synchrotronowego pierwszej generacji). W latach 60-tych zaczęto budować synchrotrony służące już wyłącznie w celu wykorzystania ich jako silnego źródła promieniowania synchrotronowego (źródła drugiej generacji). W tym czasie Kai Manne Siegbahn prowadził badania w dziedzinie spektroskopii fotoelektronów, które zaowocowały Nagrodą Nobla przyznaną mu (wraz z Nicolaasem Bloembergenem i Arthurem Schawlowem) w roku 1981 za wkład do rozwoju metody XPS [28]. Metoda ta pozwala na otrzymanie informacji dotyczących stanów rdzeniowych badanego materiału, a ponieważ ich energie zależą od stanu chemicznego atomu, spektroskopia stanów rdzeniowych może być wykorzystana także w celu analizy chemicznej [29]. W swej pracy Kai Siegbahn sformułował podstawy techniki zwanej ESCA, stosowanej w tym właśnie celu. Jednocześnie rozwijała się metoda UPS stosowana głównie do badań pasma walencyjnego. Przeprowadzony w 1977 roku przez C. Guillota eksperyment wykorzystujący efekt Fano w badaniach pasma walencyjnego niklu [30], zapoczątkował technikę fotoemisji rezonansowej, obecnie szeroko stosowaną do określania wkładu powłoki 3d metali przejściowych i powłoki 4f metali ziem rzadkich do gęstości stanów pasma walencyjnego.

Obecnie pracują synchrotrony trzeciej generacji, w których dzięki zastosowaniu elementów zawierających szereg naprzemiennie ułożonych magnesów (tak zwane wiggler i undulatory), elektrony przyspieszane do energii kilku GeV (ESRF (Grenoble, Francja) - 6 GeV, APS (Argonne, USA) - 7 GeV, Spring-8 (Kouto Mikazuki-cho Sayo-gun Hyogo, Japonia) - 8 GeV) emitują promieniowanie elektromagnetyczne o wysokiej mocy, szerokim zakresie widmowym, wysokiej polaryzacji i kolimacji wiązki. Schemat synchrotronu trzeciej generacji przedstawiony został na rysunku 2.4.

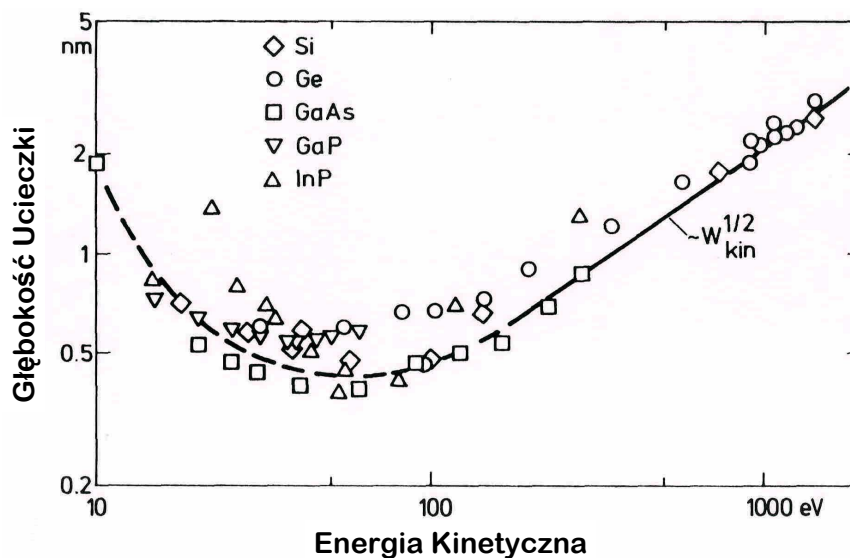


Rysunek 2.4: Schemat budowy synchrotronu trzeciej generacji [31].

2.4 Zakres zastosowań spektroskopii fotoemisyjnej

Istotnym parametrem określającym zakres zastosowania metody fotoemisyjnej jest głębokość, z jakiej uzyskuje się informacje o gęstości stanów elektronowych. Zależy ona od dwóch czynników - od głębokości wnikania promieniowania wzbudzającego oraz od znacznie bardziej limitującej zakres pomiaru fotoemisyjnego głębokości ucieczki elektronów (zależnej od średniej drogi swobodnej elektronu λ). Głębokość wnikania fotonów przy współczynniku absorpcji 10^6 cm^{-1} wynosi około $100 \text{ \AA}$. Głębokość ucieczki elektronów zależy od energii kinetycznej elektronów w kryształach, natomiast w zakresie energii $10^1 - 10^3 \text{ eV}$ prawie nie zależy od rodzaju materiału. Zależność energii kinetycznej elektronów od głębokości ucieczki przedstawiona została na rysunku 2.5. Na jej ostateczny kształt mają wpływ dwa rodzaje oddziaływań: elektron-fonon, który ma znaczenie głównie w zakresie bardzo niskich energii oraz elektron-elektron, które wpływa w dużym stopniu na głębokość ucieczki elektronów w obszarze energetycznym objętym badaniami fotoemisyjnymi [32]. Należy podkreślić, że w zakresie energii kinetycznej rzędu dziesiątek elektronowoltów (stosowanej w eksperymentach przedstawionych w niniejszej pracy) głębokość ucieczki jest rzędu zaledwie kilku $\text{\AA}$, czyli w eksperymentach fotoemisyjnych obserwowane są elektrony pochodzące z cienkiej warstwy kryształu. Badana jest więc struktura elektronowa obszaru przypowierzchniowego oraz powierzchni. Tak mała głębokość ucieczki może utrudnić rozróżnienie pomiędzy powierzchniowymi a objętościowymi własnościami materiału, a w celu uzyskania informacji na ten temat kluczowe staje się przygotowanie atomowo czystej powierzchni. Podczas eksperymentu powierzchnia próbki nie powinna ulegać zmianom, a więc pomiar musi być

przeprowadzany w warunkach ultra wysokiej próżni (UHV⁵). Jako kryterium przyjmuje się, że ilość atomów lub cząsteczek adsorbowanych na powierzchni w ciągu godziny nie powinna przekraczać kilku procent monowarstwy, a więc próżnia powinna być rzędu 10^{-9} - 10^{-10} torów.



Rysunek 2.5: Głębokość ucieczki elektronu w funkcji jego energii kinetycznej dla kilku wybranych związków [33].

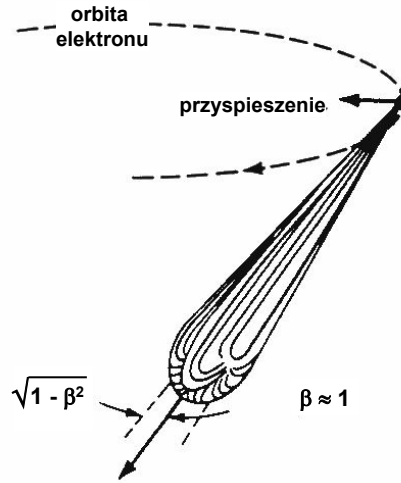
2.4.1 Promieniowanie synchrotronowe

W przedstawionych w dalszej części pracy eksperymentach zastosowane zostało promieniowanie synchrotronowe. Powstaje ono na skutek przyspieszania cząstek naładowanych (stosuje się elektrony lub pozytony), poruszających się z prędkościami relatywistycznymi. Cząstki wstrzykiwane są z akceleratora wstępnego (liniowego) do pierścienia akumulacyjnego, gdzie krążąc po orbicie emitują promieniowanie elektromagnetyczne [34, 35].

Cenną zaletą promieniowania synchrotronowego jest ciągłe i szerokie widmo energetyczne (od dalekiej podczerwieni aż do twardych promieni X) [35], co umożliwia wykorzystanie energii promieniowania elektromagnetycznego dopasowanej do wybranych wzbudzeń kryształu. Jest to, w szczególności, istotne w przypadku fotoemisji rezonansowej. Ponadto promieniowanie synchrotronowe charakteryzuje się wysokim natężeniem i silną kolimacją, która dodatkowo poprawiona przez układ optyczny może dawać przekrój poprzeczny wiązki nawet $1\ \mu\text{m}$. W naturalny sposób otrzymana wiązka jest prawie całkowicie spolaryzowana liniowo (możliwa jest też polaryzacja kołowa lub inna). Ponieważ cząstki naładowane krążą po orbicie w "paczkach", dlatego promieniowanie synchrotronowe ma impulsową strukturę

⁵ang. Ultra High Vacuum

czasową. Istotną zaletą jest także "czystość" źródła promieniowania, dzięki której może być ono stosowane w ultra-wysokiej próżni.



Rysunek 2.6: Rozkład kątowy promieniowania emitowanego przez elektrony poruszające się po orbicie z prędkościami relatywistycznymi [32].

Całkowita moc promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez cząstki naładowane poruszające się z prędkością relatywistyczną po orbicie o promieniu R wynosi:

$$P = \frac{2e^2c\gamma^4}{3R^2} = \frac{2e^2cE^4}{3R^2(m_0c^2)^4}, \quad (2.4)$$

gdzie $E = \gamma mc^2$ [34, 36]. Promieniowanie emitowane jest w kierunku ruchu cząstek w wąskim stożku o rozwartości kątowej rzędu γ^{-1} (rys. 2.6). Emitowana długość fali w centrum wiązki wynosi:

$$\lambda' = \frac{2\pi cm_0}{2\gamma^2 eB}, \quad (2.5)$$

przy czym w najprostszym przypadku pola B magnesów zginających (w odróżnieniu do undulatorów i wigglerów) szerokość pasma $\Delta\lambda' = \lambda'$ [37].

2.4.2 Trójstopniowy model fotoemisji

Najprostszym modelem opisującym proces fotoemisji oraz pomocnym w interpretacji wyników jest tzw. trójstopniowy model, opracowany w roku 1964 przez Berglunda i Spicera [38]. W modelu tym proces fotoemisji rozpatrywany jest w trzech odrębnych i niezależnych etapach (rys.2.7):

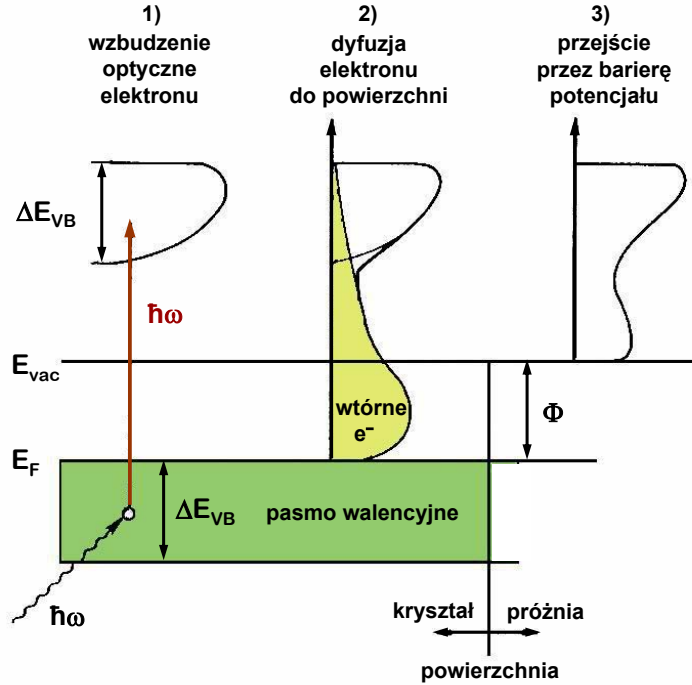
- fotojonizacja, a więc optyczne wzbudzenie elektronu wewnątrz kryształu kosztem energii zaabsorbowanego fotonu
- dyfuzja wzbudzonego elektronu do powierzchni kryształu

- przejście elektronu przez powierzchniową barierę potencjału, a więc emisja elektronu z kryształu do próżni

W pierwszym etapie procesu fotoemisji, w wyniku wzbudzenia optycznego fotonem o energii $\hbar\omega$ elektron znajdujący się w zapełnionym stanie początkowym o energii E_i zostaje wzbudzony do pustego stanu końcowego o energii E_f . Pewna część absorpcji optycznej może zostać zużyta na wzbudzenie stanów poniżej poziomu próżni, co uniemożliwia fotoemisję. Jednak jeśli elektron uzyskuje energię wyższą niż energia poziomu próżni, wówczas będzie mógł nastąpić drugi etap procesu. Rozkład wzbudzonych elektronów wewnątrz kryształu wyraża się zależnością:

$$P_w(E, \hbar\omega, k) \sim \sum_{f,i} m_{f,i} f(E_i) \delta[E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega] \times \delta[E - E_f(k)], \quad (2.6)$$

gdzie: $m_{f,i}$ oznacza elementy macierzowe przejść optycznych, $f(E_i)$ wyraża funkcję rozkładu Fermiego-Diraca, a E jest energią zarejestrowanego elektronu [32, 39]. Dzięki funkcji δ spełniona zostaje zasada zachowania energii przy wzbudzeniach optycznych oraz wybrane zostają te stany końcowe, których energia jest zgodna z energią kinetyczną zarejestrowanych elektronów. Widmo fotoemisyjne powstające w wyniku pierwszego etapu określone jest przez gęstość stanów początkowych i końcowych biorących udział w przejściach optycznych oraz od ich elementów macierzowych.



Rysunek 2.7: Schemat przebiegu procesu fotoemisyjnego w ujęciu modelu trójstopniowego [32].

Drugi etap obejmuje proces dyfuzji elektronów w kierunku powierzchni kryształu. Podczas tej wędrówki część elektronów ulega rekombinacji oraz zderzeniom elastycz-

nym i nieelastycznym. Zderzeniom nieelastycznym ulega przeważająca część elektronów, a w wyniku tych oddziaływań tracą one część swojej energii. Na skutek zderzeń w widmie fotoemisyjnym pojawia się tło pochodzące od elektronów wtórnych. Prawdopodobieństwo dyfuzji elektronu do powierzchni kryształu bez rozproszenia w wyniku zderzeń nieelastycznych określone jest przez średnią drogę swobodną λ , która zależy od energii elektronu E , jego wektora falowego oraz kierunku krystalograficznego, w jakim elektron się przemieszcza [32, 39]:

$$P_D(E, k) \sim \lambda(E, k) \quad (2.7)$$

Podczas trzeciego etapu procesu fotoemisji elektron przenika przez powierzchnię bariery potencjału do próżni. Prawdopodobieństwo przejścia elektronu przez powierzchnię określone jest zależnością [32, 39]:

$$P_T(E, k) \sim T(E, k) \delta(k_{\parallel} + K_{\parallel} - k_{\parallel}^{ex}), \quad (2.8)$$

gdzie $k_{\parallel}^{ex}$ oznacza wektor falowy składowej równoległej do powierzchni wyemitowanego elektronu, $k_{\parallel}$ oznacza tę samą składową przed przekroczeniem bariery potencjału, K jest składową sieci odwrotnej równoległą do powierzchni, a $T(E, k)$ oznacza funkcję transmisji zależną od energii elektronu E i pracy wyjścia ϕ :

$$T(E, k) = \begin{cases} 0 & \text{dla } E < \phi, \\ 1 & \text{dla } E > \phi, \end{cases} \quad (2.9)$$

W sytuacji gdy energia elektronu jest mniejsza od pracy wyjścia, nie pokona on bariery potencjału, a wówczas następuje odbicie elektronu do wnętrza kryształu. Jednak część elektronów o energiach bliskich energii poziomu próżni może przekroczyć barierę potencjału poprzez proces tunelowania. Prawdopodobieństwo takiego przejścia zależy od kształtu bariery potencjału. Proces ten zmienia rozkład elektronów o najniższych energiach kinetycznych. Czynniki $\delta(k_{\parallel} + K_{\parallel} - k_{\parallel}^{ex})$ w powyższym równaniu uwzględnia założenie zachowania wartości składowej pseudopędu równoległej do powierzchni przy przekroczeniu powierzchni kryształu przez elektron i ma znaczenie tylko w pomiarach zależności rozkładu gęstości stanów w zależności od kierunku krystalograficznego.

Z uwagi na niezależność wszystkich trzech omówionych etapów procesu, prawdopodobieństwo zajścia fotoemisji jest iloczynem prawdopodobieństw każdego z etapów i ostatecznie wyraża się wzorem:

$$P(E, \hbar\omega, k) \sim \sum_{f,i} m_{f,i} \delta[E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega] \times \delta[E - E_f(k)] \times \lambda(E, k) T(E, k) \delta(k_{\parallel} + K_{\parallel} - k_{\parallel}^{ex}) \quad (2.10)$$

Trójstopniowy model procesu fotoemisji opracowany przez Berglunda i Spicera przez następne lata był analizowany i rozwijany tak, aby uwzględnić zjawiska powierzchniowe oraz zaburzenia kryształu. Kane w swej teorii uwzględnił przypadki przejść optycznych prostych oraz skośnych z możliwością elastycznych rozproszeń elektronów w obszarze

ładunku przestrzennego i powierzchni [40]. Teorię Kane’a rozwinął następnie Ballantyne, który opracował przybliżenie zagadnienia strat energii w rozproszeniach na fononach przed emisją elektronu z kryształu [41].

Teoria zjawiska fotoemisji w kryształach wskazuje, że widma fotoemisyjne odwzorowujące zależność liczby wyemitowanych elektronów od ich energii kinetycznej, przy wybranej stałej wartości promieniowania wzbudzającego, odzwierciedlają rozkład gęstości obsadzonych stanów elektronowych w paśmie walencyjnym i na poziomach rdzeniowych. Bardzo istotną informacją, jaką daje spektroskopia fotoemisyjna, jest także rozkład emisji elektronów w funkcji kąta, otrzymywany metodą fotoemisji kątowno-rozdzielczej (ARUPS⁶). Na podstawie jej wyników określić można przebieg pasm energetycznych dla poszczególnych kierunków w strefie Brillouina - czyli bardzo istotną z punktu widzenia fizyki półprzewodników i ich własności zależność $E(k)$. Wektor falowy wyemitowanego elektronu $k_{\parallel}^{ex}$ związany jest z jego energią kinetyczną E_{kin} równaniem:

$$k_{\parallel}^{ex} = \sqrt{\frac{2mE_{kin}}{\hbar^2}}, \quad (2.11)$$

gdzie $k^{ex} = k_{\parallel}^{ex} + k_{\perp}^{ex}$. W przypadku pomiarów struktury pasm energetycznych układów dwuwymiarowych (np. warstw lub stanów powierzchniowych), ze względu na zachowanie wartości składowej równoległej wektora falowego elektronu przy przejściu przez powierzchnię, do określenia rozkładu $E(k)$ wystarcza znajomość składowej $k_{\parallel}^{ex}$.

2.4.3 Jednostopniowy model fotoemisji

Każdy z trzech etapów procesu fotoemisji w rzeczywistości jest znacznie bardziej skomplikowany niż uwzględnia to model trójstopniowy, bowiem nie obejmuje on wielu dodatkowych efektów, wpływających na ostateczny kształt otrzymanego rozkładu gęstości stanów, takich jak załamanie funkcji falowej elektronów przy przejściu przez barierę potencjału, chropowatość powierzchni, anizotropowość własności elektronowych czy też efekty występujące w obszarze interfejsu, spełniające warunki brzegowe równań Maxwella na granicy dwóch ośrodków. Ale przede wszystkim model trójstopniowy, który jest modelem jednoelektronowym, nie uwzględnia całej złożoności procesu fotoemisyjnego jako zjawiska zachodzącego w układzie wieloelektronowym (kryształ), w którym każdy elektron wywiera wpływ na pozostałe poprzez oddziaływanie kulombowskie oraz oddziaływanie wymiany. Rozkład gęstości stanów modyfikowany jest w wyniku takich efektów wielociałowych jak rozszczepienie stanów końcowych, wzajemne oddziaływanie stanów końcowych odpowiadających różnym konfiguracjom elektronów oraz relaksacja sieci po procesie emisji elektronu. W widmie fotoemisyjnym przejawia się to w postaci dodatkowych struktur zwanych satelitarnymi, pochodzących od stanów końcowych o różnych energiach. Istnienia tego rodzaju

⁶ang. **A**ngle-**R**esolved **U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy

struktur nie można wytłumaczyć w ramach analizy obejmującej jeden jon. Najprostszą metodą stosowaną w takich przypadkach jest przybliżenie orbitali molekularnych - ponieważ elektrony stanów d i f są zlokalizowane, można opisać je za pomocą orbitali atomowych. W celu uwzględnienia struktur satelitarnych stosuje się także teorię pola ligandów oraz teorię oddziaływań konfiguracji.

Usunięcie jednego elektronu z sieci krystalicznej nie musi prowadzić do jednego określonego stanu pozostałych elektronów, ponieważ prowadzi do wzbudzeń w pozostałej części układu. Szczególnie istotne jest to w przypadku jonów o otwartych powłokach elektronowych, czyli metali przejściowych (3d) i ziem rzadkich (4f). Problem struktur satelitarnych na przykładzie Ni przebadali i omówili Hüffner i Wertheim [32]. W tych przypadkach w wyniku emisji elektronu z jednej z powłok może pojawić się więcej niż jeden stan końcowy o różnych wartościach całkowitego spinu. Natężenie związanych z tym struktur satelitarnych jest proporcjonalne do całki wymiany funkcji falowych stanów początkowych i końcowych. Ponieważ każde wzbudzenie wymaga wkładu energii, dlatego sygnał fotoemisyjny pojawia się w zakresie mniejszych energii kinetycznych, czyli wyższych energii wiązania (struktura satelitarna) niż sygnał odpowiadający stanom podstawowym układu (główna struktura widma).

Istotnym efektem jest także relaksacja układu, gdyż w wyniku procesu fotoemisji układ znajduje się w niestabilnym stanie wzbudzonym. Dodatni ładunek dziury powstałej w wyniku emisji elektronu wymusza zmianę potencjału poprzez modyfikację obsadzeń stanów - ładunek dziury jest neutralizowany przez inny elektron, który przechodzi na powłokę, z której nastąpiła fotoemisja. W przypadku metali przejściowych i ziem rzadkich relaksacja może nastąpić poprzez kilka kanałów z ekranowaniem sp, d lub f, ale generalnie w spektroskopii fotoemisyjnej najistotniejszą drogą relaksacji jest przejście Augera. Układ N-1 elektronów ulega relaksacji formując nowy stan energetyczny, a różnica energii (energia relaksacji) przekazana fotoelektronowi powoduje przesunięcie linii widmowej ku wyższym energiom kinetycznym (niższym energiom wiązania). Zmierzona energia wiązania nie jest więc tylko energią pojedynczego stanu elektronowego w ujęciu Hartree-Fock'a, lecz zawiera także wkład związany z efektami relaksacyjnymi. Konfiguracja najbliższych elektronów wchodzących w wiązania chemiczne oraz siła sprzężenia między nimi oraz powstałą dziurą warunkują lokalny potencjał elektrostatyczny stanów i wpływają na energię relaksacji. Podczas procesu relaksacji mogą także nastąpić takie wzbudzenia jak fonony, plasmony lub przejścia międzypasmowe, które zmniejszają energię relaksacji przekazaną fotoelektronowi.

W celu uwzględnienia wspomnianych powyżej zjawisk oraz ich wkładu do zmian rozkładu gęstości stanów otrzymanego metodą spektroskopii fotoemisyjnej, opracowany został model jednostopniowy, który traktuje proces fotoemisji jako jedną spójną całość - począwszy od emisji elektronu z obsadzonego stanu aż do zarejestrowania go przy użyciu detektora. W modelu tym uwzględnione są także warunki ciągłości fali płaskiej na granicy

ośrodków (kryształ - próżnia), oraz poszerzenie linii widmowych w wyniku efektów związanych z czasem życia stanów. Więcej informacji na temat teoretycznych modeli fotoemisji znaleźć można w książkach poświęconych spektroskopii fotoemisyjnej [32, 39, 42].

2.4.4 Możliwości pomiarowe

Zależność energii kinetycznej fotoelektronów E_{kin} w odniesieniu do energii fotonów $h\nu$ może być badana w kilku modach pomiarowych (rys. 2.8), których wyniki wzajemnie się uzupełniają:

- Pomiar krzywej rozkładu energetycznego EDC⁷ polega na rejestrowaniu energii kinetycznej elektronów przy stałej energii promieniowania wzbudzającego $h\nu$. Otrzymana krzywa przedstawia natężenie fotoemisji w funkcji energii kinetycznej elektronów, którą przy zastosowaniu równania Einsteina łatwo przeliczyć na energię wiązania E_B (względem poziomu Fermiego):

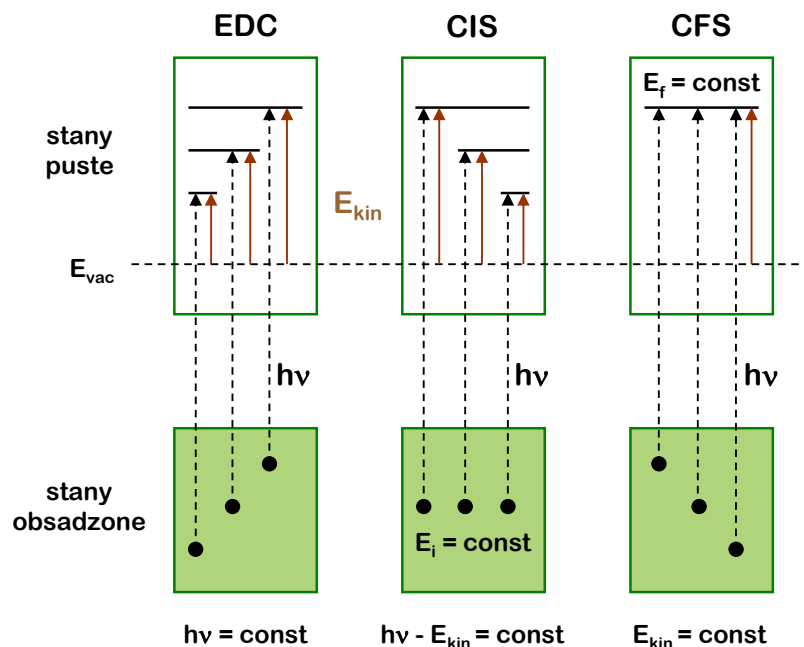
$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi \quad (2.12)$$

- W modzie CIS⁸ badane jest natężenie fotoemisji z wybranego stanu początkowego o energii wiązania E_B w funkcji energii fotonów $h\nu$. Wynik ten osiąga się przez zmianę energii promieniowania wzbudzającego $h\nu$ oraz energii kinetycznej elektronów E_{kin} , przy której detektor rejestruje fotoelektrony w taki sposób, aby energia wiązania E_B pozostawała stała - a więc utrzymana zostaje stała różnica $h\nu - E_{kin}$. Omawiany mod pomiarowy jest bardzo pomocny w celu identyfikacji konkretnych struktur spektrum otrzymanego metodą EDC. W przypadku metali przejściowych i ziem rzadkich krzywe CIS (czyli z zachowaniem stałego stanu początkowego) umożliwiają identyfikację wkładów do emisji pochodzących ze stanów d i f, gdyż w warunkach rezonansu przybierają one charakterystyczny kształt tzw. krzywej Fano (więcej w kolejnym podrozdziale).
- Przy zastosowaniu modu CFS⁹ badać można zmiany natężenia emisji elektronowej dla wybranej wartości końcowej energii kinetycznej elektronów w funkcji energii promieniowania wzbudzającego. W tym przypadku pomiar polega na jednoczesnej zmianie energii fotonów $h\nu$ oraz energii wiązania elektronów E_B tak, aby energia kinetyczna fotoelektronów pozostawała stała. Otrzymuje się wówczas rozkład stanów początkowych przy ustalonym stanie końcowym. Krzywa CFS również umożliwia obserwację profilu Fano, jeśli w badanym układzie występuje rezonans.

⁷ang. **E**nergy **D**istribution **C**urves

⁸ang. **C**onstant **I**nitial **S**tate

⁹ang. **C**onstant **F**inal **S**tate



Rysunek 2.8: Schemat zasady pomiaru natężenia fotoelektronów dla trzech modów: EDC, CIS i CFS.

2.4.5 Fotoemisja rezonansowa

Promieniowanie synchrotronowe, jako promieniowanie ciągłe o szerokim widmie energetycznym, umożliwia dopasowanie energii fotonów do wybranych wzbudzeń kryształu. Ta możliwość sterowania energią wzbudzenia jest podstawą techniki pomiarowej zwanej fotoemisją rezonansową RESPES¹⁰. W przypadku tej metody wykorzystuje się znaczne zwiększenie wydajności fotoemisji z badanej niezapełnionej powłoki występujące wówczas, gdy energia promieniowania wzbudzającego zbliża się do krawędzi absorpcyjnej jednej z powłok rdzeniowych. Zjawisko to w 1961 roku opisał Ugo Fano [43]. Teoria ta przewiduje asymetryczny kształt krzywych absorpcyjnych w warunkach rezonansu, a zjawisko nazwane zostało rezonansem Fano.

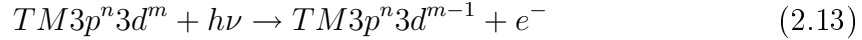
Rezonans Fano

Efekt Fano powstaje na skutek oddziaływania dyskretnego poziomu energetycznego z kontinuum stanów. Zjawisko występuje, na przykład, wówczas, gdy w badanym fotoemisyjnie kryształku istnieje dozwolone przejście z poziomu rdzeniowego do otwartej powłoki elektronowej. W przypadku metali przejściowych zwiększenie emisji zachodzi między innymi dzięki istnieniu silnego przejścia optycznego TM 3p→3d. Jeśli energia fotonów zbliża się do energii przejścia wewnątrzjonowego 3p→3d, wówczas poza bezpośrednią fotoemisją elektronu z powłoki TM 3d do kontinuum stanów z elektronem w próżni może nastąpić

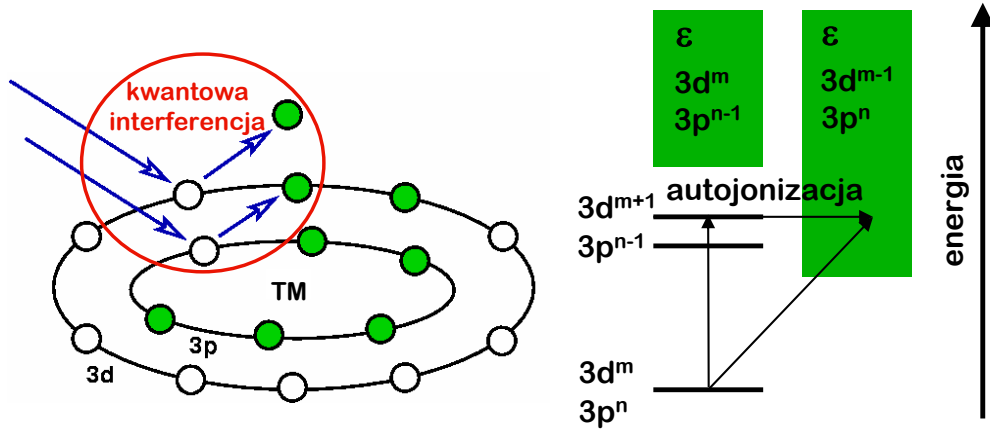
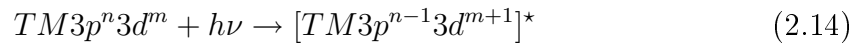
¹⁰ang. **RE**Sonant **Ph**oto**E**lectron **S**pectroscopy

wzbudzenie wewnątrz jonu metalu. Wzbudzony stan energetyczny jest metastabilny i w sytuacji, gdy pokrywa się on z kontinuum, zachodzi autojonizacja jonu. Może ona nastąpić poprzez proces super-Costera-Kröniga, a skutkiem jest emisja elektronu z powłoki 3d. Wzmocnienie rezonansowe spowodowane jest kwantową interferencją stanów końcowych powstałych w wyniku wymienionych wyżej procesów, które zapisać można w następujący sposób (rys. 2.9):

bezpośredniej fotoemisji (stan końcowy należy do continuum):



wewnątrzjonowego wzbudzenia o widmie dyskretnym:



Rysunek 2.9: Zasada powstawania wzmocnienia rezonansowego w przypadku metali przejściowych.

Dzięki temu pojawia się linia rezonansu o kształcie opisanym przez Fano (rys.2.10), zarówno w absorpcji promieniowania X jak i w widmach fotoemisyjnych rejestrowanych na przykład w modzie CIS. Przebieg zmian natężenia fotoemisji w skali energii (profil Fano) opisuje wyrażenie:

$$I(\hbar\omega) = C \frac{(q + \varepsilon)^2}{\varepsilon^2 + 1}, \quad (2.15)$$

gdzie C jest wielkością stałą. Wielkość ε oznacza zredukowaną energię fotonów i wyraża się wzorem:

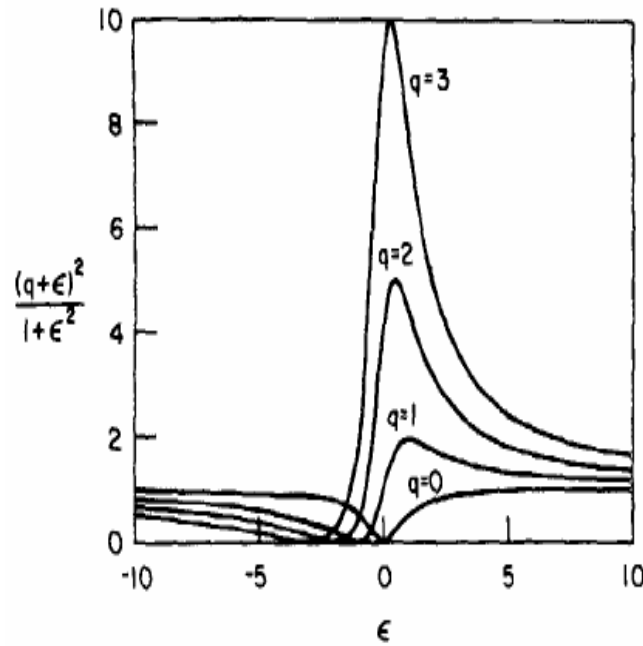
$$\varepsilon = \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0}{\Gamma}, \quad (2.16)$$

gdzie $\hbar\omega$ jest energią promieniowania (fotonów), $\hbar\omega_0$ jest energią stanu dyskretnego, a $\Gamma = \pi|V_E|^2$ jest spektralną szerokością połówkową linii rezonansowej i określa szybkość bezpromienistego zaniku przez autojonizację. V_E wyraża mieszanie stanów zlokalizowanych i

kontinuum. Wielkość q nazywana jest parametrem asymetrii i jest miarą interferencji wkładów funkcji falowych stanów końcowych przejść ze stanu początkowego do stanu związanego i stanów kontinuum. Parametr ten określony jest zależnością:

$$q = \frac{\langle \Phi | T | i \rangle}{\pi V_E \times \langle \psi_E | T | i \rangle}, \quad (2.17)$$

gdzie Φ jest stanem dyskretnym, i jest stanem początkowym, ψ_E jest stanem z kontinuum, a T jest operatorem przejścia.



Rysunek 2.10: Kształt profilu Fano w zależności od wartości parametru asymetrii q [43].

Z otrzymanych krzywych odczytuje się energię rezonansową, bliską jej energię odpowiadającą maksimum linii oraz energię antyrezonansu (minimum krzywej tuż przed osiągnięciem energii rezonansowej). Praktyczne zastosowanie zjawiska rezonansu Fano w pomiarach fotoemisyjnych polega na możliwości wyróżnienia wkładu stanów otwartej powłoki do widma fotoemisyjnego przez porównanie krzywych zmierzonych przy energiach fotonów odpowiadających maksimum i antyrezonansowi. Jest to skuteczna metoda do badania kryształów zawierających metale przejściowe, co wykazano, na przykład, dla półprzewodników półmagnetycznych z grupy II-VI [44, 45, 46].

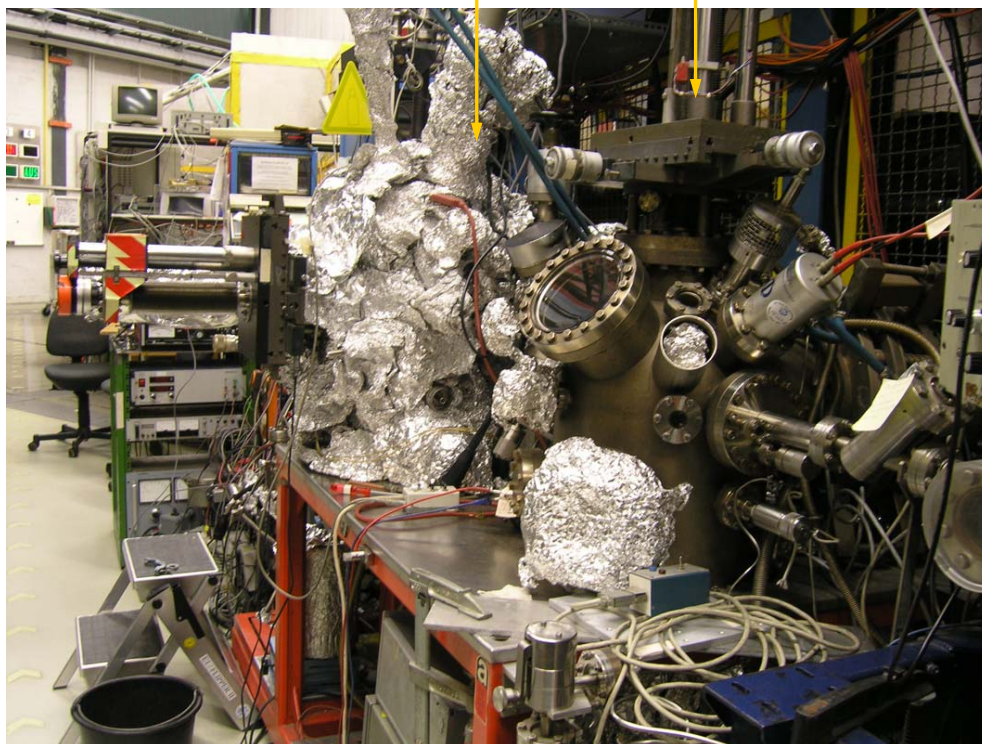
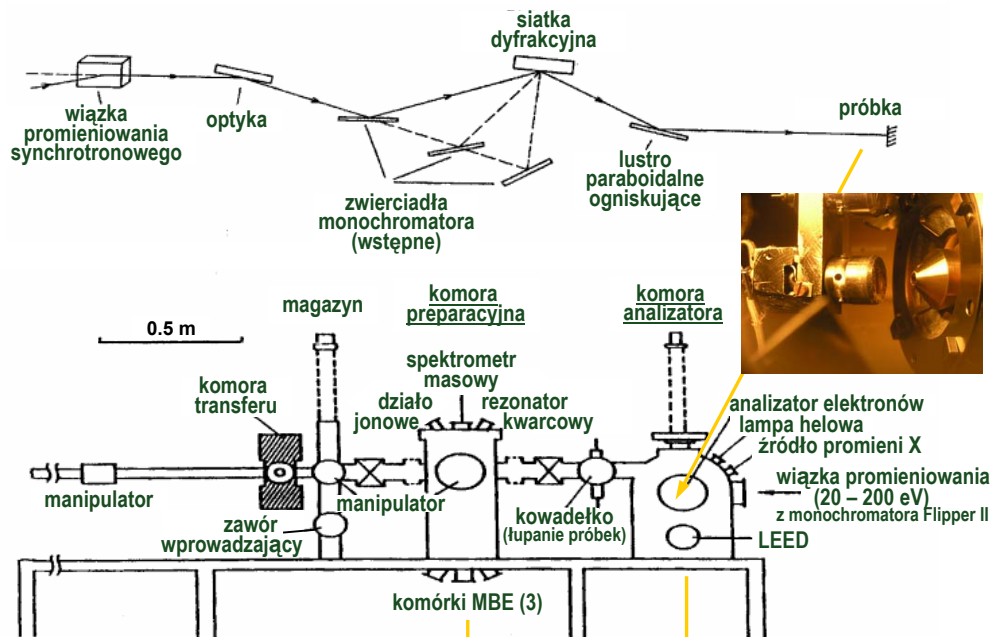
2.4.6 Układy pomiarowe

HASYLAB - Flipper II

Część eksperymentów fotoemisyjnych przedstawionych w niniejszej pracy wykonana została w Hamburskim Laboratorium Promieniowania Synchrotronowego HASYLAB¹¹.

¹¹niem. **H**Amburger **S**Ynchrotronstrahlungs**L**ABor

Jest to laboratorium przeznaczone do badań z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego, wchodzące w skład dużego kompleksu DESY¹² o szerokim zakresie możliwości pomiarowych w wielu dziedzinach nauki. HASYLAB korzysta z pierścienia akumulacyjnego DORIS, w którym pozytony o energii 4.45 GeV (prąd wiązki około 100 mA), krążąc po zakrzywionych torach z prędkością bliską prędkości światła emitują promieniowanie elektromagnetyczne o energii do 16 keV.



Rysunek 2.11: Zdjęcie i schemat układu pomiarowego Flipper II.

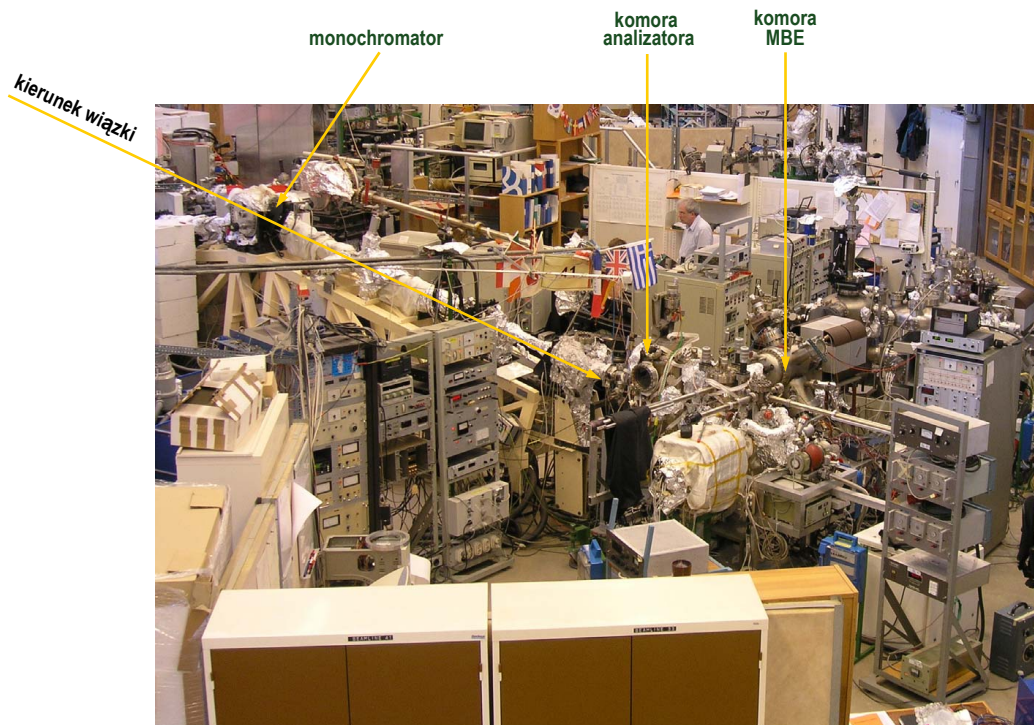
¹²niem. Deutschen Elektronen-Synchrotron

Układ Flipper II [47, 48], na którym wykonane zostały pomiary fotoemisyjne, znajduje się na linii E1. Z wiązki promieniowania synchrotronowego za pomocą holograficznej siatki odbiciowej monochromatora wyselekcjonowana zostaje porządana długość fali z zakresu 20 - 200 eV. Ważnym elementem jest układ sześciu zwierciadeł wstępnych o różnych kątach, z których każde pokrywa inny zakres energii promieniowania. Dzięki takiej budowie uzyskuje się wysoką rozdzielczość i dobrą transmisję promieniowania, a układ z powodzeniem może być stosowany w fotoemisji rezonansowej. Układ składa się z czterech połączonych ze sobą komór ultra-wysokiej próżni, oddzielonych zaworami szybrowymi: komora analizatora, preparacyjna, magazynek z ośmioma uchwytami do przechowywania próbek oraz miejsce wyposażone w kowadełko do łupania próbek (rys. 2.11). Próbki transportowane są do poszczególnych części układu za pomocą pręta transferowego o sprzężeniu magnetycznym. Głównym elementem komory analizatora jest cylindryczny analizator zwierciadlany (CMA¹³). Kąt akceptowania elektronów obejmuje zakres 36° - 48° względem osi analizatora. Komora ta wyposażona jest także w lampę helową, źródło promieniowania X oraz działo elektronowe oraz układ do pomiaru LEED. W komorze preparacyjnej wbudowane jest działo jonowe z zaworem umożliwiającym dopuszczenie argonu, co pozwala na czyszczenie powierzchni próbek. Od dołu zamontowane są trzy komórki Kundsena służące do osadzania metali na powierzchni próbki, a grubość warstwy kontrolowana jest przy użyciu rezonatora kwarcowego. System pomp umożliwia osiągnięcie próżni 10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ tora.

MAXlab - stacja BL 41

Część eksperymentów wykonana została w laboratorium MAX-lab Uniwersytetu w Lund (Szwecja) na stacji eksperymentalnej BL 41 [49] (rys. 2.12). Układ pomiarowy wyposażony jest w spektrometr fotoemisyjny umożliwiający pomiary przy energii fotonów 15-200 eV z rozdzielczością kątową. Komora analizatora wyposażona jest w układ LEED oraz działo jonowe. Bardzo ważną cechą układu jest jego bezpośrednie połączenie z układem MBE przeznaczonym do hodowli kryształów III-V, również zawierających mangan (w sumie sześć komórek Kundsena). Dzięki temu możliwe jest wzbogacanie *in situ* badanego układu (kryształu, warstwy) w atomy manganu lub jego związki. W szczególności możliwe jest hodowanie warstw o dokładnie kontrolowanej grubości i strukturze ocenianej *in situ* metodą RHEED.

¹³ang. Cylindrical Mirror Analyzer



Rysunek 2.12: Zdjęcie układu pomiarowego na linii 41.

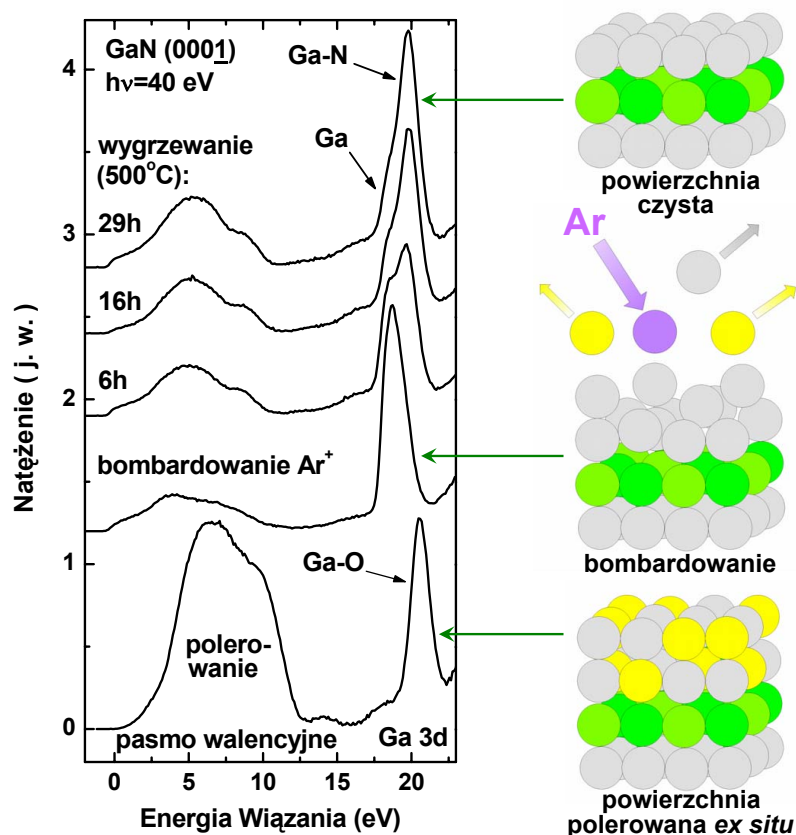
2.5 Preparacja atomowo czystej powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})-(1 \times 1)$

W przypadku pomiarów metodą spektroskopii fotoemisyjnej, ze względu na dużą czułość techniki na stan powierzchni, przygotowanie czystej powierzchni stanowi czynność decydującą o pomyślności eksperymentu. Sposób przygotowania próbki (cięcie, szlifowanie, łupanie, trawienie, polerowanie) zależy od rodzaju badanego materiału [50, 51, 14].

Próbki kryształu GaN, wykorzystane w opisanych w niniejszej pracy eksperymentach, wstępnie *ex situ* wypolerowane zostały mechano-chemicznie. Jednak najważniejszym etapem jest dobranie odpowiedniej procedury czyszczenia tak, aby nie spowodować zmian składu chemicznego i proporcji poszczególnych składowych, lecz aby otrzymać atomowo czystą powierzchnię *in situ* w warunkach ultra-wysokiej próżni. W przypadku cienkich próbek objętościowego GaN najbardziej optymalną metodą wydaje się kilkuetapowe bombardowanie jonami gazów obojętnych oraz wygrzewanie. Technikę tę opracował i wykazał jej skuteczność w przypadku kryształów Ge, Si, Ni i Ti Farnsworth [52, 53], ale różne kombinacje tej metody skutecznie stosowane były także w przypadku powierzchni innych materiałów, takich jak warstwy GaInN [54], warstwy epitaksjalne GaN [55, 56, 57, 58], czy też objętościowe próbki GaN ([59]).

Jak wspomniano wyżej, zastosowana procedura polega na cyklicznie i przemien-
nie wykonywanych procesach bombardowania powierzchni jonami gazu szlachetnego oraz

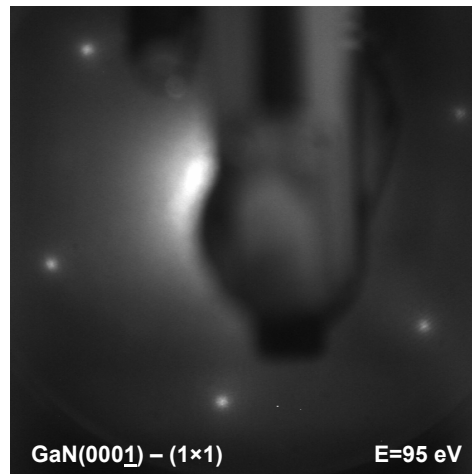
wygrzewania [50, 51, 14]. Próbkę umocowaną została w komorze wysokopróżniowej na wcześniej odgazowanym (w temperaturze 500°C) uchwycie. W celu zbombardowania powierzchni komora wypełniona została argonem o dużej czystości, do osiągnięcia wartości ciśnienia rzędu 10^{-5} tora. Jony Ar^+ wytwarzane są przez działło jonowe w procesie zderzeń atomów gazu z elektronami. Następnie jony przyspieszane były poprzez przyłożenie napięcia 600 V pomiędzy anodę a próbkę, która pełni rolę katody. Prąd jonowy oraz czas bombardowania dostosowany jest do rodzaju próbki i stopnia jej zanieczyszczenia. Dzięki zastosowaniu gazu obojętnego zaadsorbowane jony argonu mogą zostać łatwo usunięte z powierzchni próbki w procesie wygrzewania GaN w temperaturze około 500°C - gdyż wiązania gazów obojętnych siłami van der Waalsa są wystarczająco słabe. Proces wygrzewania ma także duże znaczenie ze względu na usuwanie uszkodzeń mechanicznych powierzchni kryształu spowodowanych bombardowaniem (np. defekty).



Rysunek 2.13: Zestaw krzywych EDC zmierzonych przy energii fotonów 40 eV dla powierzchni GaN(0001) po wypolerowaniu (powierzchnia brudna), po procesie bombardowania jonami Ar^+ oraz po kilku etapach wygrzewania. Widoczne jest przesunięcie struktury pochodzącej od emisji ze stanów Ga 3d w wyniku zerwania wiązań atomów Ga na skutek bombardowania [B.J. Kowalski, B.A. Orłowski, R.L. Johnson - dane niepublikowane].

Stan krystaliczny powierzchni kontrolowany był metodą dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED) i w miarę czyszczenia coraz wyraźniej wskazywał na heksago-

nalną rekonstrukcję 1×1 (rys. 2.14). Czystość powierzchni obserwowana była także poprzez spektroskopię stanu rdzeniowego Ga 3d (rys. 2.13). Powierzchnia próbki przed przystąpieniem do procedury czyszczenia była utleniona, co na rys. 2.13 objawia się przesunięciem maksimum gęstości stanów Ga 3d ku wyższym energiom wiązania (struktura przypada na energię około 20.6 eV). Pod wpływem procesu bombardowania jonami Ar^+ powierzchnia uległa zniszczeniu, wiązania chemiczne częściowo zostały zerwane i w rozkładzie fotoemisyjnym pojawiło się maksimum pochodzące od wolnych atomów Ga, przesunięte w kierunku niższych energii o około 2 eV w stosunku do utlenionego galu (czyli około 18.6 eV). Po pierwszym etapie wygrzewania emisja pochodząca od niezwiązanych atomów Ga znacznie osłabła, przy czym pojawiła się druga, silniejsza składowa maksimum Ga 3d, położona w energii około 20 eV. Jest to wkład do struktury Ga 3d pochodzący od atomów galu związanych z azotem, a więc emisja charakterystyczna dla badanego materiału, której wzrost po kolejnych etapach wygrzewania świadczy o konsekwentnej poprawie jakości powierzchni. Czysta powierzchnia GaN, przygotowana do badań opisanych w dalszych rozdziałach niniejszej pracy, charakteryzowała się wyraźnym obrazem dyfrakcyjnym powierzchni GaN(0001)-(1×1) oraz prawie symetrycznym maksimum stanów Ga 3d (pozbawionym wkładów wolnego lub utlenionego Ga).



Rysunek 2.14: Obraz rekonstrukcji powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})-(1 \times 1)$ uzyskany metodą LEED przy energii $E = 95 \text{ eV}$.

2.6 Normalizacja wyników

Energia kinetyczna elektronu wyemitowanego z kryształu do próżni zmniejszona jest w stosunku do energii fotonu o wartość energii wiązania oraz pracy wyjścia, czyli energii potrzebnej na pokonanie powierzchniowej bariery potencjału. Praca wyjścia ϕ definiowana

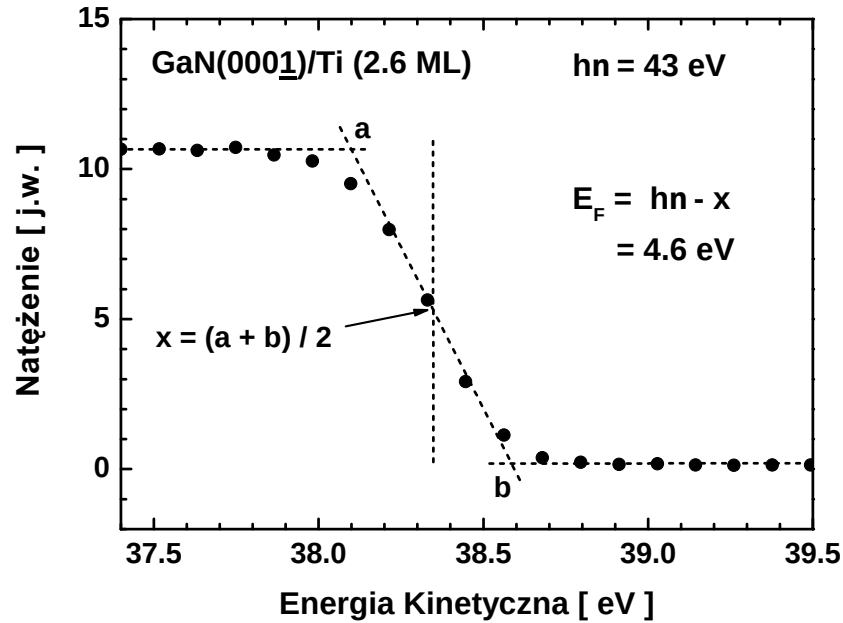
jest jako różnica potencjału poza kryształem a energią Fermiego (rys. 2.3):

$$\phi = E_{vacuum} - E_{Fermi} \quad (2.18)$$

Energia kinetyczna poszczególnych rozkładów gęstości stanów przedstawionych w niniejszej pracy przeliczona została na energię wiązania za pomocą równania Einsteina:

$$E_B = \hbar\omega - E_{kin} - \Phi \quad (2.19)$$

Wartość energii Fermiego (względem poziomu próżni analizatora) wyznaczana była z pomiarów rozkładu energetycznego elektronów EDC wykonanych dla metalicznej próbki wzorcowej. Ponieważ badane próbki GaN są wystarczająco dobrze przewodzące, poziom Fermiego ich struktury elektronowej jest zgodny z poziomem Fermiego metalu pozostającego w kontakcie elektrycznym z półprzewodnikiem, zaś efekty ładowania podczas eksperymentu fotoemisyjnego były zanedbywalne. W sytuacji, gdy próbka w trakcie eksperymentu pokryta została wystarczająco grubą warstwą metalu (tak, aby na krzywych EDC krawędź Fermiego była wyraźnie widoczna) poziom Fermiego wyznaczany był również bezpośrednio z badanej próbki. Przykładowa krawędź Fermiego z wyznaczoną energią poziomu Fermiego przedstawiona została na rysunku rys. 2.15.



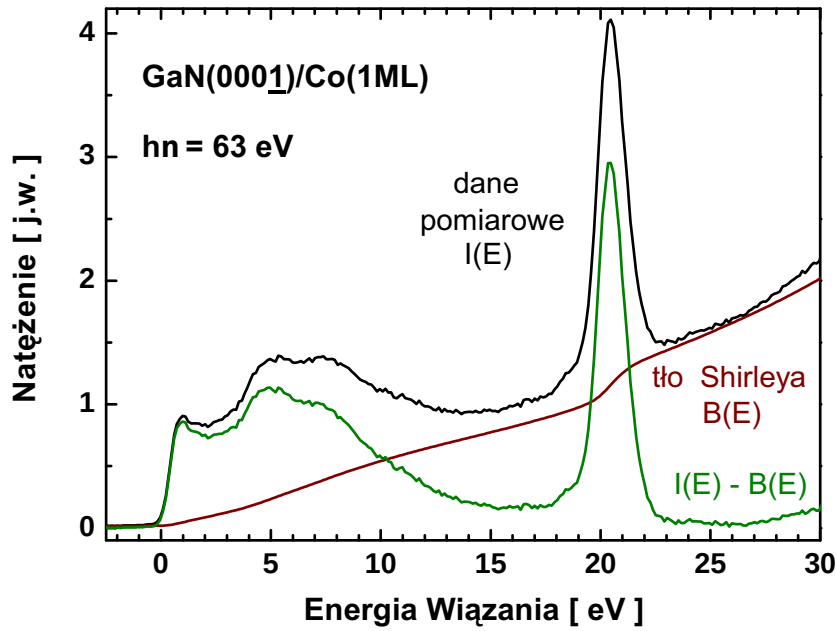
Rysunek 2.15: Sposób wyznaczania poziomu Fermiego na przykładzie wybranej krzywej rozkładu energetycznego.

Drugą ważną czynnością podczas obróbki danych jest normalizacja natężenia fotoemisji. W tym celu wynik pomiarowy korygowany jest o zmiany natężenia promieniowania padającego na próbkę, mierzonego na wyjściu monochromatora. Intensywność emisji skalowana jest więc z uwzględnieniem współczynnika danej siatki dyfrakcyjnej (zmieniającego się z energią fotonów) oraz podzielona przez ilość skanów.

Wkład do emisji w pomiarach EDC, pochodzący od elektronów wtórnych, liczony jest za pomocą zależności Shirleya [60]. W przybliżeniu tym tło w danym punkcie pomiarowym o energii E' jest proporcjonalne do całki z widma po przedziale energii od krawędzi emisji do punktu, dla którego jest ono liczone:

$$B_E = A \int_0^E P(E') dE', \quad (2.20)$$

A jest stałą dopasowania, wyrażającą wydajność rozpraszania elektronów. Tak obliczone tło, przedstawione dla przykładowej krzywej na rysunku 2.16, odejmowane jest od całkowitego natężenia fotoemisji.



Rysunek 2.16: Tło wyznaczone metodą Shirleya, przedstawione dla przykładowej krzywej EDC.

Rozdział 3

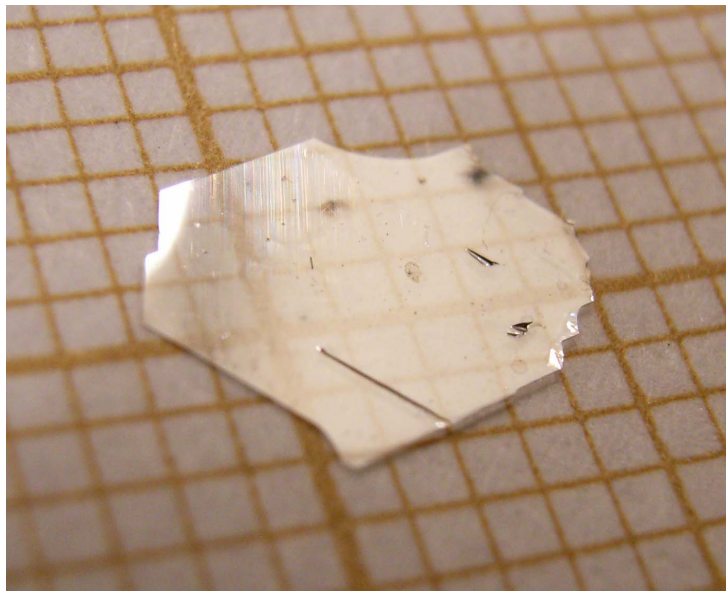
Właściwości GaN i jego struktura elektronowa

3.1 Informacja o badanych próbkach

Objętościowe kryształy GaN, badane w niniejszej pracy, otrzymane zostały w Instytucie Fizyki Wysokich Ciśnień PAN metodą wysokociśnieniową HNPS¹. Technika ta polega na wytworzeniu kryształu z roztworu atomowego azotu w ciekłym galu. N₂ znajduje się pod wysokim ciśnieniem rzędu 10 - 20 kbar oraz temperaturze 1500 - 1600°C. Synteza materiału następuje w wyniku chemisorpcji dysocjacyjnej cząsteczek N₂ na powierzchni Ga, jeśli przekroczą one barierę potencjału (około 4 eV). Ponieważ w przypadku reakcji Ga z tlenem nie ma bariery potencjału na dysocjację, nawet śladowa ilość tego pierwiastka w układzie staje się domieszką i domieszkuje GaN silnie na typ n. Tlen staje się źródłem dużej koncentracji wolnych elektronów rzędu 10¹⁹ cm⁻³ o ruchliwości 60 - 100 cm²/Vs [61]. Kryształy GaN trudno jest zdomieszkować na typ p, ale czasem udaje się to osiągnąć przy zastosowaniu domieszkowania Mg [62]. GaN otrzymany metodą wysokociśnieniową jest kryształem doskonałej jakości, o czym świadczą wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej XRD [63], transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM [64] i selektywnego wytrawiania defektów [65]. Wykazano, że próbki tego typu są niemal wolne od dyslokacji - ich gęstość wynosi jedynie 10 - 100 cm⁻². Tak mała gęstość dyslokacji sprawia, że kryształy otrzymane tą metodą są znacznie lepsze dla zastosowań w urządzeniach optycznych niż heteroepitaksjalny GaN otrzymywany na szafirze. Na powierzchni kryształów objętościowych nie obserwuje się także domen inwersyjnych.

Kryształy wytworzone metodą wysokociśnieniową przyjmują formę płytek o grubości około 100-200 μm i wymiarach podobnych jak pokazane na rysunku 3.1.

¹ang. **H**igh **N**itrogen **P**ressure **S**olution



Rysunek 3.1: Zdjęcie próbki GaN otrzymanej metodą wysokociśnieniową.

3.2 Struktura krystaliczna i rekonstrukcja powierzchni

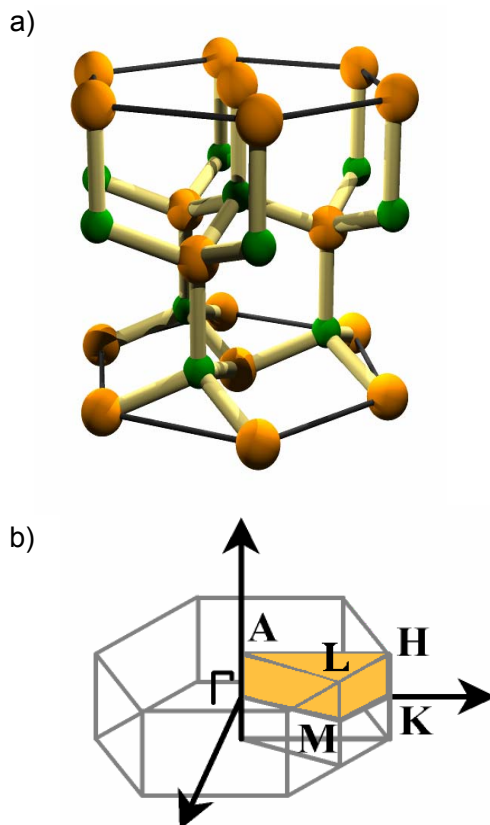
Wszystkie kryształy GaN wykorzystane do opisanych w dalszej części pracy badań wykazują strukturę heksagonalną. Płaszczyzny powierzchni płytek uzyskanych metodą wysokociśnieniową są prostopadłe do osi c - jak pokazano na rysunku 3.2. Parametry sieci kryształów w temperaturze pokojowej wynoszą: $a = 3.175 \text{ \AA}$ oraz $c = 5.157 \text{ \AA}$. Atomy w strukturze wurcytu mają otoczenie o konfiguracji tetraedycznej.

Struktura wurcytu charakteryzuje się dwiema nierównoważnymi powierzchniami krystalograficznymi (prostopadłymi do osi c) o różnych właściwościach. Z uwagi na to bardzo istotnym zagadnieniem jest identyfikacja, którą powierzchnię się bada. Do określania polarności powierzchni stosuje się kilka metod, na przykład dyfrakcja promieni rentgenowskich skanowanych półsferycznie HSXPD², dyfrakcja zbieżnej wiązki elektronów CBED³ lub, jak w przypadku wykorzystanych w niniejszej pracy kryształów, metoda chemicznego wytrawiania w wodnym roztworze NaOH/KOH (20%) [66, 67]. Polarność powierzchni GaN wynika z różnic zakończenia sieci krystalicznej dwóch przeciwległych płaszczyzn prostopadłych do osi c (rys. 3.2). Powierzchnia GaN(0001) zakończona jest atomami Ga i w związku z tym nazywana jest powierzchnią galową. Przeciwnieległa powierzchnia o kierunku krystalograficznym GaN(000 $\bar{1}$) zwana jest azotową i, jak wynika z budowy sieci krystalicznej, powinna być zakończona tymi właśnie atomami.

Jednak w rzeczywistości sytuacja jest bardziej skomplikowana, gdyż powierzchnie GaN są bardzo czułe na warunki, w jakich kryształ jest otrzymywany [68]. Jak wykazane zostało w przypadku GaN wytwarzanego metodą MBE, rekonstrukcja powierzchni silnie

²ang. **H**emispherically **S**canned **X**-ray **P**hotoelectron **D**iffraction

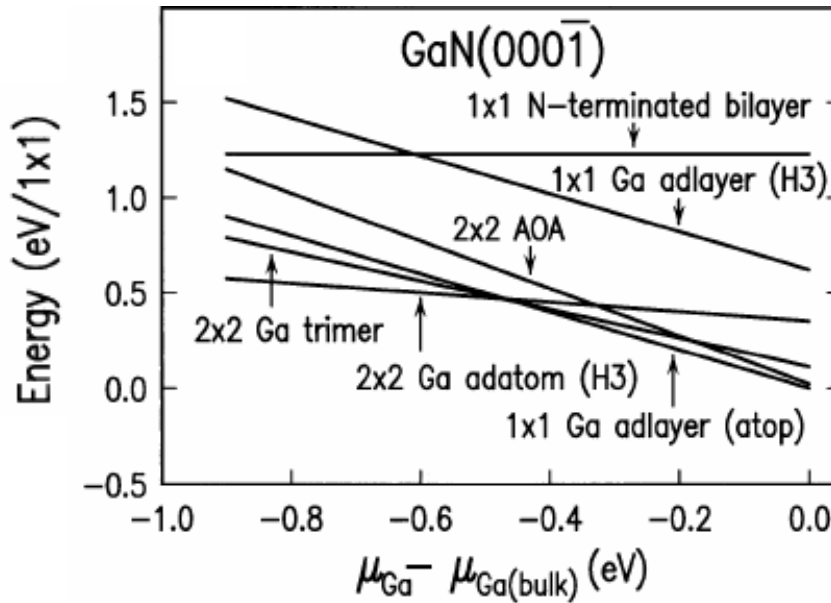
³ang. **C**onvergent **B**eam **E**lectron **D**iffraction



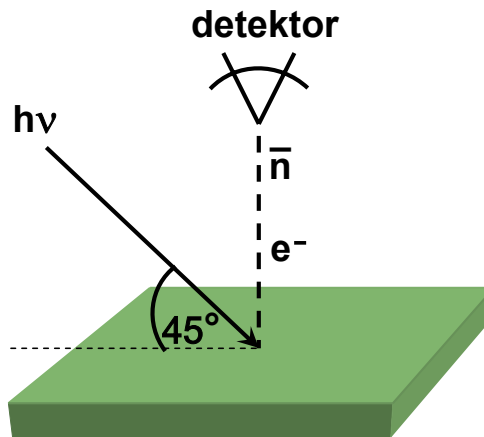
Rysunek 3.2: Schemat heksagonalnej struktury wurcytu GaN (a) oraz objętościowa strefa Brillouina tej struktury (b).

zależy od ilości atomów Ga w otoczeniu i zależność ta ma różny przebieg dla przeciwnych polarności: (0001) i $(000\bar{1})$. Wszystkie wyniki zamieszczone w niniejszej pracy uzyskane zostały w badaniach powierzchni GaN $(000\bar{1})$, zwanej azotową. Na rysunku 3.3 przedstawiona jest zależność wyliczonej względnej energii formowania wybranych struktur od potencjału chemicznego Ga w dozwolonym termodynamicznie zakresie, z uwzględnieniem możliwych rekonstrukcji powierzchni azotowej GaN $(000\bar{1})$ [68]. Zostało wykazane, że w warunkach bogatych w Ga, jako najbardziej prawdopodobna pod względem energetycznym, pojawia się rekonstrukcja (1×1) z dodatkową monowarstwą atomów Ga związanych bezpośrednio z atomami azotu znajdującymi się na zakończeniach sieci (rys. 3.5). Struktura ta stabilizowana jest przez metaliczne wiązania w zaadsorbowanej warstwie. W warunkach bogatych w N bardziej stabilne są inne rekonstrukcje, między innymi (2×2) - również z adsorpcyjną warstwą Ga.

Wszystkie przedstawione w dalszej części pracy wyniki pochodzą z pomiarów fotoemisyjnych w kierunku Γ -A strefy Brillouina, której komórka (dla struktury wurcytu) przedstawiona została na rysunku 3.2. W tym celu, w przypadku wszystkich eksperymentów fotoemisyjnych przedstawionych w rozdziale 4 i 5 emisja elektronów mierzona była w kierunku normalnej do powierzchni kryształu - w reżimie emisji normalnej (rys. 3.4).



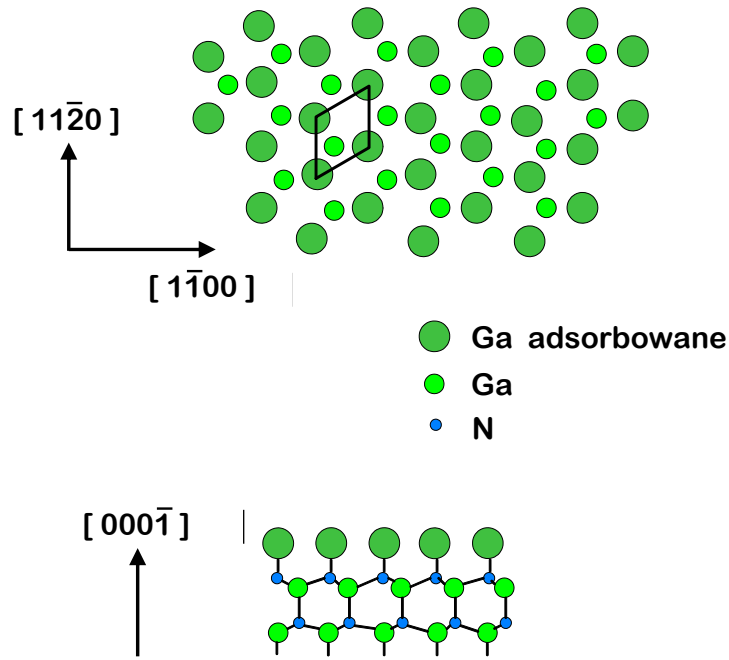
Rysunek 3.3: Zależność wyliczonej względnej energii formowania wybranych struktur od potencjału chemicznego Ga w dozwolonym termodynamicznie zakresie, z uwzględnieniem możliwych rekonstrukcji powierzchni azotowej [68].



Rysunek 3.4: Schemat pomiaru w reżimie fotoemisji normalnej.

3.3 Struktura elektronowa GaN

Zanim przedstawione zostaną zmiany rozkładu gęstości stanów elektronowych GaN wywołane oddziaływaniami powierzchni i obszaru przypowierzchniowego ze stopniowo osadzonymi atomami metali przejściowych, w niniejszym rozdziale omówiona zostanie struktura elektronowa czystego GaN, którego powierzchnia przygotowana została do badań fotoemisyjnych tą samą metodą co pozostałe próbki. Wyniki dotyczą kryształu objętościowego i tak jak w przypadku badań przedstawionych w dalszej części badań, analizie poddana zo-



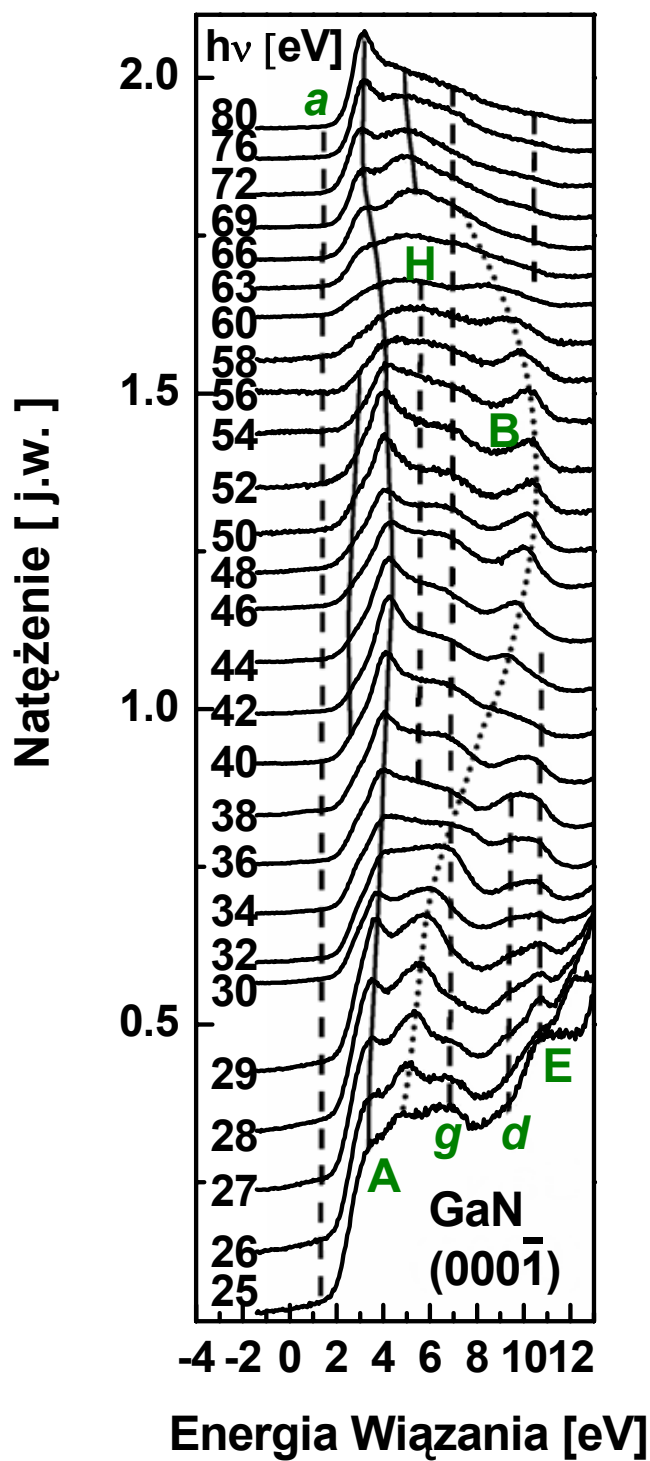
Rysunek 3.5: Schemat rekonstrukcji powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})$, zwanej azotową.

stała powierzchnia azotowa $\text{GaN}(000\bar{1})$. Rozdział napisany został na podstawie pracy B.J. Kowalskiego, R.J. Iwanowskiego, J. Sadowskiego, I.A. Kowalik, J. Kańskiego, I. Grzegory, S. Porowskiego, *"Electronic structure of $\text{GaN}(000\bar{1})-(1\times 1)$ surface"*, Surface Science, 548, 220 (2004).

Na rysunku 3.6 przedstawiony został zestaw krzywych rozkładu energetycznego elektronów (EDC) zmierzonych przy energiach fotonów z zakresu 25 - 80 eV w warunkach fotoemisji normalnej. Energia wiązania obejmuje obszar pasma walencyjnego (0 - 12 eV). Śledząc przebieg zmian energii wiązania poszczególnych struktur wchodzących w skład pasma walencyjnego, obserwuje się dyspersję stanów wzdłuż kierunku Γ -A strefy Brillouina (rys. 3.2 b).

Maksima odpowiadające emisji ze stanów objętościowych GaN charakteryzują się dyspersyjnym przebiegiem w kierunku Γ -A - to znaczy ich położenie w energii wiązania nie pozostaje stałe przy zmianie energii fotonów. Na rysunku 3.6 obserwuje się dwie tego rodzaju struktury, oznaczone jako A (linia ciągła) oraz B (linia kropkowana). Energia wiązania struktur odpowiadających emisji ze stanów powierzchniowych jest niezależna od energii fotonów. Do tej grupy należą struktury oznaczone literami a, H, d i E (linie przerywane).

Ogólny kształt przedstawionych widm jest zgodny z krzywymi otrzymanymi z obliczeń teoretycznych przez Strassera [69]. Zgodnie z nimi struktura A stanowi wkład do emisji z orbitali p_x i p_y azotu. Silnie dyspersyjna struktura B odpowiada bezpośredniej emisji z najgłębszego obszaru pasma walencyjnego. Zgodnie z obliczeniami struktura E



Rysunek 3.6: Kątowo-rozdzielcze spektra fotoemisyjne zmierzone w kierunku normalnej do powierzchni GaN(000 $\bar{1}$). Linie ciągła oraz wykropkowana oznaczają struktury odpowiadające objętościowej strukturze pasmowej, natomiast linie przerywane wskazują struktury nie wykazujące dyspersji w kierunku prostopadłym do powierzchni.

pochodzi od emisji z powierzchniowych stanów Ga 4s.

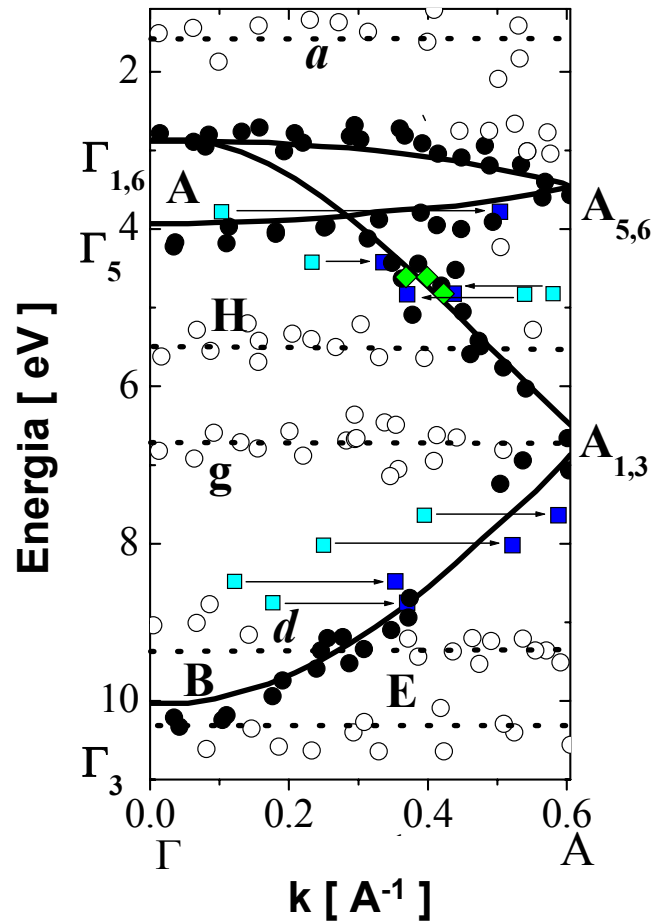
Korzystając z zależności opartej na modelu stanów końcowych swobodnych elek-

tronów:

$$k_{\perp} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E_{kin} + V_0) - G_{\perp}^2}, \quad (3.1)$$

gdzie V_0 oznacza potencjał wewnętrzny a $G_{\perp}$ to wektor sieci odwrotnej prostopadłej, energia elektronów (z rys. 3.6) przeliczona została na wartość wektora k . Tak otrzymana struktura pasmowa w kierunku Γ -A przedstawiona została na rysunku 3.7. Analiza przebiegu pasm w kierunku Γ -A umożliwia interpretację słabszych struktur. Dane eksperymentalne oznaczone zostały symbolami, natomiast linie ciągłe oznaczają nałożone dla porównania stany przewidziane w obliczeniach teoretycznych [69]. Skala energetyczna krzywych wyliczonych teoretycznie przesunięta została o czynnik 2.85 eV tak, aby pasma przekrywały się z wynikami eksperymentalnymi. Położenie poziomu Fermiego 2.85 eV powyżej maksimum pasma walencyjnego jest zgodne z przewodnictwem typu n w badanych próbkach GaN. Punkty eksperymentalne, które są spójne z przewidywaniami teoretycznymi, oznaczone zostały pełnymi kółkami. Za pomocą zielonych rombów zilustrowane zostały punkty, które interpretowane są jako skutek przejścia z pasm objętościowych z procesem przerzutu (proces Umklapp). Niebieskie kwadraty oznaczają wartości odpowiadające przejściom do nieobsadzonych pasm objętościowych, które nie zostały poprawnie przewidziane na gruncie modelu stanów końcowych swobodnych elektronów. Ich położenie na wykresie wyznaczone zostało przy użyciu rachunków struktury pasmowej stanów końcowych [69].

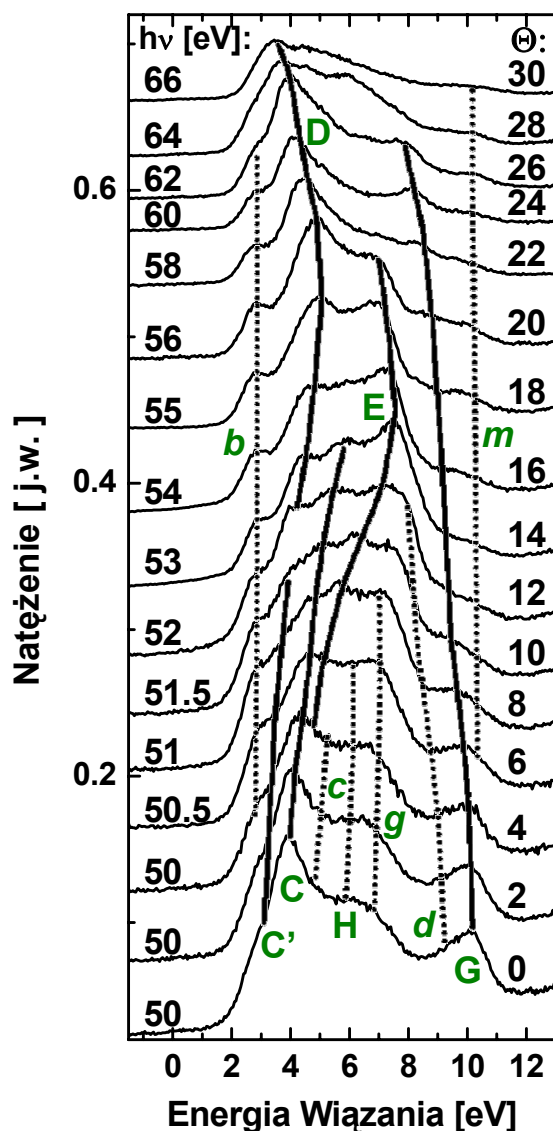
Porównanie struktury pasmowej przedstawionej na rysunku 3.7 z krzywymi EDC z rysunku 3.6 potwierdza wstępne przypuszczenie, że główne struktury odpowiadają emisji z pasm objętościowych. Struktura A widoczna na rysunku 3.6 odpowiada emisji z dwóch górnych pasm walencyjnych zaznaczonych na rysunku 3.7. Natomiast struktura B pochodzi od emisji z najniższego pasma walencyjnego. Struktury bezdyspersyjne (a, H, g, d, E), oznaczone na rysunkach liniami przerywanymi, nie mogą być interpretowane jako bezpośrednie przejście ze stanów objętościowych, ponieważ wyraźnie nie pasują one do objętościowej struktury pasmowej. Możliwa jest ich interpretacja jako emisja z zaburzonych obszarów powierzchni. Jednak ostry, prążkowy obraz RHEED wskazał na porządek dalekiego zasięgu. Część tego rodzaju struktur może też być wstępnie zinterpretowana jako odpowiedniki struktur otrzymanych na drodze teoretycznej przez Strassera [69]. Zgodnie z tymi rachunkami emisja pochodząca z orbitali s atomów Ga dodatkowej warstwy wykazuje maksimum elementu macierzowego przy energiach fotonów 16 - 29 eV. Wynik ten jest spójny z przebiegiem zmiany natężenia struktury E, która najsilniejsza jest dla niskich energii fotonów. Zmiany natężenia struktury g wydają się spójne z emisją przewidzianą w rachunkach dla orbitali p_z azotu. Zgodnie z oczekiwaniami wzmocnienie tej struktury powinno pojawiać się przy energiach fotonów 33, 49 i 78 eV [69]. Na eksperymentalnych krzywych rozkładu energetycznego (EDC) uwydatnienie omawianej struktury zaobserwować można w zakresie energii fotonów obejmujących powyższe wartości: 25 - 27, 32 - 40, 46



Rysunek 3.7: Eksperymentalnie wyznaczona struktura elektronowa GaN (punkty). Linie ciągłe przedstawiają objętościową strukturę pasmową GaN wyliczoną teoretycznie [69].

- 52 eV. Także położenie struktury g w skali energii wiązania sugeruje jej związek z wkładem orbitali p_z azotu i galu. Struktura H wydaje się nie związana w bezpośredni sposób ze stanami powierzchniowymi GaN i jej charakter może zostać określony poprzez analizę krzywych zmierzonych w funkcji kąta.

Krzywe rozkładu energetycznego elektronów uzyskane w funkcji kąta przedstawione zostały na rysunku 3.8. Analiza dyspersji i położenia poszczególnych struktur pozwala na określenie struktury objętościowej i powierzchniowej GaN w kierunku Γ -K-M (równoległe do powierzchni próbki). Emisja w kierunku normalnej do powierzchni (czyli $\Theta = 0^\circ$) zmierzona została przy energii fotonów 50 eV, gdyż pomiar ten odpowiada emisji z punktu Γ (na szczycie pasma walencyjnego). W przypadku kolejnych krzywych mierzonych przy rosnących kątach zwiększana była także energia fotonów tak, aby skompensować zmiany składowej normalnej k i aby uniknąć odchylenia pomiaru od linii Γ -K-M. I tak, kolejno krzywa zmierzona dla kąta $\Theta = 20^\circ$ przy energii fotonów $h\nu = 56$ eV odpowiada emisji z punktu $\bar{K}$, natomiast spektrum uzyskane przy $\Theta = 30^\circ$ i przy energii fotonów $h\nu = 66$ eV reprezentuje emisję z punktu $\bar{M}$.



Rysunek 3.8: Zestaw krzywych rozkładu energetycznego zmierzony w funkcji kąta dla powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})$.

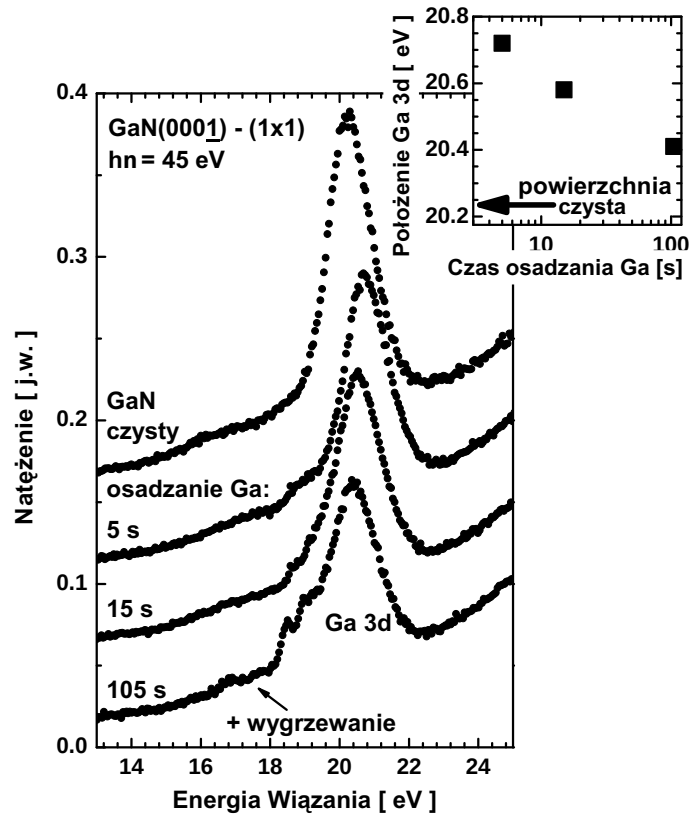
Warunki pomiarowe (kąty i energie fotonów) dostosowane zostały do założeń zastosowanych w rachunkach Strassera, aby wyniki doświadczalne można było skonfrontować z przewidywaniami modeli teoretycznych. Ogólny kształt widm eksperymentalnych pozostaje w dobrej zgodności z wynikami rachunków teoretycznych, w związku z czym zauważyć można zbieżności i porównać dyspersję poszczególnych struktur. Na tej podstawie struktury C i C', widoczne na rysunku 3.8, mogą zostać zinterpretowane jako emisja z najwyższych stanów walencyjnych. Źródłem struktury G są bezpośrednie przejścia z niższego stanu walencyjnego, natomiast struktury D i E mogą być przypisane emisji z rezonansów powierzchniowych, zawierających głównie orbitale p azotu. Emisja z orbitali p_z azotu poniżej pierwszej warstwy może także wchodzić do maksimum E. Struktura na krawędzi pasma, oznaczona literą b, w zakresie kątów powyżej 14° może być zinterpretowana jako emisja ze

stanu powierzchniowego, który wchodzi do przerwy energetycznej objętościowej struktury pasmowej. Jednak ze względu na występowanie struktury b w spektrach z prawie całego zakresu kątów Θ , jako jej źródło należy brać pod uwagę także udział emisji ze stanów w obszarze bliskim maksimum pasma walencyjnego.

W celu wyjaśnienia charakteru pozostałych struktur wykonano dodatkowy eksperyment. Aby zidentyfikować i określić pochodzenie stanów powierzchniowych, wykonano pomiary fotoemisyjne w tych samych warunkach, ale po stopniowym osadzeniu atomów Ga (rekonstrukcja (1×1) zakończona dodatkową warstwą Ga jest uważana za najbardziej stabilną w warunkach bogatych w Ga) [68, 70]. Powierzchnia GaN wzbogacona została w atomy Ga w kilku etapach, poprzez naparowywanie próżniowe w temperaturze próbki 450 - 500°C w komorze MBE bezpośrednio połączonej ze spektrometrem. Proces osadzania monitorowany był przy zastosowaniu metody RHEED. Warunki procesu dobrane zostały w taki sposób, aby stopniowo wzbogacić powierzchnię o 0.5, 1.5 i 10.5 ML (zakładając, że współczynnik przylegania dla GaN wynosi 1 - choć w warunkach powyższego eksperymentu nie jest on znany i może być znacznie mniejszy [68]). Ponieważ po pierwszym etapie osadzania na krawędzi Fermiego nie pojawiły się zmiany (lub były one bardzo słabe), atomy Ga prawdopodobnie nadal nie uformowały warstwy o własnościach metalicznych. Obserwacje LEED i RHEED potwierdziły zgodnie, że powierzchnia kryształu zachowała symetrię (1×1) po dwóch pierwszych etapach osadzania galu. Poprawa ostrości obrazu LEED po drugim etapie wskazuje na lepsze uporządkowanie powierzchni niż bezpośrednio po procesie czyszczenia.

Kolejne informacje na temat skutków osadzenia atomów Ga wnosi analiza maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d (rys. 3.9). W przypadku powierzchni zmierzonej bezpośrednio po procesie czyszczenia, położenie struktury Ga 3d przypada w energii 20.23 eV (w odniesieniu do poziomu Fermiego). Bermudez wykazał, że w przypadku powierzchni GaN typu n poddanej bombardowaniu jonami azotu i wygrzewaniu w 500°C występuje wygięcie pasm o około 1 eV [71]. Porównując położenie struktury Ga 3d na rysunku 3.9 z wartością podaną w pracy Kim i innych [72] dla płaskich pasm powierzchniowych w GaN typu n (około 21.15 eV), wówczas widać, że również dla omawianego kryształu GaN oczekiwana wartość wygięcia pasma jest bliska 1 eV.

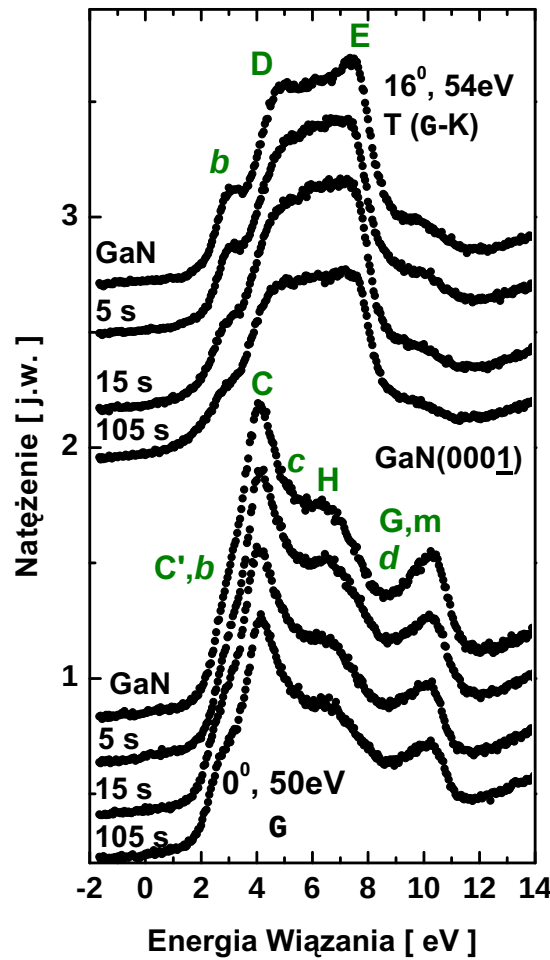
Po pierwszym etapie osadzania Ga energia wiązania stanu Ga 3d wzrosła o 0.5 eV. Po niskoenergetycznej stronie maksimum pojawiła się dodatkowa słaba struktura, której położenie w odniesieniu do maksimum głównego wskazuje na jej związek z czystym Ga na powierzchni próbki. Należy przypuszczać, że wygięcie pasm zostało zredukowane przez transfer ładunku na powierzchni związanej z osadzonymi atomami Ga. Następne etapy osadzania prowadziły do stopniowego i stałego spadku energii wiązania stanu Ga 3d ostatecznie o 0.3 eV. Bermudez rozważał wysokość bariery metal/GaN typu n w granicach modelu Cowley-Sze dla różnych metali [73]. Interpolując zależność podaną przez Bermudeza



Rysunek 3.9: Zestaw krzywych rozkładu energetycznego obejmujących zakres energii wiązania stanów Ga 3d, zmierzony w funkcji ilości osadzonej warstwy Ga na powierzchni GaN(000 $\bar{1}$).

dla Ga/GaN i zakładając wartość pracy wyjścia 4.32 eV [32], otrzymano różnicę między wysokością bariery Schottkiego i bariery czystej powierzchni równą 0.26 eV, co pozostaje w zgodności z wynikami omawianego eksperymentu przy założeniu, że formowanie bariery metal/półprzewodnik zaczęło się od drugiego etapu osadzania Ga.

Na rysunku 3.10 przedstawione zostały spektra obejmujące zakres energii wiązania pasma walencyjnego, zmierzone dla czystej powierzchni GaN oraz po kolejnych etapach osadzania Ga. Krzywe zmierzone zostały dla kąta $\Theta = 0^\circ$ i energii fotonów $h\nu = 50$ eV (reprezentują emisję z punktu $\bar{\Gamma}$) oraz dla $\Theta = 16^\circ$ i $h\nu = 54$ eV (odpowiadają emisji stanów leżących na linii Γ -K). Główne struktury wchodzące w skład pasma walencyjnego oznaczone zostały zgodnie z symbolami na rysunku 3.8. Jak wspomniano wcześniej, struktury D i E związane są z powierzchniowymi rezonansami. Natężenie struktury b po drugim etapie osadzania Ga uległo znacznemu osłabieniu, co sugeruje jej związek ze stanami powierzchniowymi. W przypadku krzywych zmierzonych pod kątem $\Theta = 0^\circ$ po pierwszym etapie obserwuje się spadek natężenia struktury zawierającej wkłady G, m i d, a także redukcji ulega emisja wokół struktury c. Powyższe spostrzeżenia pozostają spójne z wynikami rachunków Strassera [69] oraz Wang [74]. Struktury c, d i m mogą być zinterpretowane jako wkład emisji ze stanów powierzchniowych. Kolejne etapy osadzania Ga prowadziły



Rysunek 3.10: Zestaw krzywych rozkładu energetycznego zmierzony w zakresie energii wiązania obejmującym pasmo walencyjne GaN(000 $\bar{1}$). Krzywe zmierzone zostały w funkcji ilości osadzonego Ga dla kąta $\Theta = 0^\circ$ i energii fotonów $h\nu = 50$ eV oraz kąta $\Theta = 16^\circ$ i energii fotonów $h\nu = 54$ eV.

do jednostajnego i równomiernego spadku natężenia w zakresie całego spektrum, ale także do zmian na krawędzi pasma walencyjnego - w energii wiązania około 2.8 eV w punkcie Γ pojawiła się wyraźna struktura. Jeśli zgodnie z wcześniejszą obserwacją przyjmiemy, że maksimum b w miarę osadzania Ga zostaje przytłumione, wyłaniająca się na ostrej krawędzi pasma struktura powinna odpowiadać składowej C'. Wkłady c i C' pojawiają się na skutek emisji ze stanów objętościowych. Widoczne na ostatnim spektrum maksima H i G także można interpretować jako struktury związane z objętością kryształu.

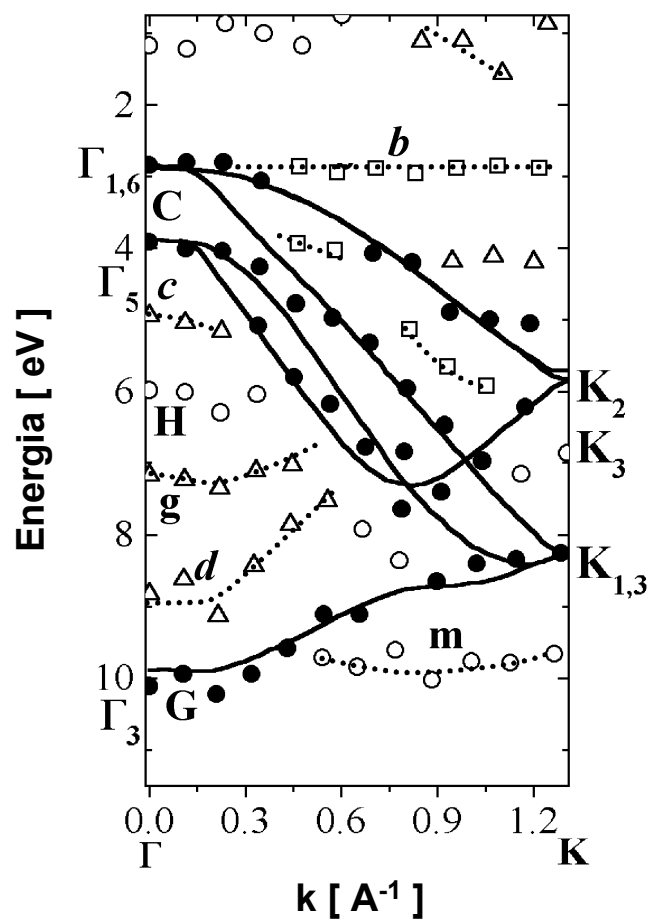
Korzystając z widm zmierzonych w funkcji kąta można prześledzić rozkład struktury elektronowej GaN(000 $\bar{1}$) wzdłuż kierunku Γ -K. Wartość wektora $k_{\parallel}$ obliczona została zgodnie z zależnością:

$$k_{\parallel} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E_{kin}} \cdot \sin(\Theta) \quad (3.2)$$

Przeliczone wyniki przedstawione zostały na rysunku 3.11 i mogą zostać zinterpretowane w odniesieniu do teoretycznych przewidywań dla struktury pasmowej. Stras-

ser przedstawił rachunki powierzchniowej struktury pasmowej dla $\text{GaN}(000\bar{1})-(1\times 1):\text{Ga}$, czyli powierzchni zakończonej dodatkową warstwą atomów galu wbudowanych nad atomami azotu (rys. 3.5), natomiast Wang policzył strukturę pasmową dla powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})-(1\times 1):\text{Ga}$ oraz dla zrelaksowanej, czystej powierzchni $\text{GaN}(000\bar{1})-(1\times 1)$ - czyli zakończonej atomami azotu [69, 74]. Struktury oznaczone jako b, c, g, d, m nie mogą być interpretowane jako emisja ze stanów objętościowych. Zgodnie z wynikami Strassera struktura g pochodzi od rezonansu powierzchniowego składającego się z orbitali p_z galu i azotu. Wkład m prawdopodobnie jest rezonansem, którego źródło stanowią orbitale N $2p_x$ i Ga $4s$ z głębszych warstw atomowych. Natomiast odnosząc się do wyników Wanga należy przypuszczać, że emisja c, g i d pochodzi od powierzchniowych rezonansów otrzymanych dla powierzchni $(000\bar{1})-(1\times 1):\text{Ga}$. Pasma obserwowane w pobliżu punktu Γ dla energii 5 - 9 eV, za wyjątkiem wkładu H stanowią pasma powierzchniowe charakterystyczne dla powierzchni azotowej GaN zakończonej dodatkową warstwą Ga. Natomiast pasmo H prawdopodobnie odpowiada emisji z obszaru dużej gęstości stanów w okolicy punktu K. Pasma b nie zostało przewidziane w wyniku rachunków teoretycznych dla powierzchni $(000\bar{1})-(1\times 1):\text{Ga}$. We wcześniejszej części rozdziału rozważana była hipoteza, że bezdyspersyjne struktury mogą pochodzić od emisji z zaburzonych fragmentów powierzchni. Źródłem takiej struktury może być także emisja ze stanów elektronowych uporządkowanej powierzchni innej niż $(000\bar{1})-(1\times 1):\text{Ga}$. Takie prawie płaskie pasmo, zlokalizowane na krawędzi maksimum objętościowego pasma walencyjnego, może odpowiadać strukturze otrzymanej przez Wanga dla zrelaksowanej, czystej powierzchni $(000\bar{1})-(1\times 1)$ [74], której źródłem są atomy N o nienasyconych wiązaniach. Powyższa interpretacja pozostaje spójna z przebiegiem zmian natężenia struktury b podczas osadzania atomów Ga (wraz ze wzrostem ilości Ga struktura zmniejszała się).

Analiza struktury pasmowej $\text{GaN}(000\bar{1})-(1\times 1)$ wskazuje, że powierzchnia w dużym stopniu pokryta jest dodatkową warstwą atomów Ga wbudowanych nad atomami N ostatniej warstwy, jednakże jej fragmenty zachowują strukturę zrelaksowaną, charakteryzującą się bezdyspersyjnym pasmem powierzchniowym, zlokalizowanym w energii bliskiej maksimum pasma walencyjnego. Dla takiej powierzchni przeprowadzono opisane w dalszej części pracy badania oddziaływań z wybranymi metalami przejściowymi.



Rysunek 3.11: *Struktura elektronowa powierzchni GaN(0001̄) w kierunku Γ -K.*

Rozdział 4

Fotoemisyjne badania TM/GaN

4.1 Mn/GaN

GaN domieszkowany manganem jest interesującym materiałem jako kandydat na półprzewodnik ferromagnetyczny o temperaturze Curie wyższej od temperatury pokojowej [6]. Istnieje wiele doniesień o obserwacjach własności ferromagnetycznych w GaMnN [8, 75, 76, 77, 78], jednak mechanizm tego zjawiska wciąż jest dyskutowany. Pojawienie się ferromagnetyzmu w azotkach zawierających metale przejściowe ułatwić może silna hybrydyzacja p-d, o której informacje uzyskać można między innymi poprzez pomiary fotoemisyjne. Wiele badań opisywanych w literaturze przeprowadzonych zostało dla próbek GaN uzyskanych metodą MBE. W niniejszym rozdziale opisany został eksperyment wygrzewania układu Mn/GaN. Taka procedura otrzymywania próbek dawała szansę na wytworzenie warstwy GaMnN [8, 75] oraz uzyskanie atomowo czystej powierzchni gotowej do badań fotoemisyjnych. W przypadku warstw epitaksjalnych GaMnN występują problemy z otrzymaniem czystej powierzchni i dobra procedura nie została jeszcze opracowana. Oddziaływania warunkujące własności magnetyczne kryształów zależą od pozycji jonów magnetycznych w sieci oraz od ich stanu ładunkowego. Istotną wiedzę na ten temat mogą wnieść pomiary fotoemisyjne. Analiza struktury elektronowej pasma walencyjnego opierała się na metodzie fotoemisji rezonansowej. Eksperymenty przeprowadzone zostały w laboratoriach synchrotronowych HASYLAB w Hamburgu i MAX-lab w Lund.

Pierwszy z eksperymentów polegał na pomiarach rozkładu gęstości stanów elektronowych powierzchni GaN wykonanych dla czystej powierzchni próbki oraz po każdym z ośmiu etapów osadzania Mn (w temperaturze pokojowej), poczynwszy od ułamków monowarstwy. Stopniowe i kontrolowane napyłanie miało kluczowe znaczenie dla eksperymentu, gdyż przy małych ilościach osadzonych atomów obserwujemy najbardziej intensywne zmiany w rozkładzie energetycznym fotoelektronów - a więc tylko wówczas możemy zaobserwować krok po kroku kierunek zachodzących na interfejsie procesów. Po osadzeniu warstwy Mn

o grubości 2 ML próbka została wygrzana w temperaturze 450°C przez około 2.5 godziny. Proces wygrzewania umożliwił badanie zmian w oddziaływaniu atomów Mn z powierzchnią GaN w podwyższonej temperaturze - w szczególności spowodował dyfuzję metalu w głąb półprzewodnika. Ostatni etap eksperymentu stanowiło osadzenie 12 ML manganu, co pozwoliło uzyskać referencyjne widma fotoemisyjne, odpowiadające litej warstwie Mn. Jako źródło Mn zastosowana została komórka Knudsena, a ilość osadzonego metalu wyskalowana była przy użyciu rezonatora kwarcowego.

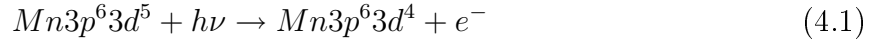
W przypadku badań przeprowadzonych w laboratorium MAX-lab w Lund mangan osadzany był na powierzchni GaN także z komórki Knudsena. Jednak w przeciwieństwie do eksperymentu omówionego powyżej, proces ten przeprowadzany był przy temperaturze azotku galu podwyższonej do $T = 445^{\circ}\text{C}$, w celu ułatwienia natychmiastowej reakcji atomów metalu z atomami materiału podłoża (GaN). W przypadku omawianego eksperymentu możliwe było kontrolowanie i zarejestrowanie obrazu rekonstrukcji powierzchni otrzymanego metodą LEED. Porównując otrzymane krzywe fotoemisyjne z wynikami uzyskanymi przy użyciu układu Flipper II w Hamburgu należy wziąć pod uwagę istotną różnicę dotyczącą procesu detekcji fotoelektronów w przypadku obu tych układów (rozdział 2). Układ Flipper II rejestruje elektrony z zakresu cylindrycznego stożka obejmującego około 12° wokół osi analizatora, a więc otrzymany rozkład gęstości stanów stanowi całość po dużym zakresie wektora k . Układ w Max-lab wyposażony jest w analizator kątowo-rozdzielczy, a w związku z tym pomiar jest bardziej precyzyjny pod względem kierunku wektora k .

Pierwsza część eksperymentu polegała na osadzeniu warstwy manganu o grubości 2 ML (w dwóch etapach), a następnie wygrzaniu układu w temperaturze około 450°C przez 2 godziny. Drugą część badań stanowiło osadzenie warstwy GaMn o grubości 10 ML, która pomogła w interpretacji związków powstałych na interfejsie Mn/GaN. Po osadzeniu GaMn próbka ponownie poddana została wygrzewaniu - tym razem w temperaturze 250°C przez pół godziny. Zestawy krzywych fotoemisyjnych, podobnie jak w eksperymencie omówionym wyżej, zmierzone zostały dla czystej powierzchni GaN oraz po każdym etapie osadzenia kolejnej warstwy i po każdym procesie wygrzania układu. Dodatkowo zmierzone zostały krzywe rozkładu energetycznego elektronów dla próbki GaMnN o zawartości manganu około 2 procent (wyhodowana metodą MBE na podłożu szafirowym). Wyniki te również posłużyły jako dane referencyjne.

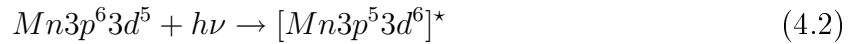
4.1.1 Wyniki i dyskusja

W celu zbadania rozkładu energetycznego stanów 3d manganu w obszarze pasma walencyjnego, zastosowana została metoda fotoemisyjnej spektroskopii rezonansowej (rozdział 2). Pomiarы wykonane zostały w zakresie energii fotonów obejmującym energię przejścia $\text{Mn}3p \rightarrow 3d$ (około 51 eV). Energie zastosowane w omawianym eksperymencie zawierały się

w przedziale od 45 do 80 eV - tak, że obejmowały zarówno efekt zwiększenia wydajności fotoemisji dla energii rezonansowej, jak również jej spadek powyżej oraz poniżej tej energii. W przypadku atomu manganu wzbudzenie z otwartego poziomu energetycznego do kontinuum wolnych stanów elektronowych:



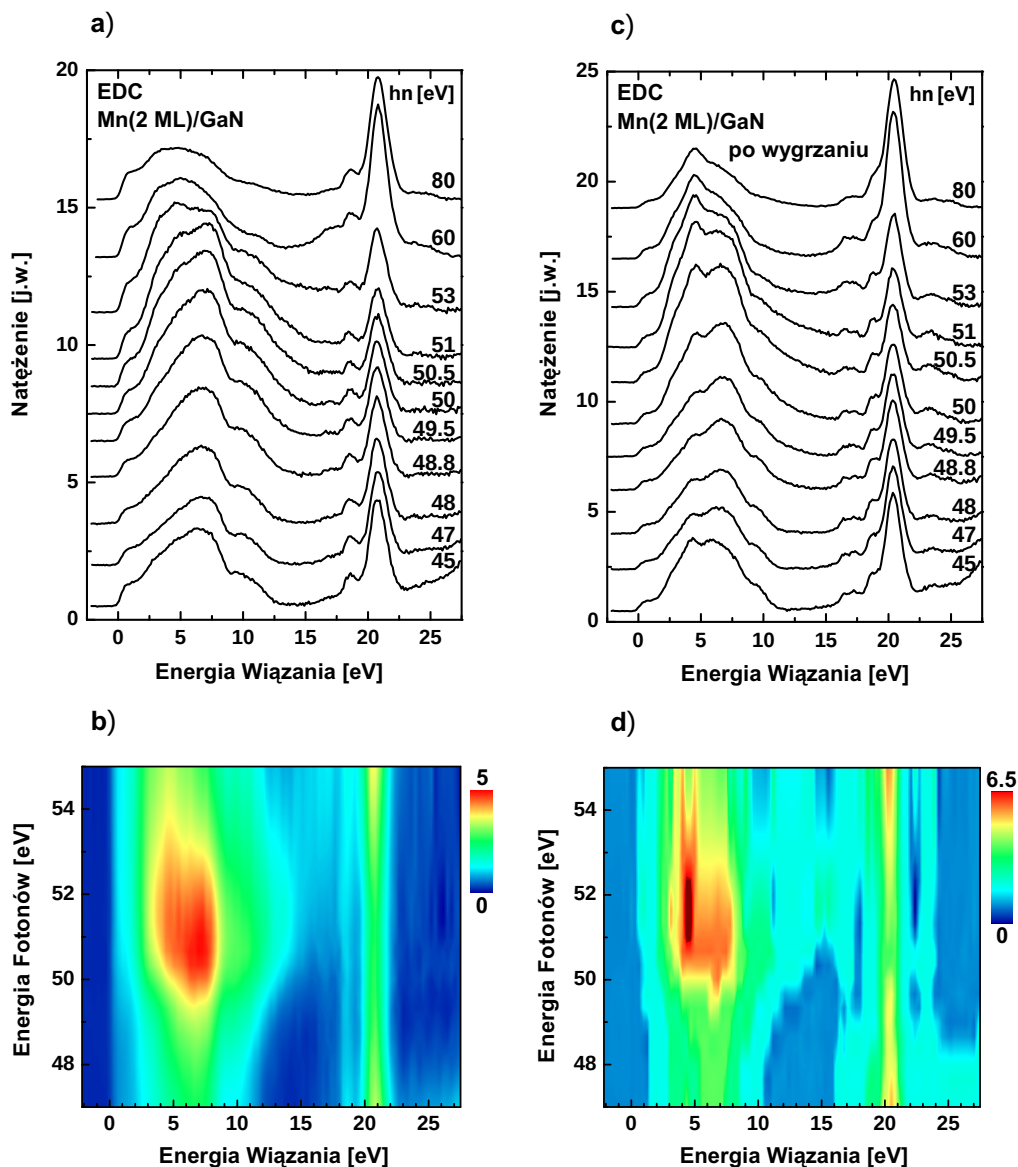
interferuje kwantowo z procesem dyskretnego przejścia wewnątrzjonowego:



prowadząc do znacznego wzmocnienia fotoemisji z powłoki *Mn3d*.

Energie kinetyczne fotoelektronów mierzono w zakresie pozwalającym na obserwację pasma walencyjnego oraz najbliższego mu energetycznie poziomu rdzeniowego Ga3d. Rysunek 4.1 pokazuje ewolucję kształtu krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów (EDC) spowodowaną zmianą energii fotonów. Zestawy te zmierzone zostały po osadzeniu warstwy manganu o grubości 2 ML (a,b) oraz po wygrzaniu tego układu (c,d). Pasma walencyjne na obu zestawach rozciąga się w granicach od 0 do 13 eV względem poziomu Fermiego. Przy energii 21 eV widoczne jest wyraźne maksimum pochodzące od stanu rdzeniowego Ga3d. Dla energii bliskich 47 eV nie obserwujemy wzmocnienia fotoemisji, ponieważ są to energie bliskie minimum krzywej Fano, czyli energii antyrezonansowej. Zbliżając się z energią fotonów do wartości 51 eV, możemy obserwować przebudowę kształtu pasma walencyjnego i zmianę natężenia jego struktur. Zmiany te w dużym stopniu spowodowane są wprowadzeniem manganu do struktury krystalicznej GaN. Należy jednak wziąć pod uwagę, że nawet przy braku rezonansu na kształt krzywych w pewnym stopniu ma wpływ zastosowana energia wzbudzenia, ponieważ pociąga ona za sobą zmianę przekroju czynnego elektronów na fotoemisję. Dlatego najpewniejszym dowodem na występowanie rezonansu jest wykonanie pomiaru CIS - wyniki te omówione zostaną w dalszej części rozdziału. Na rysunku 4.1 widoczny jest wyraźny wzrost maksimum przy energii wiązania około 5 eV, kiedy energia fotonów osiąga wartość 51-53 eV. Przebieg zmian intensywności maksimów pasma walencyjnego, towarzyszących zmianom energii promieniowania wzbudzającego, może świadczyć o występującym tu rezonansie, którego źródłem jest przejście $Mn3p \rightarrow 3d$.

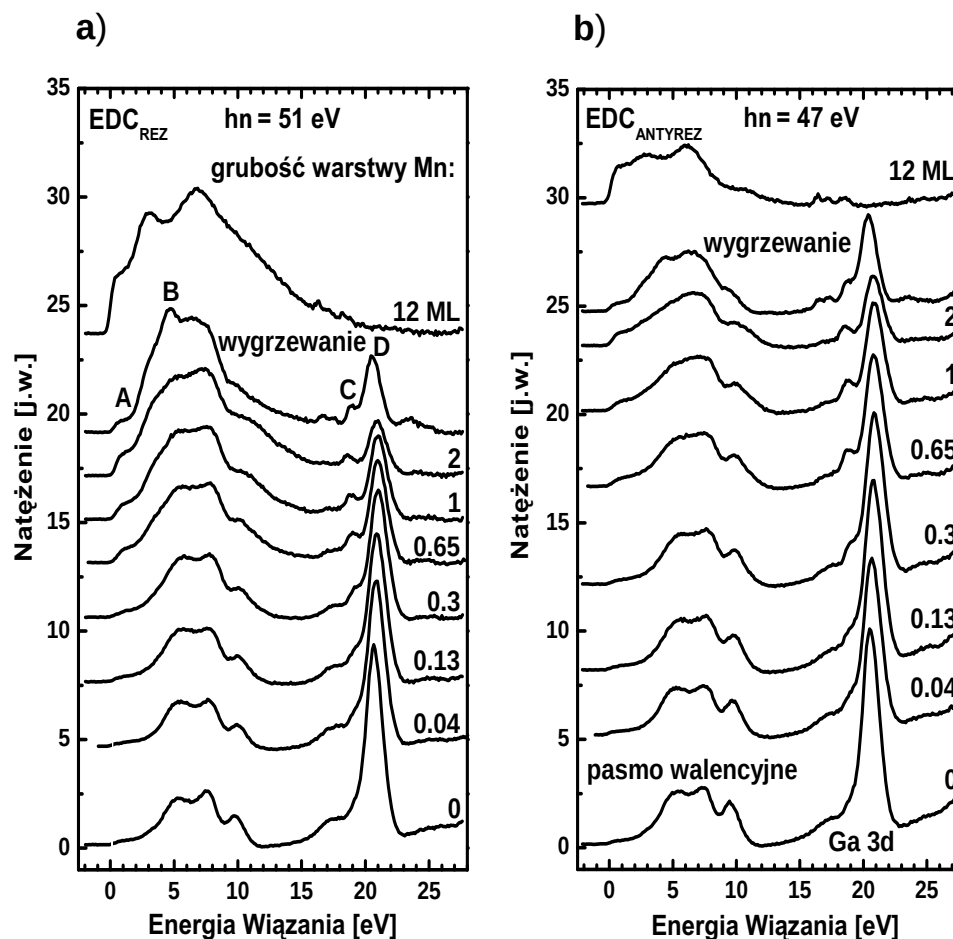
Szczegółowej analizy obserwowanych maksimów można dokonać śledząc zmiany kształtu krzywych EDC po poszczególnych etapach osadzania warstw Mn oraz po wygrzaniu próbki. Takie zestawy krzywych rozkładu energetycznego elektronów, zmierzone przy energii antyrezonansowej (47 eV) oraz przy maksimum emisji ze stanów 3d (51 eV), przedstawione są na rysunku 4.2. W przypadku czystej powierzchni GaN pasmo walencyjne mieści się w granicach od 0 do 12 eV i składa się z trzech maksimów. Dwa z nich, zarejestrowane przy energii wiązania 5.4 eV oraz 7.5 eV, stanowią główną część struktury pasma



Rysunek 4.1: Zestaw krzywych EDC zmierzonych przy różnych energiach wzbudzenia dla Mn/GaN po osadzeniu warstwy Mn o grubości 2 ML (a,b) oraz po wygrzaniu tego układu (c,d).

walencyjnego (o szerokości od około 2 do 8.8 eV). Struktura ta wywodzi się od stanów N 2p. Trzecie maksimum widoczne jest przy energii 9.8 eV i pochodzi głównie od zhybrydizowanych stanów Ga 4s i N 2p [79]. Maksimum odpowiadające emisji ze stanu rdzeniowego Ga 3d pojawia się przy energii 20.5 eV (na rysunku oznaczone literą D). Niewielki wzrost emisji powyżej tego maksimum (przy niższych energiach wiązania) odpowiada zhybrydizowanym stanom N 2s [79]. Więcej informacji na temat struktury czystego kryształu GaN przedstawiono w rozdziale 2.

Wprowadzanie manganu na powierzchnię GaN powoduje stopniowy wzrost natężenia fotoemisji w paśmie walencyjnym (rys. 4.2a). Główna część jego struktury poszerza się, przy czym ogólny kształt pozostaje prawie niezmienny. W miarę dodawania man-



Rysunek 4.2: Zestaw krzywych EDC zmierzonych dla próbki GaN stopniowo pokrywanej warstwami Mn. Krzywe zmierzone zostały po poszczególnych etapach eksperymentu przy a) energii rezonansowej oraz b) energii antyrezonansowej.

ganu (od grubości Mn około 0.65 ML) pojawia się wyraźna krawędź (oznaczona literą A). Struktura ta sugeruje własności metaliczne - w przypadku metali poziom Fermiego znajduje się w obszarze pasma przewodnictwa, w przeciwieństwie do półprzewodników, które mają poziom Fermiego w przerwie wzbronionej struktury pasmowej. Wzrost grubości warstwy manganu prowadzi do stopniowego zaniku emisji ze stanu Ga 3d, co bezpośrednio związane jest z ograniczoną głębokością ucieczki elektronów - powierzchnia GaN pokryta jest coraz grubsza warstwą Mn i coraz mniej elektronów z podłoża dociera do powierzchni. Pojawiła się także dodatkowa składowa widma położona około 2 eV powyżej głównego maksimum stanu Ga 3d (oznaczona jako struktura C). Wskazuje ona na występowanie reakcji pomiędzy atomami Mn a macierzystymi atomami GaN na powierzchni i w obszarze przypowierzchniowym oraz świadczy o formowaniu się nowych związków na interfejsie Mn/GaN.

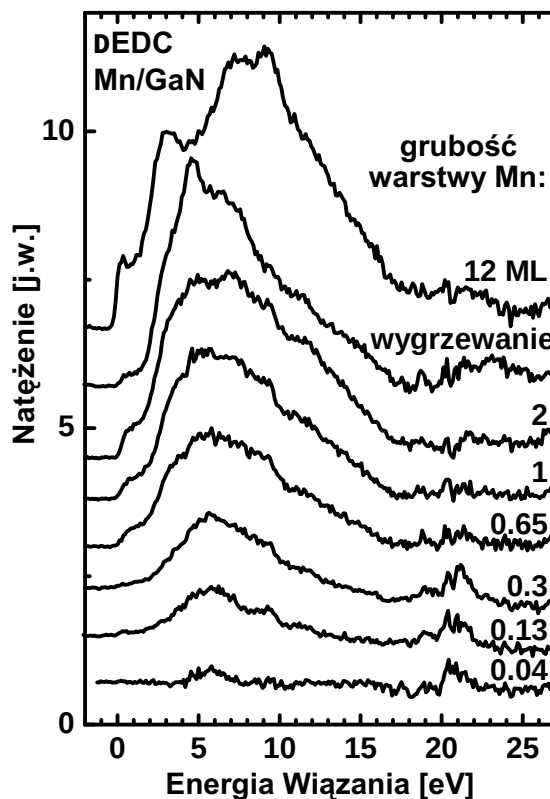
Zasadnicze zmiany struktury gęstości stanów nastąpiły po wygrzaniu próbki w 450°C, przy grubości warstwy manganu 2 ML. Ten etap eksperymentu pozwolił na obserwację zmian reakcji atomów manganu z powierzchnią GaN w wysokich temperaturach.

Wyniki wskazują na znaczne zmiany w rozkładzie wkładu stanów Mn 3d do emisji z pasma walencyjnego. Pojawiło się wyraźne maksimum przy energii 4.6 eV (oznaczone literą B), którego brak w analogicznej krzywej zmierzonej przy energii antyrezonansowej zdecydowanie wskazuje na jego pochodzenie od stanów Mn 3d. Po procesie wygrzewania wzrosło natężenie emisji elektronów pochodzących ze stanu Ga 3d, co może świadczyć o częściowej dyfuzji metalu z powierzchni do przypowierzchniowego obszaru GaN.

Na koniec zmierzone zostały rozkłady gęstości stanów dla GaN, pokrytego grubą warstwą Mn (12 ML) - tak, aby otrzymane krzywe odpowiadały emisji z litej warstwy manganu. Maksimum związane ze stanem rdzeniowym Ga 3d zanikło całkowicie - a więc w granicach czułości metody nie mamy emisji pochodzącej od GaN, a widoczny rozkład gęstości stanów pochodzi od niewdyfundowanego manganu, znajdującego się na powierzchni. Widać więc, że struktura pasma walencyjnego po wygrzaniu Mn/GaN uległa znacznym zmianom w stosunku do tej samej powierzchni przed wygrzaniem - ale jednocześnie modyfikacja ta nie prowadzi do kształtu podobnego do emisji charakterystycznej dla czystego manganu.

Krzywe rozkładu energetycznego fotoelektronów (EDC), zmierzone przy antyrezonansowej energii promieniowania wzbudzającego, ulegają znacznie mniejszym zmianom, ponieważ przy tej energii fotonów przejścia opisane równaniami 4.1 i 4.2 wygaszają się wzajemnie i wkład pochodzący od stanów Mn 3d jest minimalny (rys. 4.2b). Zmiany, które mimo wszystko są obserwowane, związane są ze zmianami przekroju czynnego oraz przede wszystkim z pojawieniem się manganu, który może dawać nierezonansowy wkład do fotoemisji, a także wchodząc w reakcję z atomami pierwiastków macierzystych GaN zmienia energię wiązania jego elektronów. W związku z tym, że przy energii rezonansowej fotoemisja ze stanów 3d jest najsilniejsza, a w warunkach antyrezonansu najsłabsza, odejmując od siebie odpowiednie krzywe EDC możemy uzyskać informacje na temat rozkładu gęstości stanów Mn 3d w paśmie walencyjnym. Na rys. 4.3 przedstawiony został zestaw krzywych ΔEDC , będących taką właśnie różnicą krzywych rezonansowych oraz antyrezonansowych, po dodatkowym odjęciu od nich wkładu czystego GaN (po znormalizowaniu krzywych względem natężenia struktury Ga 3d). Widać, że fotoemisja ze stanów 3d manganu zachodzi w całym zakresie pasma walencyjnego, z maksimum w energii około 5 eV. Najbardziej radykalne zmiany zaszły po wygrzaniu próbki oraz po osadzeniu grubej warstwy metalu.

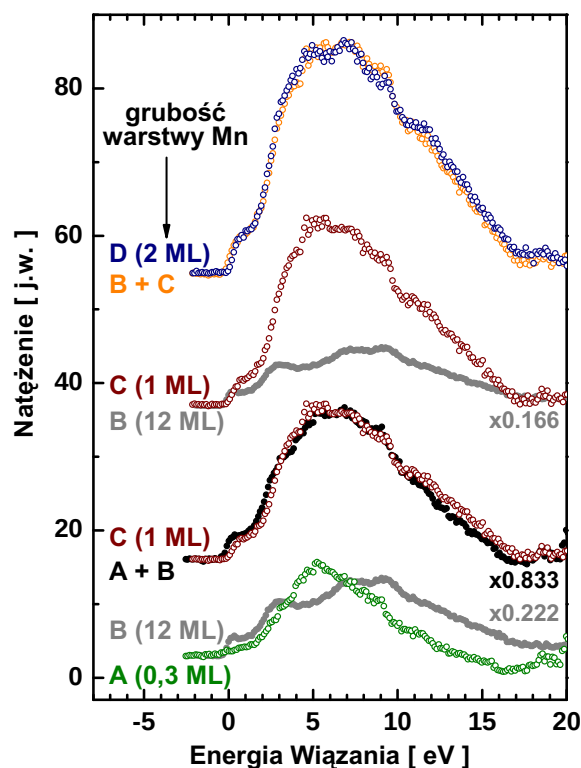
Rozkład natężenia fotoelektronów pochodzących ze stanu Mn 3d po wygrzaniu próbki wyraźnie różni się zarówno od krzywej przedstawiającej emisję z powierzchni GaN pokrytej warstwą metalu o grubości 2 ML przed wygrzaniem, jak również nie przypomina on kształtu otrzymanego dla czystego manganu (dla 12 ML). Na rysunku 4.3 widać także, jak bardzo krzywe uzyskane przy małych ilościach Mn różnią się od rozkładu stanów 3d litej warstwy tego metalu. Jednocześnie pomiędzy poszczególnymi spektrami zauważyć



Rysunek 4.3: Zestaw krzywych różnicowych ΔEDC otrzymanych dla $Mn/GaN(000\bar{1})$ po każdym etapie eksperymentu.

można pewną zależność, która zilustrowana została na rysunku 4.4. Jeśli do krzywej różnicowej otrzymanej dla warstwy Mn o grubości 0.3 ML dodana zostanie krzywa różnicowa dla czystego manganu (12 ML) przemnożona przez współczynnik dopasowania 0.222, wówczas uzyskana suma dobrze odzwierciedla kształt krzywej różnicowej dla warstwy Mn o grubości 1 ML. Podobnie dalej - dodając do krzywej dla 1 ML manganu znów tę samą krzywą dla czystego Mn (tym razem pomnożoną przez czynnik 0.166), otrzymuje się rozkład stanów podobny do kształtu krzywej przy 2 ML metalu. Wynik ten sugeruje, że przy małych ilościach manganu atomy tego metalu częściowo dyfundują do przypowierzchniowego obszaru GaN, przy czym reszta pozostaje na powierzchni. Natomiast dalsze osadzanie manganu prowadzi nie tyle do częściowej dyfuzji, co raczej już jedynie do wzrostu grubości warstwy metalu na powierzchni półprzewodnika.

Krzywa ΔEDC obrazująca intensywność fotoemisji po wygrzaniu Mn/GaN (rys. 4.3) ma kształt podobny do obserwowanych wcześniej analogicznych rozkładów dla innych półprzewodników półmagnetycznych zawierających mangan. W celu odseparowania zmian, jakie zaszły w rozkładzie energetycznym stanów Mn 3d po procesie wygrzewania, od zmian związanych z procesami wcześniejszymi, odjęta została krzywa ΔEDC po osadzeniu 2 ML manganu od krzywej ΔEDC po wygrzaniu próbki (rys. 4.5). Krzywe te przed odjęciem znormalizowane zostały według wysokości progu na krawędzi Fermiego (z założenia, że

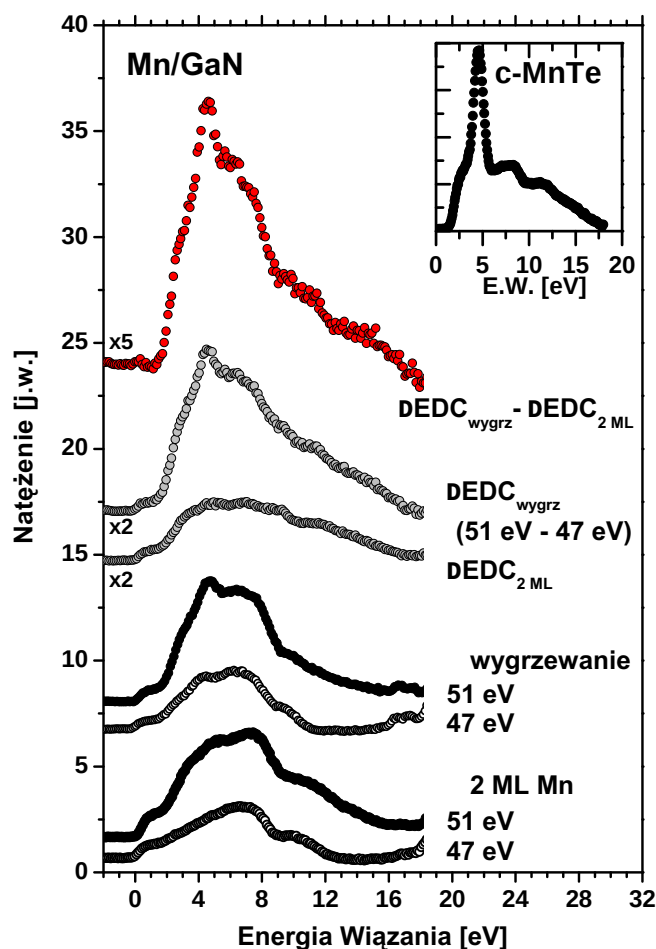


Rysunek 4.4: Ewolucja rozkładu stanów energetycznych w obszarze pasma walencyjnego przy dodawaniu wkładu czystego manganu.

emisja na krawędzi Fermiego związana jest z niewdyfundowanym manganem). W wyniku odjęcia wyżej wymienionych krzywych, uwidoczniło się główne maksimum przy energii wiązania około 3 eV poniżej krawędzi pasma walencyjnego czystego GaN (widoczne również na spektrach rezonansowych - rys. 4.2a). W dalszej części rozdziału maksimum główne oznaczane będzie jako struktura M, zgodnie z konwencją przyjętą w literaturze dla DMS. Część znajdująca się w energiach niższych, pomiędzy krawędzią Fermiego a strukturą główną M (o maksimum w energii około 2.7 eV), oznaczana będzie symbolem VB. Pozostała szeroka, wysokoenergetyczna część krzywej (rozciągająca się w zakresie od około 5.5 do 18 eV) opisywana jest jako struktura satelitarna S. Kształt, jaki przyjmuje omawiana krzywa, świadczy o formowaniu się na interfejsie nowej struktury zawierającej Mn. Podobny kształt przyjmują krzywe różnicowe ΔEDC badanych dotychczas półprzewodników półmagnetycznych zawierających Mn w konfiguracji tetraedrycznej [80, 45], jak również zawierające Mn wbudowany w konfiguracji oktaedrycznej [81, 82, 83, 84]. Tak więc, jako źródło otrzymanego rozkładu gęstości stanów, rozpatrywane mogą być atomy Mn wbudowane w sieć GaN.

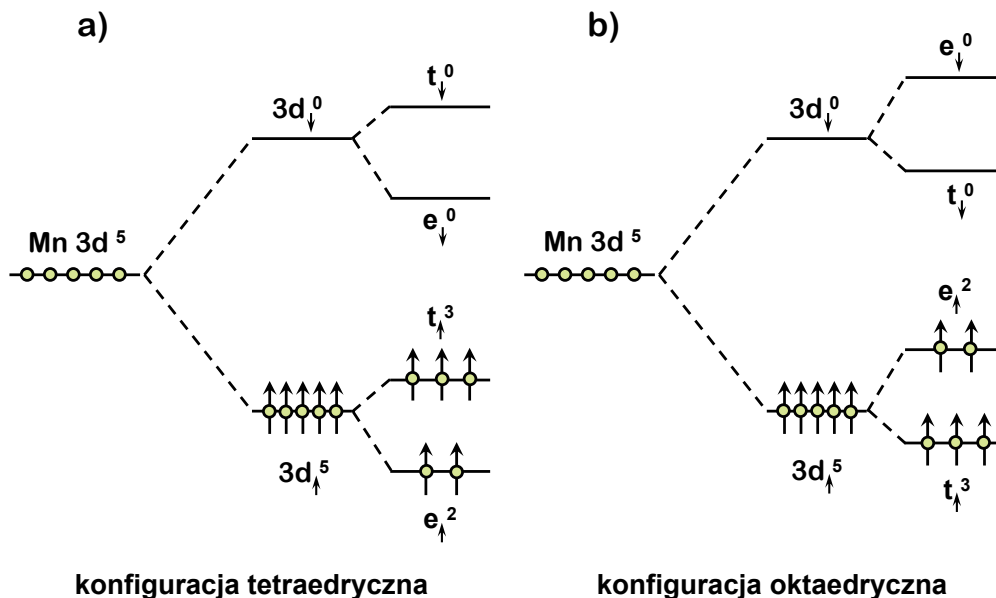
Obserwowany kształt krzywych ΔEDC półprzewodników półmagnetycznych z manganem, pozwalają wyjaśnić wzajemnie uzupełniające się modele teoretyczne, które łącznie dają pełny obraz struktury elektronowej omawianych materiałów [85]. Rachunki teoretyczne uwzględniają położenie jonów Mn w sieci półprzewodnika macierzystego oraz

związane z tym zmiany hybrydyzacji orbitali p-d. Obliczenia otrzymane w ramach przybliżenia jedno-elektronowego, pozwalają wyjaśnić kształt krzywych ΔEDC w zakresie niskich energii wiązania (do głównego maksimum włącznie). Rachunki te oparte są na silnym wewnątrz-atomowym oddziaływaniu wymiany w obszarze jonu manganu, które powoduje rozszczepienie dziesięciokrotnie zdegenerowanego poziomu Mn 3d na dwa pięciokrotnie zdegenerowane poziomy: całkowicie obsadzony poziom $d_{\uparrow}$ (położony niżej w skali energii) oraz pusty poziom $d_{\downarrow}$ (o energii wyższej). W zależności od konfiguracji, w jakiej znajduje się jon Mn w sieci macierzystej, pole krystaliczne otaczających jonów powoduje dalsze rozszczepienie. W czterokoordynacyjnym kompleksie o symetrii tetraedrycznej (T_d) każdy z pięciokrotnie zdegenerowanych stanów d ulega rozszczepieniu na wyżej położony tryplet t_2 oraz niżej położony dublet e (rys. 4.6). Ponieważ orbitale podpoziomów t_2 skierowane są bezpośrednio w kierunku najbliższych anionów sieci macierzystej o tej samej symetrii, dlatego elektrony d manganu mogą być silnie zhybrydyzowane z elektronami p anionu sieci. Natomiast orbitale e manganu skierowane są między sąsiednie aniony i w związku z tym mogą z nimi tylko słabo hybrydyzować. Nieco inna sytuacja występuje, kiedy mangan



Rysunek 4.5: Wkład elektronów 3d manganu wyłoniiony po odjęciu krzywej ΔEDC otrzymanej dla 2 ML Mn od ΔEDC po wygrzaniu Mn/GaN(000 $\bar{1}$) (krzywa czerwona).

znajduje się w sieci związku macierzystego w konfiguracji oktaedrycznej (O_h). Wówczas stany Mn 3d również ulegają rozszczepieniu w polu krystalicznym na podpoziomy e i t_2 , przy czym w tym przypadku poziom t_2 wypada niżej energetycznie niż poziom e [86]. Występowanie maksimum głównego oraz struktury oznaczonej VB wyjaśnić można również w ramach teorii pola ligandów, która uwzględnia nie tylko rozszczepienie poziomów manganu w elektrostatycznym polu punktowych ligandów i transfer ładunku w obrębie jonu centralnego, jak to zakłada teoria pola krystalicznego, lecz traktując ligandy jako układy wieloelektronowe, obejmuje także oddziaływania ligandu z jonem metalu (i odwrotnie) oraz w obrębie samych ligandów [87]. Na bazie omawianego przybliżenia możemy wytłumaczyć obserwowaną w widmach fotoemisyjnych półprzewodników półmagnetycznych silną hybrydyzację p-d, co nie było możliwe w ramach wcześniejszych teorii, gdzie elektrony d manganu były dobrze zlokalizowane.



Rysunek 4.6: Schemat rozszczepienia stanów Mn 3d w polu o konfiguracji a) tetraedrycznej b) oktaedrycznej.

Jednak ani w granicach wymienionych przybliżeń nie ma możliwości wytłumaczenia wkładu emisji stanów w szerokim zakresie struktury zwanej satelitarną. W celu spójnego wyjaśnienia wyników fotoemisyjnych w całym zakresie, włącznie z satelitą, konieczne jest zastosowanie przybliżenia wielo-elektronowego, które poza hybrydyzacją stanów p-d uwzględnia także wzajemną korelację elektronów, wynikającą z ich odpychania kulombowskiego (przybliżenie jedno-elektronowe uwzględnia jedynie korelację związaną z zasadą Pauliego) i transfer ładunku. Zastosowanie znajduje tutaj model Andersona, opisujący układ zlokalizowanych i skorelowanych ze sobą elektronów Mn 3d oraz nieskorelowanych elektronów z pasma przewodnictwa/walencyjnego półprzewodnika macierzystego, hybrydujących ze sobą [85, 88]. Aby uwzględnić wymianę ładunku między atomami Mn

a półprzewodnikiem macierzystym, stosuje się też klasterowy model oddziaływania konfiguracyjnego (CI¹), który obejmuje oddziaływanie między różnymi konfiguracjami elektronowymi jonów Mn i atomów sąsiednich. Klaster zawiera jon Mn^{2+} oraz aniony Y^{2-} (w przypadku konfiguracji tetraedrycznej mamy $Mn^{2+}(Y^{2-})_4$, dla symetrii oktaedrycznej jest to $Mn^{2+}(Y^{2-})_6$). Zgodnie z wynikami modelu CI stany końcowe emisji elektronów d są mieszaną konfiguracji d^4 , $d^5\bar{L}$ i $d^6\bar{L}^2$ [89], gdzie $\bar{L}$ oznacza dziurę w orbitalu p ligandu. Struktura satelitarna powstaje na skutek przejścia elektronów Mn 3d do nie ekranowanego przez elektrony walencyjne stanu końcowego o konfiguracji Mn $3d^4$ [90]. Struktury wcześniej omówione w ramach przybliżenia jedno-elektronowego (M oraz VB) powstają głównie na skutek przejścia elektronów Mn 3d do stanu końcowego $d^5\bar{L}$. Stan końcowy $d^6\bar{L}^2$ w mniejszym stopniu, ale jako jedna z trzech podstawowych konfiguracji daje wkład we wszystkich wymienionych wyżej obszarach pasma walencyjnego.

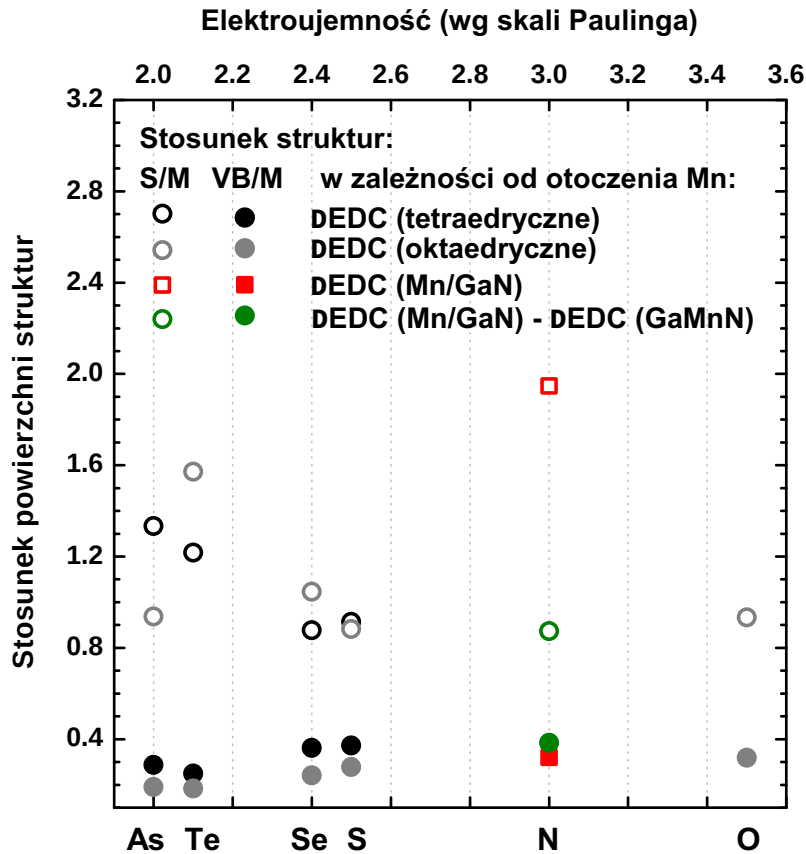
Opierając się na powyższych wynikach obliczeń teoretycznych struktury elektronowej, udaje się dość dobrze zinterpretować pochodzenie trzech struktur krzywej uzyskanej po odjęciu krzywej ΔEDC zmierzonej po osadzeniu 2 ML manganu od analogicznej krzywej ΔEDC otrzymanej po wygrzaniu próbki. Struktura VB pochodzi od elektronów Mn 3d, które silnie hybrydują z elektronami p anionu, a w związku z tym mają tendencję do delokalizowania się. Główne maksimum pochodzi od elektronów zlokalizowanych i dlatego obserwujemy ostre maksimum przy energii około 4.5 eV. Pomiarów fotoemisyjnych nie dają możliwości bezpośredniej oceny, która ze wspomnianych struktur związana jest z elektronami o symetrii e , a która pochodzi od elektronów z poziomu t_2 - a więc nie umożliwia określenia, w jakiej konfiguracji wbudowują się jony manganu w sieć półprzewodnika macierzystego GaN. Jednak dla badanego materiału, ze względu na strukturę sieci krystalicznej, bardziej naturalna wydaje się symetria tetraedryczna. Przemawiają za tym wyniki obliczeń teoretycznych gęstości stanów GaMnN wyprowadzone z pierwszych zasad, z których wynika, że jony Mn w badanym materiale podstawiają jony Ga [91].

Porównanie danych eksperymentalnych dla DMS z wynikami otrzymanymi w ramach klasterowego modelu z oddziaływaniem konfiguracji CI pokazuje, że stopień hybrydyzacji p-d związany jest z wartością stosunku natężenia fotoemisji elektronów Mn 3d struktury VB i S do głównego maksimum: $\frac{I_S}{I_M}$ oraz $\frac{I_{VB}}{I_M}$. W oparciu o tę obserwację, wykonane zostało porównanie otrzymanych w niniejszej pracy wyników z danymi pochodzącymi z literatury, dotyczącymi innych materiałów półprzewodnikowych zawierających mangan w konfiguracji tetraedrycznej (CdMnS, CdMnSe, CdMnTe - Taniguchi et al. [45]) oraz oktaedrycznej (MnS, MnSe, MnTe - Sato et al. [81] oraz MnO - Fujimori et al. [82])(rys. 4.7). W tym celu, każda z krzywych różnicowych dla wyżej wymienionych materiałów, przybliżona została poprzez zestaw funkcji Gaussa, a powierzchnie pod nimi zostały zsumowane

¹ang. Configuration Interaction

w taki sposób, by odzwierciedlały powierzchnię zawartą w poszczególnych strukturach VB, M oraz S (dla Mn/GaN rozkład na krzywe Gaussa przedstawiony został na rysunku 4.8 - wykres górny). Następnie obliczone zostały stosunki powierzchni $\frac{I_S}{I_M}$ oraz $\frac{I_{VB}}{I_M}$, a otrzymane w ten sposób wartości odłożone są w skali elektroujemności anionu na rysunku 4.7.

Śledząc przebieg otrzymanej zależności łatwo zauważyć, że stopień hybrydyzacji p-d związany jest z elektroujemnością anionu, rosnącą od Te do O. Ze wzrostem hybrydyzacji rośnie natężenie fotoemisji elektronów Mn 3d z pasma walencyjnego w stosunku do maksimum głównego, natomiast maleje natężenie emisji w obszarze satelity. Tendencja ta znajduje odzwierciedlenie także w zależności parametrów wyznaczonych z modelu CI. Wraz ze wzrostem elektroujemności anionu (od Te do O) obserwuje się wzrost energii wymiany Δ między ligandem a stanem 3d [93]. Stosunek wielkości poszczególnych struktur oraz energia wymiany Δ przedstawione w funkcji całki wymiany p-d ($pd\sigma$) dla związków CdMnY (Y = Te, Se, S) ilustrują omówione wyżej zależności [45]. Rozbieżność wartości stosunków poszczególnych maksimów zawartych w cytowanej pracy w odniesieniu do rys. 4.7 wynika

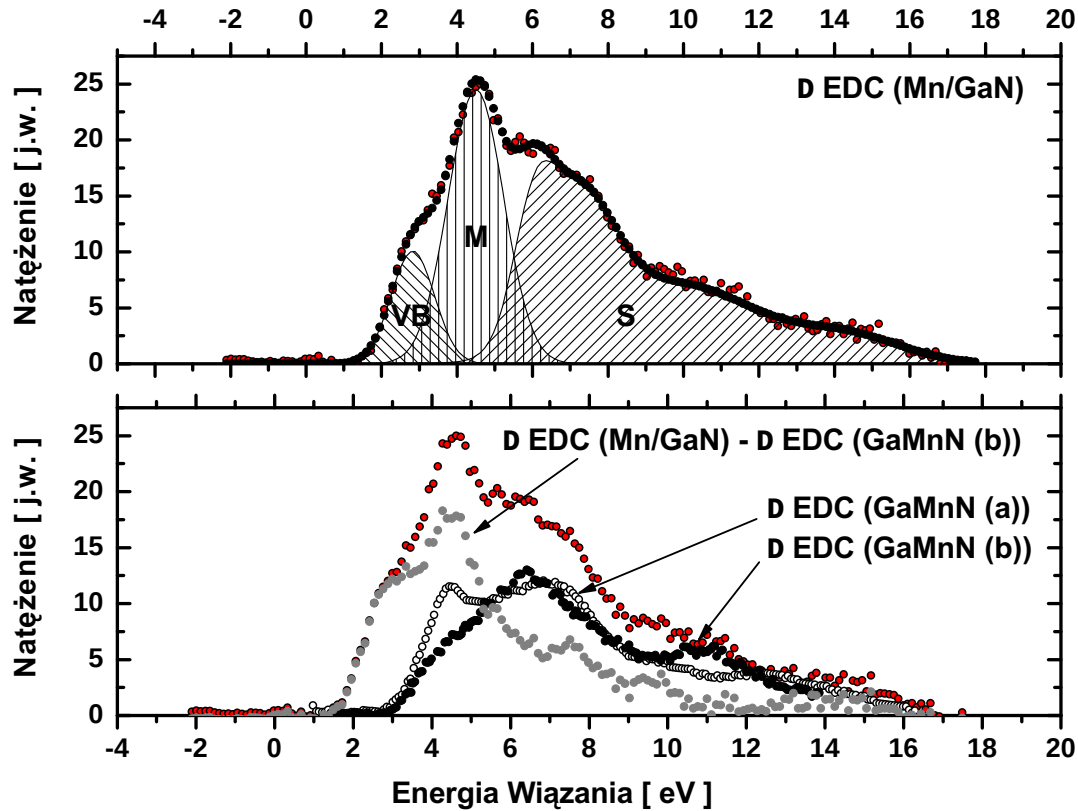


Rysunek 4.7: Porównanie stosunku powierzchni maksimów krzywych różnicowych ΔEDC : $\frac{I_S}{I_M}$ oraz $\frac{I_{VB}}{I_M}$ dla wybranych materiałów zawierających mangan w konfiguracji tetraedrycznej i oktaedrycznej. Czerwone kwadraty oznaczają wyniki dla Mn/GaN, natomiast zielone kółka oznaczają wyniki dla Mn/GaN po odjęciu wkładu od innego stanu elektronowego (uzyskanego w pracy Hwanga i współpracowników [92]).

z różnego sposobu ich wyznaczania. Autorzy [45] dokonali go bezpośrednio na podstawie obliczeń CI. W niniejszej pracy, dla zachowania jednolitości analizy, zastosowano procedurę podziału widma na funkcje Gaussa opisaną powyżej. Wynik dla Mn/GaN (oznaczony kolorem czerwonym na rysunku 4.7) jest zgodny z oczekiwaniami w przypadku wartości $\frac{I_{VB}}{I_M}$, jednak stosunek $\frac{I_S}{I_M}$ jest znacznie za duży. Ponieważ azot ma inną wartościowość niż wymienione wyżej pierwiastki (należy do grupy V układu okresowego - Te, Se, S i O są z grupy VI) dlatego w zestawieniu uwzględnione zostały także związki arsenu (o tej samej wartościowości anionu co azot). Stosunek natężeń poszczególnych struktur materiałów zawierających As (GaMnAs [89] oraz kropki MnAs [94] nieco odbiegają od pozostałych (grupy VI) - jednak nie jest to tak znaczna różnica jak w przypadku Mn/GaN. W związku z tym wartość stosunku $\frac{I_S}{I_M}$ Mn/GaN może oznaczać występowanie dodatkowego wkładu do emisji w rozpatrywanym zakresie energii wiązania.

Najbardziej prawdopodobne wydaje się, że dodatkowy wkład związany jest z emisją stanów Mn 3d jonów metalu położonych w innych konfiguracjach sieci GaN. Konfiguracja ta zależy od wielu czynników, a w szczególności od procedury wzrostu. Rezultaty uzyskane dla omawianego układu Mn/GaN, ze względu na wspomniany dodatkowy wkład stanów Mn 3d, warto skonfrontować z wynikami dotyczącymi cienkich warstw GaMnN (na szafirze) zbadanymi przez Hwanga i innych [95, 92]. Otrzymano dwa nieco różne rozkłady gęstości stanów elektronowych. W jednym przypadku (rys. 4.8 - GaMnN (a)) krzywa różnicowa charakteryzuje się dwoma wyraźnymi strukturami: ostre maksimum, odpowiadające strukturze głównej Mn/GaN oraz szersze, około 2.5 eV poniżej niego (krzywa (a) przesunięta została w energiach wiązania o 2.1 eV, tak, aby nasunąć na siebie odpowiednie struktury - przesunięcie energetyczne jest możliwe, gdyż są to materiały otrzymane różnymi metodami i mogą się różnić położeniem poziomu Fermiego) [95]. W drugim przypadku (GaMnN (b)) otrzymano krzywą różnicową o dominującym wkładzie stanów Mn 3d z maksimum w energii 6.4 eV (przy przesunięciu w energii o tę samą wartość 2.1 eV) [92]. W przypadku obu wyników położenie jonów Mn zinterpretowane zostało jako tetraedryczne (klaster MnN_4). Po odjęciu rozkładu dla GaMnN(b) od krzywej różnicowej Mn/GaN, otrzymany został kształt o zredukowanym wkładzie stanów Mn 3d w zakresie 5.5 - 8 eV, a tym samym bardziej zbliżony do kształtu krzywych różnicowych charakterystycznych dla innych półprzewodników półmagnetycznych z manganem. Dla szarej krzywej z dolnego rysunku 4.8 przeprowadzono wspomnianą wyżej procedurę obliczenia stosunków poszczególnych struktur, a wyniki oznaczone kolorem zielonym naniesiono na rysunek 4.7. Otrzymane wartości są teraz w bardzo dobrej zgodności z oczekiwaniami, zarówno w przypadku $\frac{I_{VB}}{I_M}$, jak i $\frac{I_S}{I_M}$. Różnica rozkładu emisji GaMnN otrzymana w różnych eksperymentach przez Hwanga i współpracowników może być związana z własnościami badanych próbek, ale może także wynikać z różnej procedury przygotowywania ich powierzchni do badań fotoemisyjnych - próbka (a), podobnie jak w przypadku omawianego w niniejszym rozdziale eksperymentu,

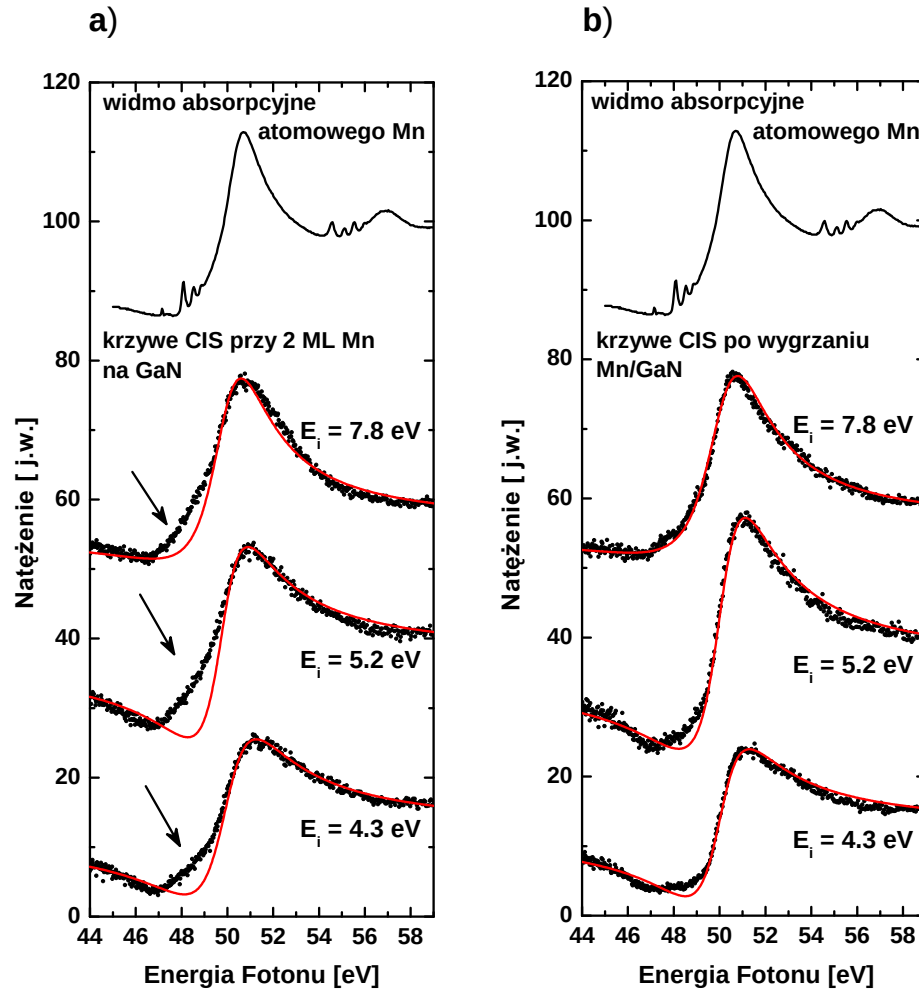
oczyszczona została poprzez bombardowanie jonami Ar^+ i wygrzewanie, natomiast próbka (b) dodatkowo wzbogacona została w jony N_2^+ poprzez bombardowanie jonami tego gazu [92]. Ponieważ po wygrzaniu układu Mn/GaN wzmocnieniu uległa emisja stanów Mn 3d przy energii wiązania 4 - 5 eV, natomiast przy energii 7 eV zmalała, prawdopodobnie mangan występuje w dwóch różnych stanach energetycznych i te dwa różne stany zaobserwowane zostały również w pracach Hwanga. Podczas gdy wygrzewanie wzmocniło reakcję Mn z obszarem przypowierzchniowym GaN, wkład przy energii 4 - 5 eV (w zakresie maksimum głównego) wzrósł, co sugeruje, że jest to położenie energetyczne emisji ze stanów Mn 3d pochodzące od atomów podstawieniowych tego metalu (we właściwych miejscach sieciowych). Zbieżność kształtu szarej krzywej z rysunku 4.8 z rozkładami dla innych DMS z manganem potwierdza powyższy wniosek. Po wygrzaniu układu Mn/GaN właściwy wkład od stanów Mn 3d dominuje.



Rysunek 4.8: Wykres ilustrujący rozłożenie (przy pomocy funkcji Gaussa) krzywej różnicowej Mn/GaN(000 $\bar{1}$) na trzy główne maksima. Wynik porównany został z krzywymi różnicowymi dla GaMnN zaczerpniętymi z literatury (rysunek dolny) (a - [95], b - [92])

Zachowanie rezonansowe atomów manganu w Mn/GaN przedstawiają krzywe zmierzone w modzie CIS (rysunek 4.9). Dają one możliwość obserwacji zmian natężenia fotoemisji w funkcji energii fotonów (w tym przypadku od 43 do 60 eV). Pomiar przeprowadzony został dla trzech stanów początkowych o wartościach energii z zakresu pasma

walencyjnego $E_B = 4.3, 5.2$ i 7.8 eV - gdyż są to energie położenia charakterystycznych struktur rozkładu emisji stanów Mn 3d. Zestaw krzywych zmierzony został po osadzeniu warstwy manganu o grubości 2 ML (rys. 4.9a) oraz po wygrzaniu próbki (rys. 4.9b)- wyniki doświadczalne przedstawione są w postaci czarnych punktów. Wszystkie krzywe CIS wykazują zachowanie rezonansowe w pobliżu progu energetycznego przejścia $Mn3p \rightarrow 3d$ i ich główne maksima są dobrze opisane pojedynczą funkcją Fano (czerwone linie). Oznacza to, że stany Mn 3d wchodzą do pasma walencyjnego w całym zbadanym zakresie energii.



Rysunek 4.9: Zestaw krzywych CIS otrzymanych a) po osadzeniu 2 ML manganu oraz b) po wygrzaniu próbki $Mn/GaN(000\bar{1})$. Czerwone krzywe przedstawiają teoretyczny profil Fano. Wyżej pokazane jest widmo absorpcyjne atomowego Mn.

Do zrozumienia otrzymanych wyników pomocne jest widmo absorpcyjne atomowego Mn, przedstawione powyżej na rysunku 4.9. Teoretyczne obliczenia widma absorpcyjnego dla Mn, oparte na teorii multipletów Hartree-Fock'a oraz formalizmie Fano oddziaływań stanów dyskretnych z kontinuum stanów, można znaleźć w pracy Davisa i Feldkampa [96]. Główne maksimum pojawia się na skutek przejścia z multipletu 6S stanu podstawowego $Mn 3p^6 3d^5 4s^2$ do multipletu 6P stanu wzbudzonego $3p^5 3d^6 4s^2$. Przejście do

stanu 6P jest wzmocnione przez rezonans Fano z kontinuum przejść konfiguracji elektronowych $3p^63d^54s^2 \rightarrow 3p^63d^44s^2 + \epsilon$. Odchylenie od krzywej Fano po niskoenergetycznej stronie maksimum głównego (zaznaczone strzałką) prawdopodobnie związane jest z wkładem emisji pochodzącej od niewbudowanych atomów metalicznego Mn znajdującego się na powierzchni kryształu. Przemawia za tym spadek natężenia emisji w tej energii po procesie wygrzewania oraz przesunięcie energetyczne krzywej CIS otrzymanej przy grubej warstwie Mn (rys. 4.10). Odchylenie może być także związane z wkładem przejść do innych multipletów stanów końcowych - są to przede wszystkim stany 6F i 6D .

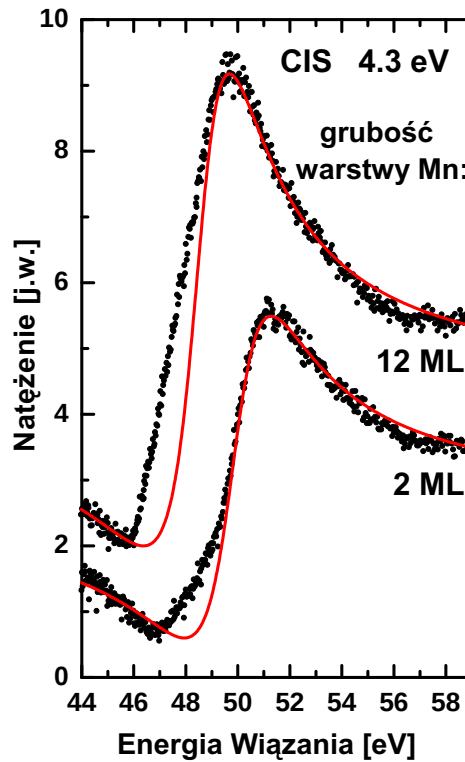
Wzmocnienie rezonansowe odpowiedzialne jest za kształt profilu Fano oraz jego szerokość. Wszystkie otrzymane krzywe najpierw zbiegają do minimum w energii 47 eV, a następnie rosną, osiągając maksimum przy wartości 49-50 eV. Największą amplitudę I_0 posiadają krzywe CIS dla 5.2 eV (tablica 1.1), a więc tam zlokalizowany jest największy wkład emisji ze stanów 3d manganu.

Etap eksperymentu	Energia [eV] E_i	Wartości parametrów			
		I_0	q	E_R	Γ
Po osadzeniu 2 ML Mn	4.3	0.009	1.22	49.99	3.09
	5.2	0.011	1.19	49.81	2.60
	7.8	0.004	2.19	49.93	2.93
Po wygrzaniu próbki	4.3	0.009	1.12	50.06	2.78
	5.2	0.011	1.38	50.12	2.76
	7.8	0.003	2.51	50.15	3.21

Tablica 4.1: Parametry dopasowanej funkcji Fano dla Mn/GaN dla krzywych po osadzeniu 2 ML manganu oraz po wygrzaniu próbki.

Podobne krzywe CIS obserwowane były wcześniej również dla innych materiałów półprzewodnikowych zawierających Mn, takich jak ZnMnS, ZnMnSe, ZnMnTe [46], [97], CdMnTe [98], CdMnSe [45], MnSe [81]. Różnią się one położeniem maksimum i kształtem profilu Fano. Energia rezonansowa E_R dla Mn/GaN najbardziej zbliżona jest do wyników otrzymanych dla ZnMnS - dla $E_i = 5.5$ eV wynosi 49.7 eV, natomiast dla Mn/GaN(2 ML) przy $E_i = 5.2$ eV osiąga wartość 49.8 eV. Energia ta spada wraz ze zmniejszającą się elektroujemnością anionu (dla ZnMnSe wynosi 49.6 eV, dla ZnMnTe - 49.4 eV) [46]. Po wygrzaniu próbki Mn/GaN, energia rezonansowa E_R wzrosła do 50.1 eV (dla tej samej energii wiązania). Przesunięcie to świadczy o wzmocnieniu zachodzących reakcji manganu z atomami na powierzchni i w obszarze przypowierzchniowym GaN. Po wygrzaniu następuje także wyraźna tendencja do wzrostu parametru asymetrii q wraz z rosnącą energią E_i . Im mniejszy jest parametr q, tym bardziej wyraźne staje się minimum antyrezonansowe i tym

samym większa jest hybrydyzacja stanów Mn 3d z elektronami s-p pasma walencyjnego [46]. Dzieje się tak wówczas, gdy wzrasta wkład do stanów końcowych przejść fotoemisyjnych stanu $d^5\bar{L}$ w stosunku do stanu d^4 ($\bar{L}$ jest dziurą w paśmie walencyjnym ligandu) [46, 97]. Najmniejszy parametr q występuje w przypadku krzywej zmierzonej dla energii $E_i = 4.3$ eV, a więc w obszarze struktury VB. Wynik ten jest spójny z obrazem, jaki daje metoda CI, gdyż zgodnie z jej wyliczeniami struktura VB pochodzi od elektronów d manganu najsilniej zhybrydyzowanych z elektronami p anionów sieci.



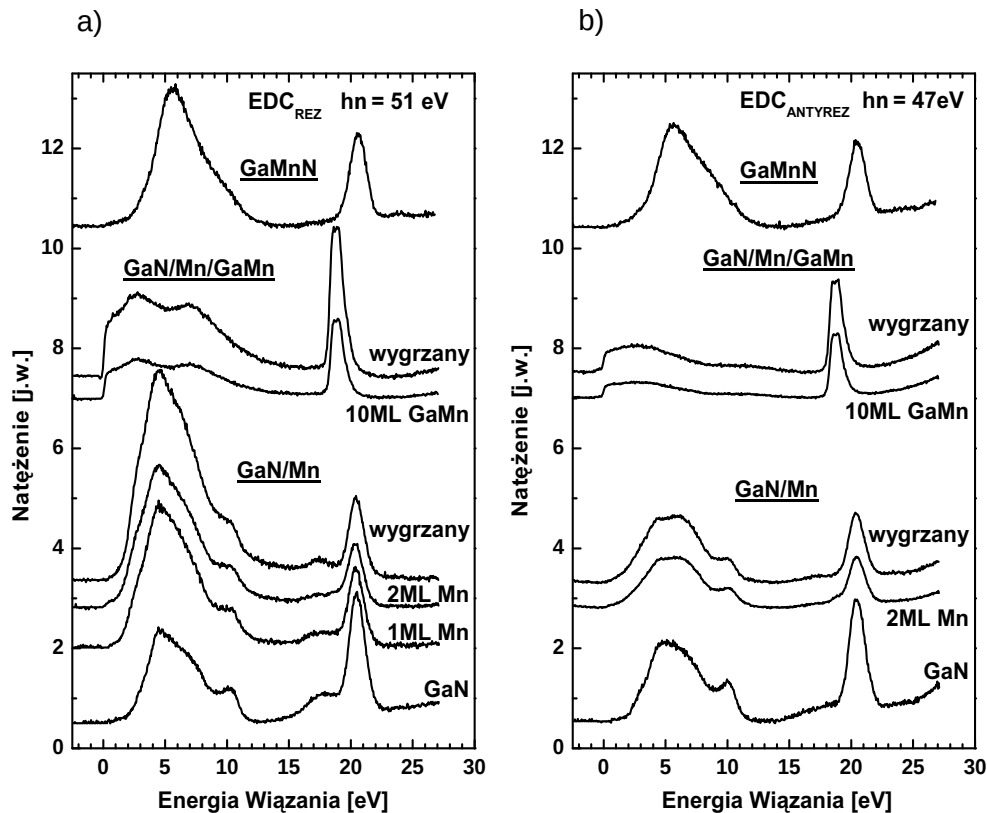
Rysunek 4.10: Porównanie krzywych CIS otrzymanych po osadzeniu 2 ML oraz 12 ML manganu. Widać przesunięcie maksimum o około 1.5 eV.

Na rysunku 4.10 porównane zostały krzywe CIS zmierzone po osadzeniu 2 ML manganu oraz przy grubości metalu 12 ML. Obie krzywe uzyskane zostały dla energii $E_i = 4.3$ eV. Energia rezonansowa dla cienkiej warstwy metalu różni się o około 1.5 eV od tej otrzymanej dla czystego Mn. To przesunięcie potwierdza, że atomy Mn wchodzi w reakcję z powierzchnią GaN. Ponieważ wartość energii rezonansu jest niezależna od grubości warstwy w granicach od 0.65 do 2 ML, różnica widoczna na rysunku 4.10 nie może być tłumaczona zmianami ilości metalu na powierzchni.

Badania nad procesem formowania się interfejsu na powierzchni GaN stopniowo pokrywanej warstwami manganu kontynuowane były przy użyciu fotoemisyjnego układu eksperymentalnego w laboratorium MAXlab w Lund. Badania te, w odróżnieniu do wyżej omawianego eksperymentu przeprowadzonego na układzie Flipper II w laboratorium HASYLAB, polegały na osadzaniu atomów Mn na powierzchnię GaN podgrzaną do tem-

peratury 445°C - a więc do temperatury bliskiej tej wartości, przy której we wcześniej omawianym eksperymencie nastąpiło wzmocnienie reakcji atomów metalu z atomami podłoża. Jak opisano we wstępie do niniejszego rozdziału, po uzyskaniu warstwy Mn o grubości 2 ML próbka została dodatkowo wygrzana przez około 2 godziny w temperaturze 450°C. Na koniec, również metodą MBE, osadzona została warstwa 10 ML GaMn, która także poddana została wygrzaniu w temperaturze 250°C. Zbadana została także warstwa epitaksjalna GaMnN o zawartości 2% Mn, otrzymana na podłożu szafirowym. Próbka otrzymana została od H. Marietta z CEA-CNRS-UJF Group Nanophysics and Semiconductors (Grenoble, Francja).

Rysunek 4.11 przedstawia zestawy krzywych otrzymanych po każdym etapie eksperymentu oraz dla próbki GaMnN, zmierzone przy energii rezonansowej (rys. 4.11a) i antyrezonansowej (rys. 4.11b). Pasma walencyjne rozciąga się w zakresie od 0 do 12.5 eV, a jego maksimum znajduje się 4.5 eV poniżej poziomu Fermiego. W przypadku czystej powierzchni GaN oraz pokrytej warstwą Mn maksimum pochodzące od stanu rdzeniowego Ga 3d zlokalizowane jest przy energii 20.5 eV (podobnie jak w przypadku krzywych otrzymanych we wcześniej omawianym eksperymencie). Poniżej, przy energii 17.7 eV, znajduje się maksimum związane ze stanami N 2s.

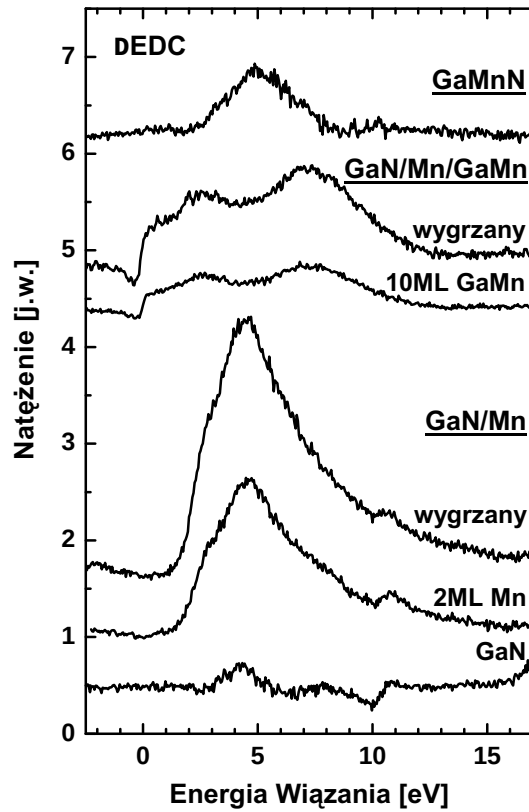


Rysunek 4.11: Zestawy krzywych EDC zmierzonych po poszczególnych etapach eksperymentu przy a) energii rezonansowej i b) energii antyrezonansowej.

Krzywe po osadzeniu 1 ML, 2 ML oraz po wygrzaniu w obszarze pasma walencyjnego różnią się ilościowo, natomiast nie występują tu żadne istotne zmiany jakościowe. Nasuwa się tu wniosek, że utrzymywanie wysokiej temperatury próbki GaN podczas osadzania manganu powoduje natychmiastową jego reakcje z atomami badanego półprzewodnika i dla cienkich warstw metalu zmiany te zachodzą w trakcie osadzania. Brak progów na krawędzi Fermiego również świadczy o przereagowaniu osadzonych atomów Mn z powierzchnią GaN, a nie tworzeniu się warstwy metalu. Wygrzanie próbki po osadzeniu 2 ML manganu, w przeciwieństwie do danych otrzymanych w HASYLAB, nie spowodowało diametralnych zmian rozkładu fotoelektronów, lecz jedynie zwiększyło jej wydajność - wygrzewanie prawdopodobnie wpłynęło na poprawę jakości powierzchni. Kształt wymienionych wyżej krzywych jest istotnie różny od kształtu spektrum otrzymanego dla GaMn (rys 4.11a), co przekonuje nas, iż wzbogacenie powierzchni GaN w mangan nie doprowadziło do pojawienia się w obszarze przypowierzchniowym zauważalnych ilości tego właśnie związku. Świadczy o tym także położenie maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d, które w przypadku związku GaMn zlokalizowane jest o 1.7 eV niżej niż w przypadku Mn/GaN. Po wygrzaniu, podobnie jak wcześniej dla Mn/GaN, zwiększyła się jedynie wydajność fotoemisji (prawdopodobnie również dzięki poprawie jakości powierzchni), lecz kształt nie uległ zauważalnej zmianie. Wszystkie te spostrzeżenia świadczą o tym, że osadzanie manganu na powierzchnię GaN w temperaturze 450°C prowadzi do oddziaływania atomów Mn z powierzchniowym obszarem GaN, a nie wykrycie GaMn wskazuje na występowanie reakcji manganu z jonami azotu. Za tym faktem przemawia również podobieństwo krzywych Mn/GaN do kształtu rozkładu energetycznego fotoelektronów uzyskanego dla próbki GaMnN. Struktury pasma walencyjnego są mniej wyraźne w przypadku GaMnN (niż Mn/GaN), gdyż próbka wymagała oczyszczenia, co mogło wpłynąć na rozuporządkowanie powierzchni. Procedura czyszczenia nie dała w tym przypadku w pełni zadowalających rezultatów - nie udało się zaobserwować obrazu LEED. Co więcej, pomiary magnetyczne wskazały na występowanie wytrąceń $\text{Ga}_2\text{Mn}_3\text{N}$.

Rysunek 4.12 przedstawia zestaw krzywych różnicowych, otrzymanych przez odjęcie spektrum zmierzonego przy energii antyrezonansowej od rezonansowego rozkładu fotoelektronów. Odejmowane krzywe znormalizowane zostały względem siebie do wysokości maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d. Wkład elektronów 3d manganu w przypadku układu Mn/GaN przypada w tym samym zakresie energii, w jakim obserwowany jest dla GaMnN. Jednocześnie jest to obszar, w którym przypada minimum emisji ze stanów 3d manganu w zakresie pasma walencyjnego dla związku GaMn. Potwierdza to powyższy wniosek, iż reakcja atomów Mn z galem nie jest znaczącym procesem zachodzącym na interfejsie Mn/GaN.

Dla czystej powierzchni GaN oraz po każdym etapie osadzania manganu stan powierzchni kontrolowany był przy użyciu dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów (LEED).

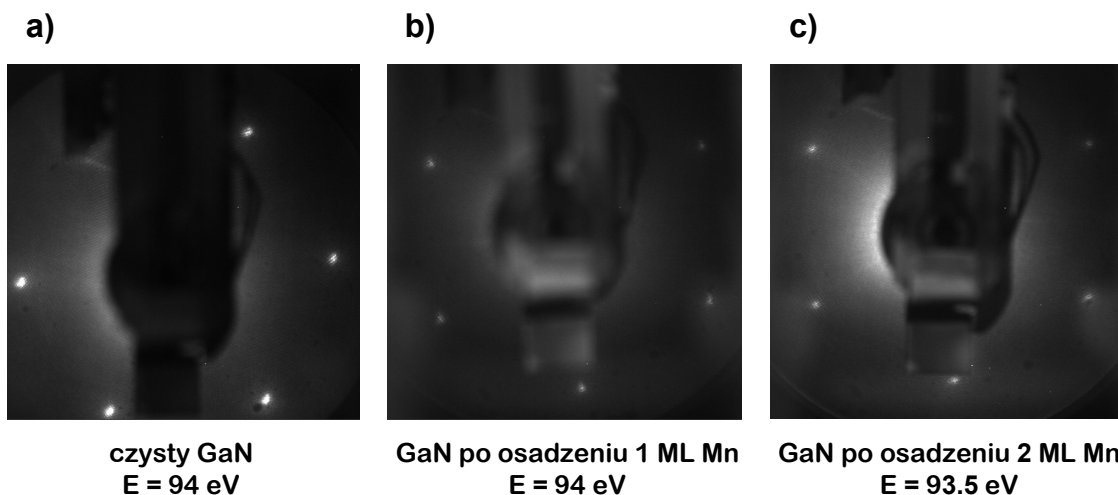


Rysunek 4.12: Zestaw krzywych różnicowych ΔEDC otrzymanych dla GaN(000 $\bar{1}$) po osadzeniu Mn, GaMn oraz po wygrzewaniu.

Obraz czystej powierzchni GaN wskazuje na rekonstrukcję heksagonalną (rys. 4.13a). Z charakterystycznych sześciu punktów na zdjęciu widocznych jest pięć - jeden przysłonięty został przez uchwyt próbki. W miarę wzrostu grubości warstwy Mn obraz staje się coraz bardziej rozmyty - powierzchnia staje się coraz mniej uporządkowana (rys. 4.13a i b). Po osadzeniu grubej warstwy GaMn obraz heksagonalnej rekonstrukcji obrazu znika.

4.1.2 Podsumowanie

Analiza wyżej omówionych wyników pochodzących z dwóch uzupełniających się wzajemnie eksperymentów prowadzi do spójnego obrazu formowania się interfejsu Mn/GaN. Początkowe etapy eksperymentu, to znaczy osadzanie niewielkich ilości manganu na powierzchni GaN, prowadzi do reakcji pomiędzy atomami Mn a atomami materiału macierzystego. Dalsze osadzanie manganu powoduje wzrost ilości metalu na powierzchni. Zasadnicze zmiany wywołuje wysoka temperatura, około 450-500°C, która wzmacnia reakcję atomów manganu z powierzchnią GaN. Potwierdzenie tego faktu można znaleźć zarówno w kształcie krzywych EDC (wyraźny wkład od stanów Mn 3d w paśmie walencyjnym z maksimum przy energii 4.5 eV), jak i parametrach funkcji Fano dopasowanej do krzywych CIS (przesunięcie E_R). Rozkład gęstości stanów Mn 3d po wygrzaniu próbki Mn/GaN nie przypomina ani



Rysunek 4.13: Obraz rekonstrukcji powierzchni otrzymany przy pomocy pomiaru LEED dla a) czystej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$), b) przy 1 ML Mn oraz c) przy 2 ML Mn. Pomiar wykonany został przy energii około 94 eV.

jego kształtu dla czystego manganu, ani dla związku GaMn, natomiast zbliżony jest do kształtu krzywej EDC otrzymanej dla próbki GaMnN, a szczególnie do kształtu rozkładu stanów Mn 3d dla innych materiałów DMS.

Porównanie krzywych Mn/GaN z kształtem wkładu stanów 3d do krzywej fotoemisyjnej GaMn wyklucza dominację oddziaływania atomów Mn z Ga nad reakcją tego metalu z azotem. W tej sytuacji wydaje się, że atomy Mn wbudowują się w miejsca Ga, a więc posiadają koordynację tetraedryczną. Hybrydyzacja orbitali d manganu z orbitalami p anionu określona przez stosunek powierzchni maksimów $\frac{VB}{M}$ okazała się spójna z wynikami dla innych półprzewodników półmagnetycznych zawierających mangan, uszeregowanych względem elektroujemności anionu. Stosunek $\frac{S}{M}$ na tle wyników otrzymanych dla porównywanych materiałów dla Mn/GaN jest zbyt wysoki i może oznaczać występowanie dodatkowego efektu związanego z jonami manganu w innych konfiguracjach sieci, co zostało w dużym stopniu potwierdzone przez porównanie z pracami na temat epitaksjalnych warstw GaMnN [95, 92].

Krzywe CIS wykazują rezonans Fano w szerokim zakresie pasma walencyjnego. Stwierdzono, że przesunięcie energii rezonansowej po wygrzaniu świadczy o reakcji atomów Mn z powierzchnią GaN.

Położenie stanów Mn 3d układu Mn/GaN wyznaczone w pomiarach przedstawionych w niniejszej pracy (stany Mn w pasmie walencyjnym) różni się od położenia wyznaczonego w pomiarach optycznych A. Wołoś et al. (poziom akceptorowy Mn²⁺/Mn³⁺ zlokalizowany został w przerwie energetycznej, 1.8 eV poniżej dna pasma przewodnictwa). Różnica ta może wynikać z dwóch poniższych powodów:

- Oba rodzaje próbek zostały otrzymane zupełnie innymi metodami. Próbki badane

przez Wołoś ze współpracownikami są typowymi kryształami objętościowymi otrzymanymi w warunkach równowagi termodynamicznej (pod ciśnieniem 1.5 GPa i w temperaturze ok. 1500°C). Z tego też powodu, ze względu na niską równowagową rozpuszczalność Mn w GaAs, badany w pracy [99] GaN:Mn zawierał najprawdopodobniej dużo niższą koncentrację Mn niż wynosi ona w warstwie przypowierzchniowej badanego w tej pracy materiału. Różnica koncentracji manganu może mieć wpływ na przejawianie się stanów tego metalu w różnych eksperymentach.

- Pomimo włożonego w analizę wysiłku pozostaje pytanie, dlaczego w pomiarach fotoemisyjnych nie widać poziomu d manganu, który przewiduje teoria [100] oraz które widać w pomiarach optycznych [99]. W badaniach przedstawionych w niniejszej pracy mimo wygrzewania nie wszystkie atomy Mn weszły w reakcję z obszarem przypowierzchniowym GaN i pewna ilość metalicznego Mn pozostała na powierzchni, dając wkład do fotoemisji w charakterystycznym dla metalu położeniu energetycznym, jakim jest obszar przy krawędzi Fermiego. W związku z tym, w przypadku słabego obsadzenia stanów manganowych, emisja z nich może nie być na tyle silna, aby była zauważalna na tle emisji całkowitej układu. Rozważania wymagają głębszej analizy wielkości elementów macierzowych i struktury stanów końcowych (w przejściach optycznych i fotoemisyjnych).

4.2 Ti/GaN

Kontynuację badań nad reakcjami zachodzącymi pomiędzy TM a komponentami GaN stanowi eksperyment poświęcony formowaniu warstw Ti na powierzchni powyższego półprzewodnika. Ze względu na możliwość pojawienia się własności ferromagnetycznych, ważne jest przetestowanie także innych metali przejściowych. Tytan charakteryzuje się mniejszą ilością elektronów na powłoce d niż wcześniej zbadany Mn, a jak wiadomo ich liczba ma duże znaczenie dla własności materiałów. Poza tym Ti uważany jest za jeden z najlepszych materiałów do wytwarzania warstw niezbędnych dla kontaktów na n-GaN [101]. Jest bardzo reaktywny i formuje bardzo stabilny TiN. Z tego powodu proces formowania się interfejsu Ti/GaN jest intensywnie badany [101, 102, 103, 104]. Fotoemisyjne pomiary stopniowego formowania się interfejsu Ti/GaN mogą wnieść nowe informacje do tego zagadnienia. Omawiany niżej eksperyment przeprowadzony został metodą fotoemisji rezonansowej w laboratorium synchrotronowym HASYLAB (Hamburg, Niemcy) przy użyciu układu Flipper II (linia E1).

Podczas eksperymentu struktura powierzchni kontrolowana była metodą LEED oraz przy użyciu spektroskopii stanu rdzeniowego Ga 3d. Na czystej i uporządkowanej powierzchni GaN stopniowo formowana była warstwa Ti, począwszy od bardzo małych ilości ($2.7 \text{ \AA} = 1 \text{ ML}$). Kolejne warstwy osadzone zostały stopniowo, do ostatecznej ilości Ti odpowiadającej całkowitej grubości warstwy $6.75 \text{ \AA}$. Metal osadzany był *in situ* z wykalibrowanego źródła. Na koniec próbka została wygrzana w kilku etapach, w temperaturze $100\text{-}150^\circ\text{C}$. *Ex situ* zastosowana została mikroskopia AFM w celu zbadania morfologii powierzchni uzyskanej warstwy oraz metodą SIMS zmierzony został skład chemiczny w zależności od głębokości w próbce.

4.2.1 Wyniki fotoemisyjne i dyskusja

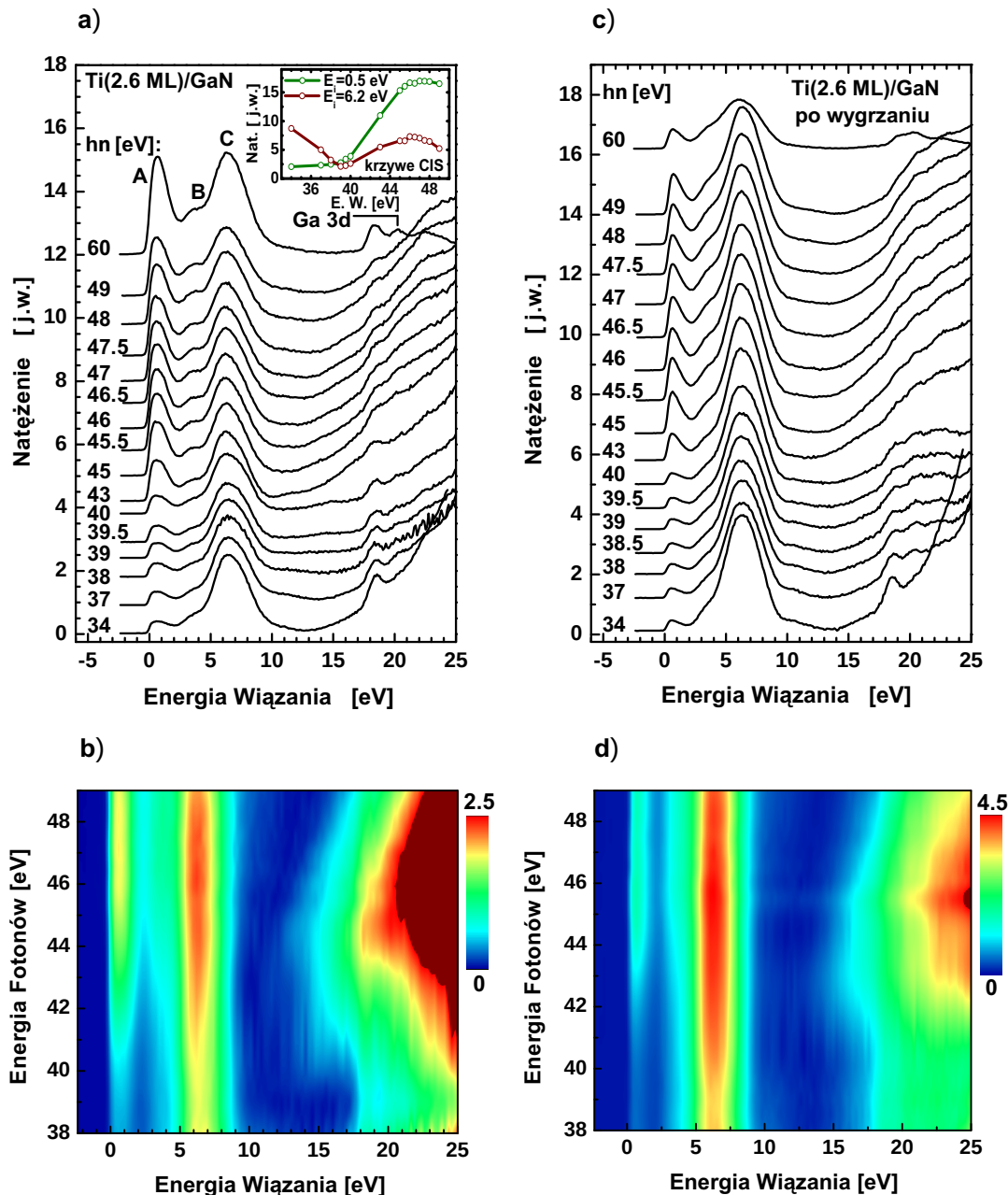
W celu zbadania przebiegu procesu formowania się interfejsu Ti/GaN, zmierzone zostały zestawy krzywych rozkładu energetycznego elektronów (EDC) dla czystej powierzchni GaN oraz po każdym etapie stopniowego osadzania warstw Ti oraz wygrzewania układu. Spektra fotoemisyjne każdorazowo zmierzone zostały dla kilku wartości energii fotonów z zakresu obejmującego energię przejścia wewnątrzjonowego:

$$Ti3p^63d^2 + h\nu \rightarrow [Ti3p^53d^3]^*, \quad (4.3)$$

a więc $34 - 60 \text{ eV}$. Dzięki temu, zbliżając się do energii wzbudzenia optycznego, poprzez kwantową interferencję ze stanami końcowymi związanymi z klasyczną fotoemisją:

$$Ti3p^63d^2 + h\nu \rightarrow Ti3p^63d^1 + e^- \quad (4.4)$$

obserwować możemy stopniowe zmiany rozkładu stanów Ti 3d w strukturze elektronowej badanego materiału.



Rysunek 4.14: Zestaw krzywych EDC zmierzonych w zakresie energii fotonów 34 - 60 eV dla próbki Ti(2.6 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) (a,b) oraz po wygrzaniu tego układu (c,d). Zakres energii wiązania obejmuje obszar pasma walencyjnego oraz maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d.

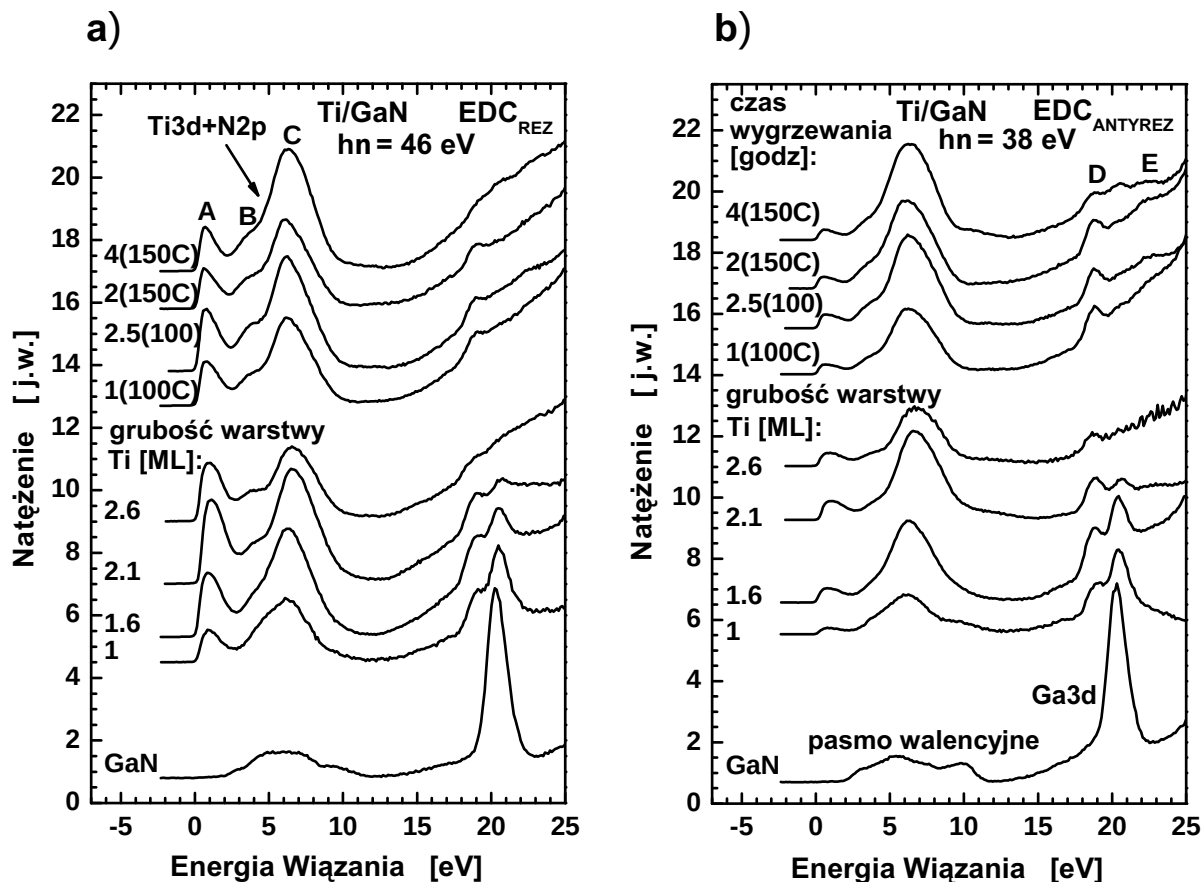
Na rysunku 4.14 przedstawiony został zestaw krzywych rozkładu energetycznego elektronów, obejmujących obszar pasma walencyjnego oraz stanu rdzeniowego Ga 3d. Spektre te zmierzone zostały po ostatnim etapie osadzania metalu (a,b), przy jego warstwie odpowiadającej 2.6 ML oraz po wygrzaniu układu (c,d). Pasma walencyjne Ti/GaN składa się z dwóch dominujących struktur: jedna zlokalizowana jest tuż nad granicą pasma wa-

lencyjnego (zaczyna się na krawędzi Fermiego i na rysunku oznaczona jest literą A), druga usytuowana jest przy energii około 6.2 eV (C). Pomiedzy nimi widoczna jest także słaba struktura przy energii wiązania około 3.8 eV (B). Ostra krawędź Fermiego sugeruje metaliczne własności warstwy. W energii około 20 eV występuje maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d, ale ponieważ jego natężenie silnie spada wraz ze wzrostem grubości warstwy Ti (rys. 4.15), na omawianym zestawie krzywych (przy 2.6 ML Ti) jest on już prawie niewidoczny.

Kształt pasma walencyjnego Ti/GaN zdecydowanie nie przypomina rozkładu energetycznego elektronów obserwowanego w przypadku metalicznego tytanu [105, 106, 107] ani prostego nałożenia struktury czystego Ti na strukturę elektronową GaN. Rozkład ten jest raczej podobny do kształtu pasma walencyjnego publikowanego dla TiN [108, 109]. Dlatego też należy się spodziewać, że pierwsze maksimum, zlokalizowane na krawędzi pasma walencyjnego, zdominowane jest przez stany Ti 3d. Natomiast druga struktura zawiera shybrydyzowane stany Ti 3d i N 2p. Przypuszczenie to potwierdza analiza krzywych zmierzonych przy energii fotonów bliskiej rezonansu Ti 3p→3d. Na rysunku 4.14 rzeczywiście zauważyć można, że natężenie pierwszego maksimum (A) silnie wzrasta, kiedy energia fotonów zbliża się do wartości 46 eV. Zależność natężenia omawianej struktury od energii fotonów prześledzić można na wstawce do rysunku 4.14 a (krzywa oznaczona kolorem zielonym). Natężenie emisji maksimum C znacznie słabiej zależy od energii fotonów (krzywa oznaczona kolorem brązowym). Obie krzywe natężenia fotoemisji w funkcji energii fotonów pochodzą ze spektrum przedstawionego na rys. 4.14 a. Ich kształt wyraźnie przedstawia profil Fano związany ze wzmocnieniem rezonansowym. Podsumowując, analiza przedstawionych na rysunku 4.14 wyników dowodzi, iż struktura elektronowa układu Ti/GaN ze szczególnym uwzględnieniem wkładu związanego ze stanami Ti 3d, może być prześledzona metodą rezonansowej spektroskopii fotoemisyjnej w energetycznym obszarze przejścia Ti 3p→3d. Możliwe jest także ustalenie wartości energii fotonów odpowiadających ekstremom profilu Fano, a więc minimum oraz maksimum natężenia emisji pochodzącej ze stanów Ti 3d, które przypadają odpowiednio w energiach 38 i 46 eV.

Rysunek 4.15 przedstawia spektra fotoemisyjne zebrane po każdym etapie przygotowywania układu Ti/GaN, zmierzone przy energii fotonów odpowiadającej rezonansowi (rys. 4.15a) oraz antyrezonansowi (rys. 4.15b). Zmiany kształtu poszczególnych krzywych pozwalają śledzić przebudowę rozkładu stanów elektronowych wywołaną osadzaniem Ti. Porównując odpowiednie spektra rezonansowe i antyrezonansowe zaobserwować można wkład stanów Ti 3d do struktury elektronowej układu.

Spektra otrzymane dla czystej powierzchni GaN przedstawiają kształt pasma walencyjnego podobny do wcześniej zaobserwowanego rozkładu dla powierzchni GaN(0001) [110]. Rozciąga się ono w zakresie od 2 do 11.5 eV i składa się z dwóch podstawowych części: od krawędzi do 8.5 eV oraz powyżej tej energii. Główne maksimum pasma walencyjnego



Rysunek 4.15: Krzywe rozkładu energetycznego otrzymane dla czystej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$), po stopniowym osadzaniu na niej warstwy Ti oraz po kolejnych etapach wygrzewania. Spektra zmierzone zostały przy energii fotonów $h\nu = 46$ eV (energia odpowiadająca maksimum profilu Fano) (a) oraz $h\nu = 38$ eV (energia antyrezonansowa odpowiadająca minimum krzywej Fano) (b).

przy energii około 5.5 eV pochodzi od wkładu stanów N 2p do całkowitej gęstości stanów. Następne maksimum, w około 9.5 eV, zawiera głównie zhybrydyzowane stany Ga 4s oraz N 2p [79]. Maksimum struktury pochodzącej od stanów Ga 3d przypada w energii 20.4 eV. Nie jest możliwe zaobserwowanie rozszczepienia spin-orbitalnego, które według danych literaturowych wynosi 0.46 eV [58]. Lekko zarysowana struktura tuż powyżej maksimum Ga 3d odpowiada zhybrydyzowanym stanom N 2s. Różnica pomiędzy krzywymi uzyskanymi przy energii 46 i 38 eV dla czystej powierzchni jest znacznie słabsza niż zmiany pojawiające się po osadzeniu warstw Ti. Zatem, wpływ zależności rozkładu gęstości stanów od energii fotonów jest zaniedbywalny w porównaniu ze zmianami związanymi z zachowaniem rezonansowym Ti/GaN.

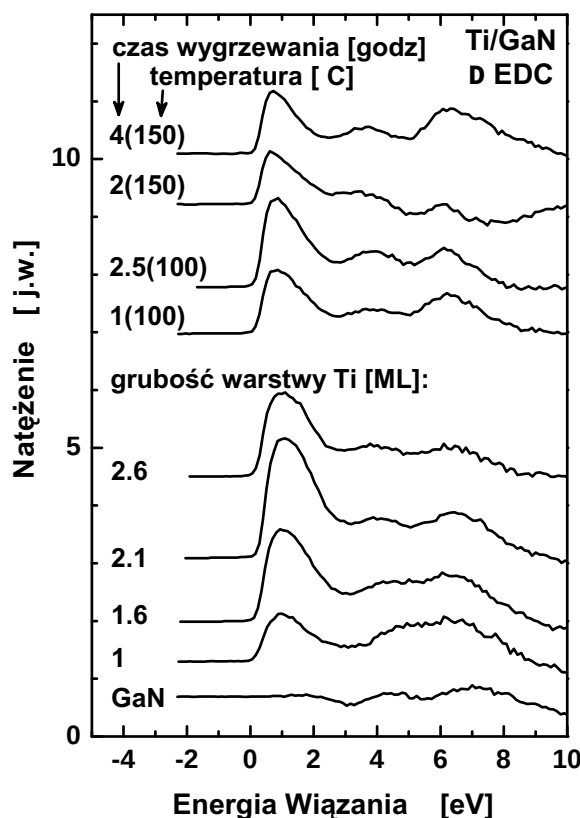
Osadzenie warstwy Ti o grubości 1 ML spowodowało zmiany na krawędzi Fermiego - pojawiła się wyraźnie widoczna struktura A. Taki wzrost natężenia fotoemisji jest przejawem własności metalicznych układu. Dwie pozostałe struktury wchodzące w skład pasma walencyjnego stopniowo zlewają się w jedną strukturę C z maksimum w energii

około 6.2 eV. Podczas kolejnych trzech etapów osadzania metalu natężenie pasma walencyjnego wzrastało, struktura A w okolicy krawędzi Fermiego stawała się znacznie intensywniejsza, a jej krawędź bardziej ostra. Przy grubości warstwy Ti 2.1 ML, przy energii wiązania około 3.8 eV pojawiła się słaba struktura B. Ogólny spadek natężenia fotoemisji widoczny po ostatnim etapie osadzania Ti (2.6 ML) prawdopodobnie spowodowany jest wzrostem chropowatości powierzchni podczas procesu osadzania metalu.

Oddziaływanie atomów Ti z powierzchnią GaN obserwowane było także poprzez spektroskopię stanu rdzeniowego Ga 3d. Po pierwszym etapie osadzania Ti sygnał od stanów Ga 3d zmalał, a w energii około 1 eV powyżej stanu rdzeniowego Ga 3d pojawiła się dodatkowa składowa (D). W miarę wzrostu grubości warstwy Ti sygnał Ga 3d konsekwentnie spadał, aż całkowicie zniknął gdy grubość warstwy metalu osiągnęła wartość 2.6 ML.

Wyrzewanie próbki pokrytej warstwą Ti spowodowało znaczne zmiany w rozkładzie gęstości stanów w obszarze pasma walencyjnego. Sugeruje to, że wygrzewanie wywarło duży wpływ na oddziaływania zachodzące pomiędzy atomami w obszarze interfejsu. Podczas wygrzewania natężenie obu struktur wchodzących w skład pasma walencyjnego w zakresie wyższych energii (struktura C w energii 6.2 eV oraz B w energii 3.8 eV) wzrosło. Obserwuje się także słabe zmiany w natężeniu fotoemisji w pobliżu krawędzi Fermiego - maksimum A stało się węższe i znacznie słabsze w porównaniu do struktury w wysokoenergetycznej części pasma walencyjnego. Dodatkowe maksimum D, w pobliżu struktury Ga 3d, po długim procesie wygrzewania (około 6 godzin) zmalało, natomiast maksimum Ga 3d pojawiło się ponownie. Z drugiej strony, w wyniku wygrzewania, pojawiła się nowa struktura (E) w energii około 22.5 eV (poniżej maksimum głównego Ga 3d).

Podobne zmiany zaobserwować można także na rysunku 4.16, który przedstawia różnice pomiędzy krzywymi zmierzonymi przy energii rezonansowej i antyrezonansowej fotonów. Odpowiednie spektra znormalizowane zostały tylko względem natężenia promieniowania padającego na próbkę, mierzonego na wyjściu monochromatora. Potwierdzeniem prawidłowości procedury jest to, że wysokość maksimum Ga 3d odejmowanych od siebie krzywych była podobna. Wynik ten potwierdza słuszność założenia, że zmiany przekroju czynnego na fotojonizację pozostałych stanów poza Ti 3d są zaniedbywalne w rozpatrywanym, stosunkowo wąskim zakresie energii fotonów (8 eV) i nie przyczyniają się one w istotnym stopniu do zmian kształtu krzywych różnicowych. Zatem krzywe przedstawione na rysunku 4.16 odzwierciedlają kształt wkładu stanów Ti 3d do całkowitej struktury elektroновой układu Ti/GaN. Zmiany rozkładu stanów Ti 3d wyraźnie widoczne są w szczególności w okolicy krawędzi Fermiego, znacznie słabiej w głębszym obszarze pasma walencyjnego. Maksimum na krawędzi pasma rośnie w miarę wzrostu warstwy metalu. Zależność wysokości szerokiej struktury, usytuowanej w obszarze energii wiązania 3-8 eV, od ilości osadzonego Ti jest znacznie słabsza. Wygrzewanie spowodowało spadek natężenia maksimum A w po-



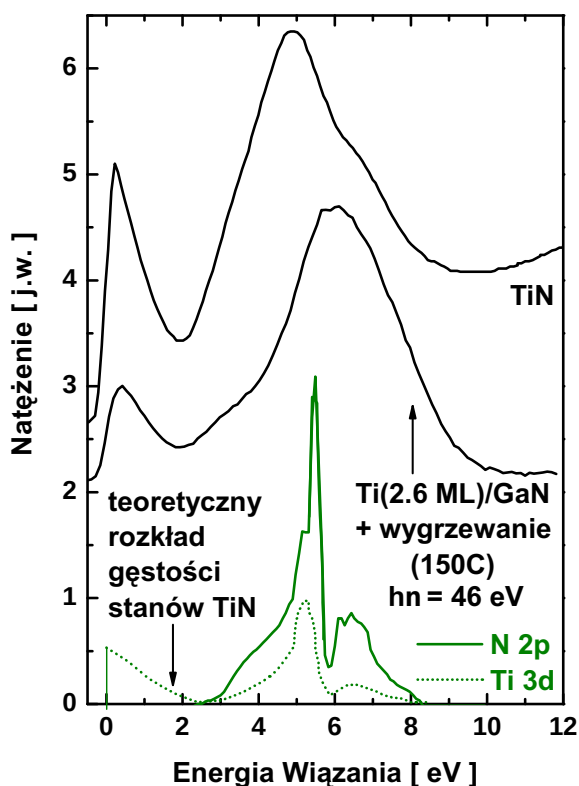
Rysunek 4.16: Zestaw krzywych różnicowych ΔEDC (rozkład stanów $Ti\ 3d$) otrzymanych przez odjęcie widm zmierzonych przy energii $h\nu = 38\text{ eV}$ (minimum wkładu stanów $Ti\ 3d$) od widm zmierzonych przy energii $h\nu = 46\text{ eV}$ (maksimum wkładu stanów $Ti\ 3d$).

blizu krawędzi Fermiego, ale jednocześnie szerokie struktury położone w wyższych energiach (3.8 oraz 6.2 eV) uległy wzmocnieniu.

Na podstawie uzyskanych danych można podjąć próbę opisu przebiegu procesu formowania się interfejsu Ti/GaN . Wraz ze wzrostem grubości warstwy Ti , kształt pasma walencyjnego stawał się podobny do zaobserwowanego rozkładu energetycznego w przypadku TiN (rys. 4.17) [108, 109]. Co więcej, pierwszy etap osadzania doprowadził do pojawienia się dodatkowej składowej struktury $Ga\ 3d$ (maksimum D). Jego położenie energetyczne odpowiada lokalizacji metalicznego Ga obserwowanego na czystej powierzchni GaN po zbombardowaniu jej jonami Ar^+ . Efekt ten stanowi potwierdzenie wniosku, że osadzanie Ti wywołało zerwanie wiązań na powierzchni GaN , prowadząc do reakcji atomów azotu z atomami tytanu. Wkład niezwiązanych atomów Ga względem struktury $Ga\ 3d$ znacznie rośnie podczas osadzania metalu, co sugeruje, iż atomy Ga zastępowane są w wiązaniach chemicznych z azotem przez atomy Ti . Jednak ponieważ całkowite natężenie emisji stanów $Ga\ 3d$ jednostajnie spada wraz ze wzrostem warstwy Ti , należy podejrzewać, że niezwiązane atomy Ga pozostają wciąż w pobliżu interfejsu i są przykrywane przez warstwę Ti .

Neckel [111] w obliczeniach teoretycznych pokazuje, że pierwsze maksimum pa-

sma walencyjnego (przy krawędzi Fermiego) związku TiN zawiera głównie wkład stanów Ti 3d (rys. 4.17). Drugie maksimum odpowiada stanom Ti 3d oraz N 2p. Na przedstawionych dotychczas rysunkach wyraźnie widać, że natężenie występującej w omawianych spektrach struktury A na krawędzi Fermiego zmienia się zgodnie z rezonansowym zachowaniem emisji związanej z przejściem Ti 3p→3d z maksimum przy energii 46 eV. Zachowanie rezonansowe głębszych stanów pasma walencyjnego, uformowanych na skutek osadzania warstw Ti, jest znacznie słabsze. Spostrzeżenie to potwierdza przypuszczenie, że na skutek osadzania Ti na powierzchnię GaN uformowany został TiN. Niemniej jednak pewna ilość metalicznego Ti wciąż pozostała na powierzchni próbki i nadal daje wkład do maksimum A.

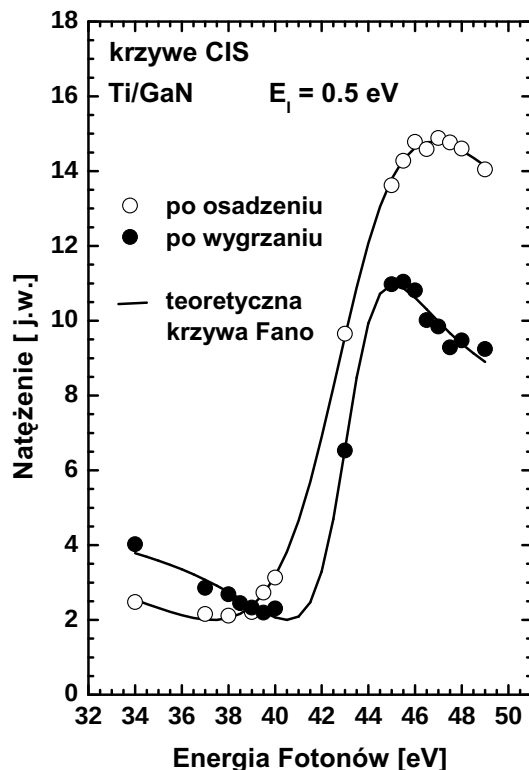


Rysunek 4.17: Rozkład gęstości stanów $Ti(2.6 \text{ ML})GaN(000\bar{1})$ po wygrzaniu w temperaturze $150^\circ C$ zmierzony przy energii fotonów $h\nu = 46 \text{ eV}$ (rezonans) zestawiony z wynikami obliczeń teoretycznych dla związku TiN [111] oraz z wynikami doświadczalnymi dla tego samego związku [108].

Krzywe rozkładu energetycznego elektronów (EDC) zmierzone po poszczególnych etapach wygrzewania pozwoliły na obserwację zmian oddziaływania atomów Ti z powierzchnią GaN w wysokich temperaturach. Rysunek 4.15a pokazuje, że wygrzewanie Ti/GaN spowodowało wzrost natężenia struktury C charakterystycznej dla TiN [108], podczas gdy natężenie maksimum A lekko spada. Zatem kształt pasma walencyjnego staje się podobny do tego, jaki obserwowany był dla azotku tytanu (rys. 4.17) [108, 109]. Obserwacje te sugerują, że atomy Ti (które dają wkład do maksimum A) dyfundują do kryształu

i formują TiN z silną strukturą C w pasmie walencyjnym. Wgrzewanie wzmocniło ten proces.

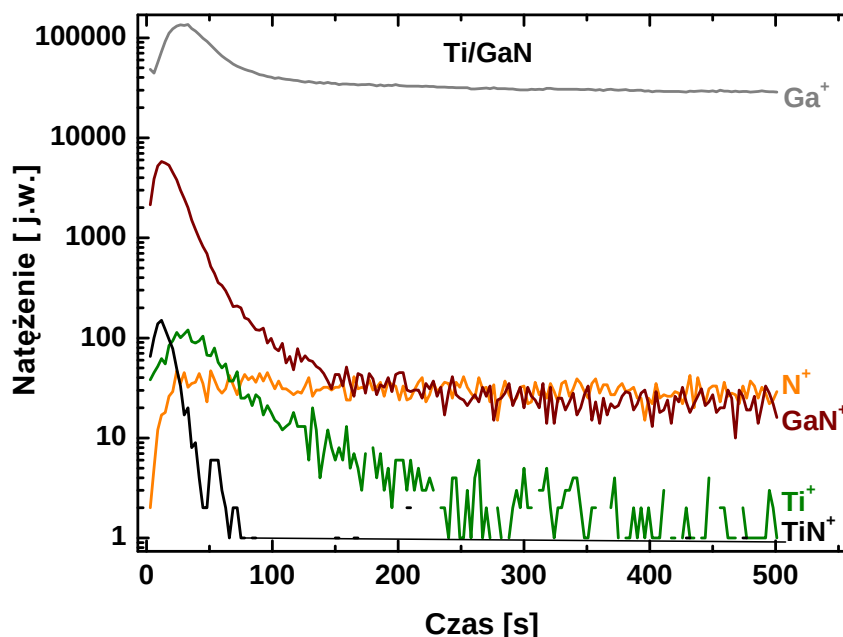
Po długim czasie wygrzewania natężenie składowej D struktury Ga 3d (rys. 4.15b) spadło, co wskazuje na silną redukcję ilości atomów Ga w badanej warstwie. Pojawienie się nowej, słabej struktury (E) na krzywych fotoemisyjnych zmierzonych przy energii fotonów 38 eV sugeruje, że stan chemiczny pozostałych atomów Ga uległ zmianie.



Rysunek 4.18: Zestaw krzywych typu CIS otrzymanych dla $\text{Ti}(2.6 \text{ ML})/\text{GaN}(000\bar{1})$ (puste kółka) oraz po wygrzaniu w temperaturze 150°C (czarne kółka). Obie krzywe przedstawione zostały z dopasowaną teoretyczną funkcją Fano (po odjęciu liniowego tła).

Aby potwierdzić wkład stanów Ti 3d do struktury A położonej przy krawędzi Fermiego, w energii wiązania 0.5 eV, przeanalizowane zostały krzywe CIS (rys. 4.18) - natężenie fotoemisji w maksimum omawianej struktury odłożone zostało w skali energii fotonów. Porównane zostały wyniki po ostatnim osadzaniu Ti (czarne kółka) oraz po wygrzewaniu próbki 150°C (kółka otwarte). Analiza potwierdziła, że natężenie maksimum A zmienia się z energią fotonów w sposób charakterystyczny dla rezonansowych zachowań TM - w obu przypadkach wyniki odzwierciedlają profil Fano (linie ciągłe). Po ostatnim osadzaniu Ti maksimum krzywej Fano przypada na energię fotonów 46 eV. Wgrzewanie spowodowało zmiany wiązań chemicznych tytanu, co objawiło się przesunięciem w energii o 1.5 eV.

Zależność składu chemicznego wytworzonego układu Ti/GaN w zależności od głębokości w próbce zmierzone zostało *ex situ* metodą SIMS-ToF (rys. 4.19). Poza spo-



Rysunek 4.19: Wynik pomiaru SIMS wykonanego ex situ dla $Ti(2.6 \text{ ML})/GaN(000\bar{1})$ po wygrzaniu.

dziewanymi składnikami próbki, takimi jak Ga^+ , N^+ , GaN^+ , wyraźnie pojawił się także sygnał pochodzący od Ti^+ oraz TiN^+ , które występują w obszarze powierzchniowym i przypowierzchniowym próbki.

4.2.2 Podsumowanie

Badania fotoemisyjne powierzchni GaN stopniowo pokrywanej warstwą Ti potwierdziły, że układ taki formuje reaktywny interfejs. Jak można wywnioskować z uzyskanych eksperymentalnie danych, proces formowania interfejsu w tym przypadku przebiega w kilku etapach. Pierwsze osadzanie Ti (1 ML) spowodowało zerwanie wiązań powierzchni, na której pojawiły się niezwiązane atomy Ga. Kolejne procesy osadzania metalu doprowadziły do formowania się związku Ti-N oraz wzrostu ilości metalicznego Ti pokrywającego powierzchnię GaN. Proces wygrzewania tak uformowanej próbki wzmocnił reakcję atomów Ti z azotem, a kształt pasma walencyjnego upodobnił się do rozkładu energetycznego elektronów obserwowanego dla azotku tytanu.

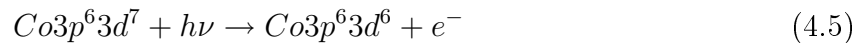
4.3 Co/GaN

Kolejnym metalem przejściowym poddanym badaniom fotoemisyjnym jest kobalt. Został on wybrany jako uzupełnienie badań związanych z zagadnieniem lokalizacji stanów 3d metali przejściowych w strukturze elektronowej GaN jako pierwiastek o większej liczbie elektronów na otwartej powłoce niż w przypadkach Mn i Ti. Ponadto proces formowania się interfejsu układu Co/GaN jest dotychczas stosunkowo słabo przebadany.

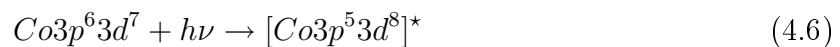
Eksperyment przeprowadzony został w laboratorium HASYLAB na układzie Flipper II. Podobnie jak w przypadku eksperymentów omówionych w poprzednich podrozdziałach, badaniom poddana została powierzchnia GaN(000 $\bar{1}$), zwana "azotową". Rozkład gęstości stanów w obszarze pasma walencyjnego i najbliższego mu poziomowi rdzeniowego Ga 3d zmierzony został w temperaturze pokojowej dla czystej powierzchni GaN oraz kolejno przy coraz grubszej warstwie metalu, wynoszącej odpowiednio: 0.25 ML, 0.5 ML, 1 ML i 2 ML. Przy grubości warstwy Co 2 ML próbka została wygrzana w temperaturze 500°C przez około 7 godzin, a następnie zmierzony został rozkład gęstości stanów w celu zbadania zmian powstałych na skutek działania wysokiej temperatury. Na koniec osadzona została gruba warstwa Co - ostateczna ilość metalu na powierzchni GaN wyniosła 12 ML. Kobalt osadzony został przy użyciu komórki Kundsena, a grubość jego warstwy wyskalowana była za pomocą rezonatora kwarcowego.

4.3.1 Wyniki i dyskusja

Podobnie jak w przypadku eksperymentów omówionych wcześniej, w celu zbadania rozkładu energetycznego stanów 3d kobaltu zastosowana została metoda fotoemisji rezonansowej (rozdział 2). W przypadku atomów kobaltu proces fotoemisji rezonansowej przebiega analogicznie jak dla manganu lub tytanu. Zastosowany zakres energii fotonów (45 - 85 eV) obejmuje obszar przejścia wewnątrzjonowego Co3p→3d. Dla atomu kobaltu wzbudzenie z otwartego poziomu energetycznego do kontinuum wolnych stanów elektronowych można przedstawić za pomocą równania:

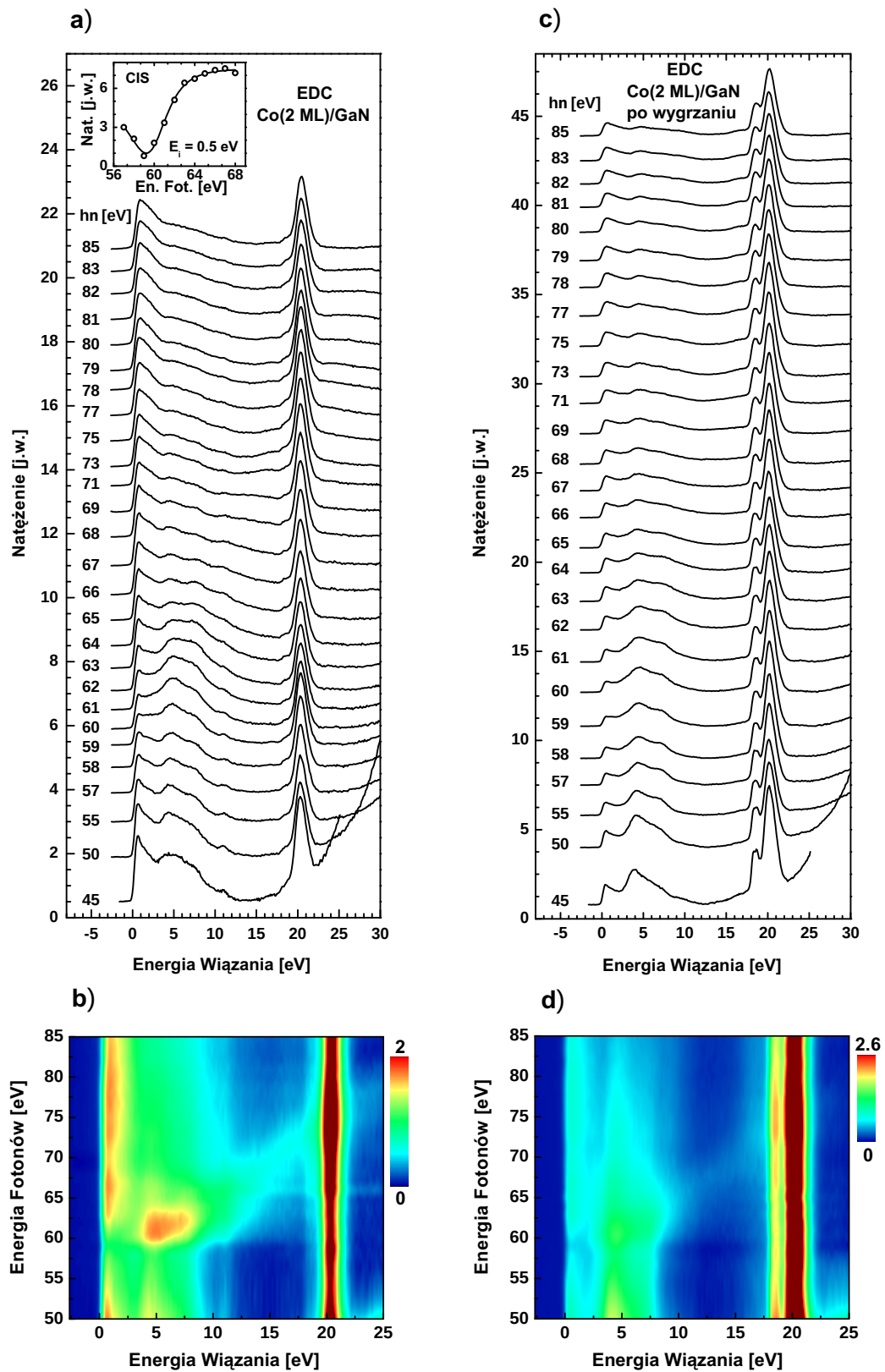


Stany końcowe tego procesu interferują kwantowo ze stanami końcowymi dyskretnego przejścia wewnątrzjonowego:



powodując albo wzmocnienie fotoemisji, albo jej wygaszenie.

Rysunek 4.20 przedstawia zestaw krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów (EDC) otrzymanych po osadzeniu w temperaturze pokojowej warstwy 2 ML kobaltu



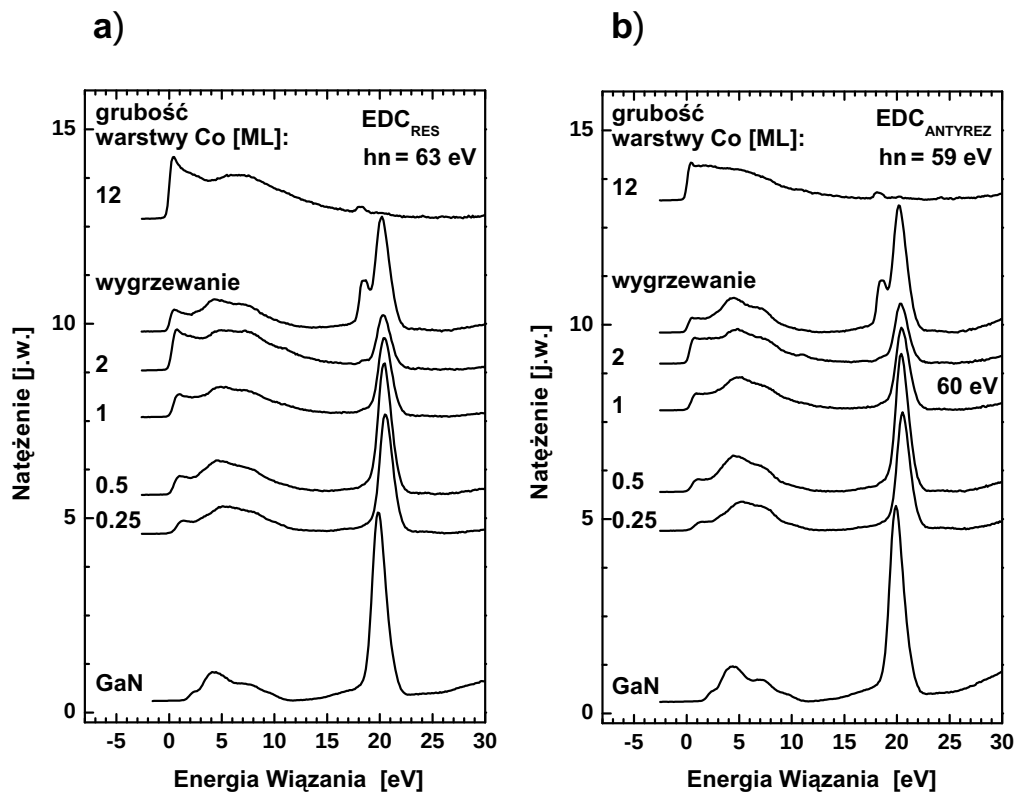
Rysunek 4.20: Zestaw krzywych EDC zmierzonych przy różnych energiach wzbudzenia dla Co/GaN po osadzeniu warstwy Co o grubości 2 ML (a,b) oraz po wygrzaniu układu Co/GaN (c,d). Wstawka do wykresu (a) przedstawia krzywą typu CIS przy $E_i = 0.5$ eV.

na powierzchnię GaN (a,b) oraz po wygrzaniu tak otrzymanego układu (c,d). Podobnie jak w przypadku poprzednich eksperymentów, zakres zmierzonych widm obejmuje obszar pasma walencyjnego, mieszczącego się między 0 a 13 eV oraz stan Ga 3d położony przy energii wiązania 20 eV. Najbardziej istotne zmiany kształtu rozkładu gęstości stanów w zakresie pasma walencyjnego widoczne są na krzywych otrzymanych przy energii wzbudzenia od 50 do 66 eV. Zmiany te związane są głównie z występującym w tym zakresie energetycznym rezonansem - potwierdzenie tego wniosku stanowi wstawka do rysunku 4.20 a, przedstawiająca krzywą CIS. Powstała ona w wyniku odłożenia w skali energii fotonów natężenia (wysokości) maksimum położonego w pobliżu krawędzi pasma walencyjnego - w energii wiązania 0.5 eV (otwarte kółka). Punkty doświadczalne wyraźnie odzwierciedlają profil Fano (linia ciągła) i jako wartość energii rezonansowej wskazują 63 eV, natomiast minimum antyrezonansowe przypada na 59 eV.

Analizując krzywe zmierzone przy energii rezonansowej (63 eV) po poszczególnych etapach osadzania kobaltu od 0.25 do 2 ML, nie zaobserwowano znaczących zmian rozkładu gęstości stanów w paśmie walencyjnym poza przyrostem maksimum na krawędzi Fermiego, którego położenie jest charakterystyczne dla własności metalicznych (rys. 4.21a). Jednocześnie, wraz ze wzrostem grubości warstwy metalu, intensywność maksimum związanego ze stanami Ga 3d maleje. W przypadku grubości warstwy 0.5 ML nastąpiła zmiana natężenia emisji. Może to być wynikiem zmian, jakie nastąpiły na powierzchni po osadzeniu na niej kolejnej warstwy metalu (natężenie emisji zależy również od morfologii powierzchni). Nie można jednak wykluczyć także efektu aparaturowego, nie mającego związku z fizyką powierzchni badanego materiału - mimo, że krzywe zostały znormalizowane.

Wyraźne zmiany rozkładu energetycznego elektronów nastąpiły dopiero po wygrzaniu próbki w temperaturze 500°C. W pobliżu wkładu stanów Ga 3d, przy energii o 1.8 eV mniejszej niż jego maksimum, pojawiła się dodatkowa struktura, stanowiąca blisko połowę wysokości maksimum Ga 3d. Wkład ten nie wykazuje charakteru rezonansowego, gdyż przy energii fotonów odpowiadającej wartości rezonansowej widoczny jest z bardzo zbliżoną intensywnością jak w pozostałym zakresie energii wzbudzenia (rys. 4.21a). Jednocześnie na krawędzi pasma walencyjnego zmalał wkład metalicznego Co. Po osadzeniu kolejnych warstw kobaltu do ostatecznej grubości 12 ML, kształt rozkładu gęstości stanów przybrał postać analogiczną do krzywych EDC otrzymywanych dla czystego Co [112, 113].

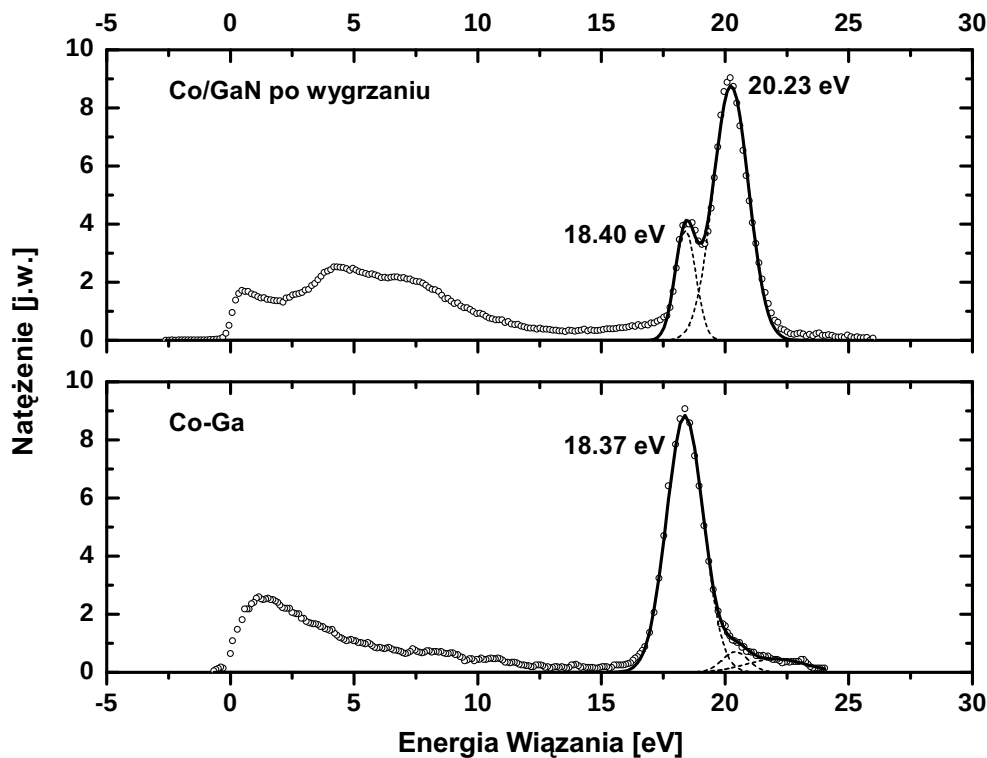
Pojawienie się nowej struktury w rozkładzie energetycznym fotoelektronów po siedmiogodzinnym działaniu na układ wysoką temperaturą, świadczy o zachodzących reakcjach oraz formowaniu się nowych związków pod wpływem dostarczonej do układu energii termicznej. To właśnie nowe maksimum stanowi kluczową wskazówkę do dalszej interpretacji badanego procesu. Rysunek 4.22 przedstawia krzywą EDC zmierzoną po wygrzaniu próbki przy energii rezonansowej, a więc 63 eV (rysunek górny) oraz krzywą otrzymaną metodą XPS dla związku Co-Ga przez Li-Shing Hsu (rysunek dolny) [114]. Ta druga zmie-



Rysunek 4.21: Zestaw krzywych EDC zmierzonych dla próbki GaN stopniowo pokrywanej warstwami Co. Krzywe zmierzone zostały po poszczególnych etapach eksperymentu przy a) energii rezonansowej i b) energii antyrezonansowej.

rzona została przy energii fotonów 1486.6 eV. Dokonano rozłożenia obu zestawionych widm na krzywe gaussowskie w obszarze maksimum Ga 3d. Na rysunku podano wartości położenia maksimów składowych krzywych gaussowskich, odtwarzających analizowaną część widma.

Położenie nowej struktury w energii wiązania 18.4 eV względem poziomu Fermiego jest zgodne z lokalizacją głównego maksimum dla związku Co-Ga. Zbieżność położenia omawianych maksimów sugeruje, iż podwyższona temperatura wywołała reakcję osadzonych atomów Co z jonami Ga, dzięki czemu w obszarze przypowierzchniowym pojawił się nowy związek Co-Ga. Pojawienie się podobnej struktury zaobserwowane było także w pracy dotyczącej segregacji powierzchniowej Co/GaAs [115]. W pracy tej stwierdzono, że przy atomowej grubości warstwy kobaltu, w energiach wiązania poniżej maksimum Ga 3d, stopniowo pojawia się wkład, który wzrasta i przesunąć się ku niższym energiom w miarę wzrostu ilości Co na powierzchni. Autorzy zauważyli, że przesunięcie to ustabilizowało się przy większych grubościach warstwy Co - przy 2 Å i więcej miało już stałą wartość 0.9 eV. Przesunięcie to zinterpretowane zostało przez autorów wspomnianej pracy jako przejaw mieszania się stanów Ga ze stanami osadzonych atomów Co. Na rysunku 4.21a można zauważyć, że również w przypadku układu Co/GaN przy grubościach warstwy metalu od 0.5 do 2 eV zaczyna już pojawiać się niewielki przyrost natężenia w obszarze energetycz-

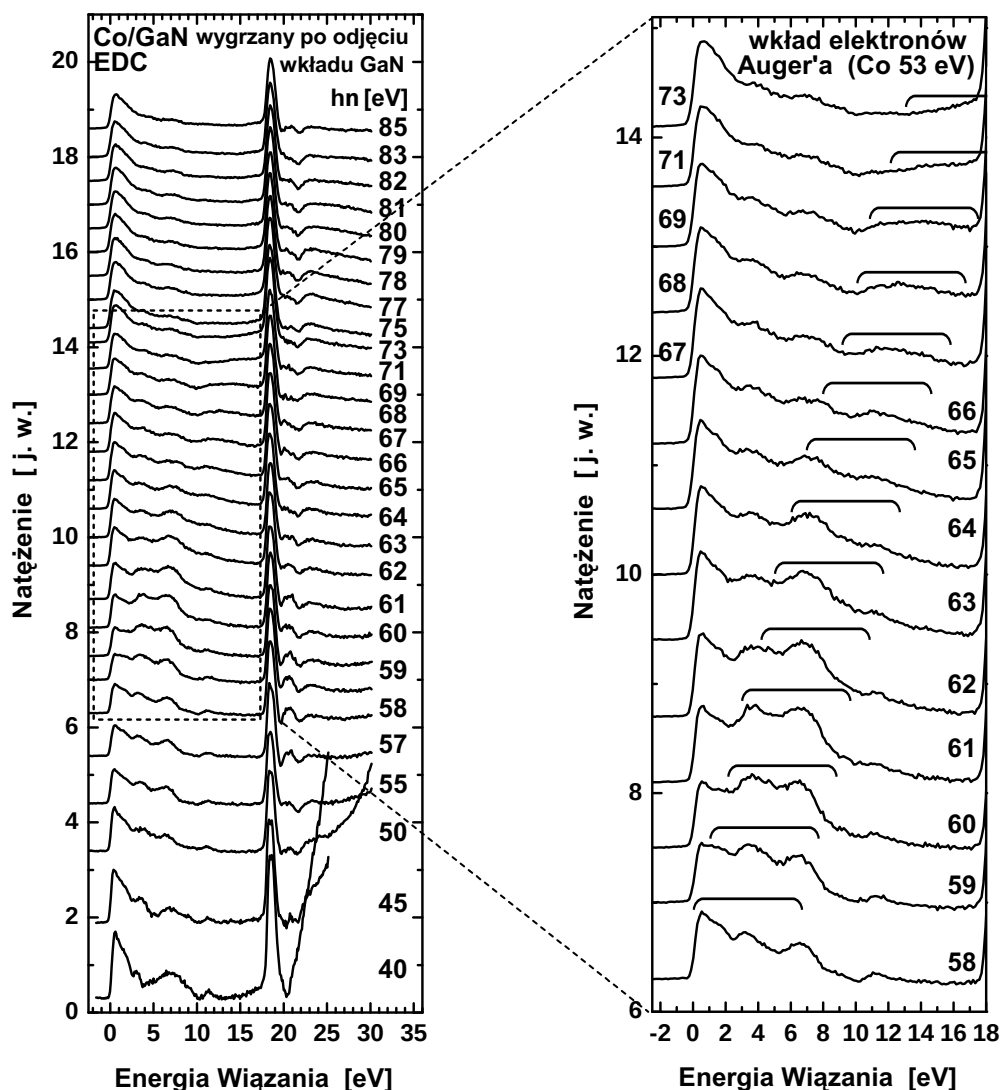


Rysunek 4.22: Krzywe EDC zmierzone a) po wygrzaniu Co/GaN przy energii rezonansowej (wykres górny) oraz b) dla CoGa otrzymanego przy energii 1486.6 eV [114] (wykres dolny). Poprzez dopasowanie funkcji Gaussa do struktur pochodzących od stanów Ga 3d porównane zostały położenia obu ich składowych.

nym omawianego wkładu związanego z Co-Ga, jednak jest to emisja nieznaczna - gdyż w porównaniu z GaAs, GaN jest bardziej stabilny chemicznie. W przypadku tego materiału dopiero działanie wysoką temperaturą znacząco wzmacnia reakcję na powierzchni.

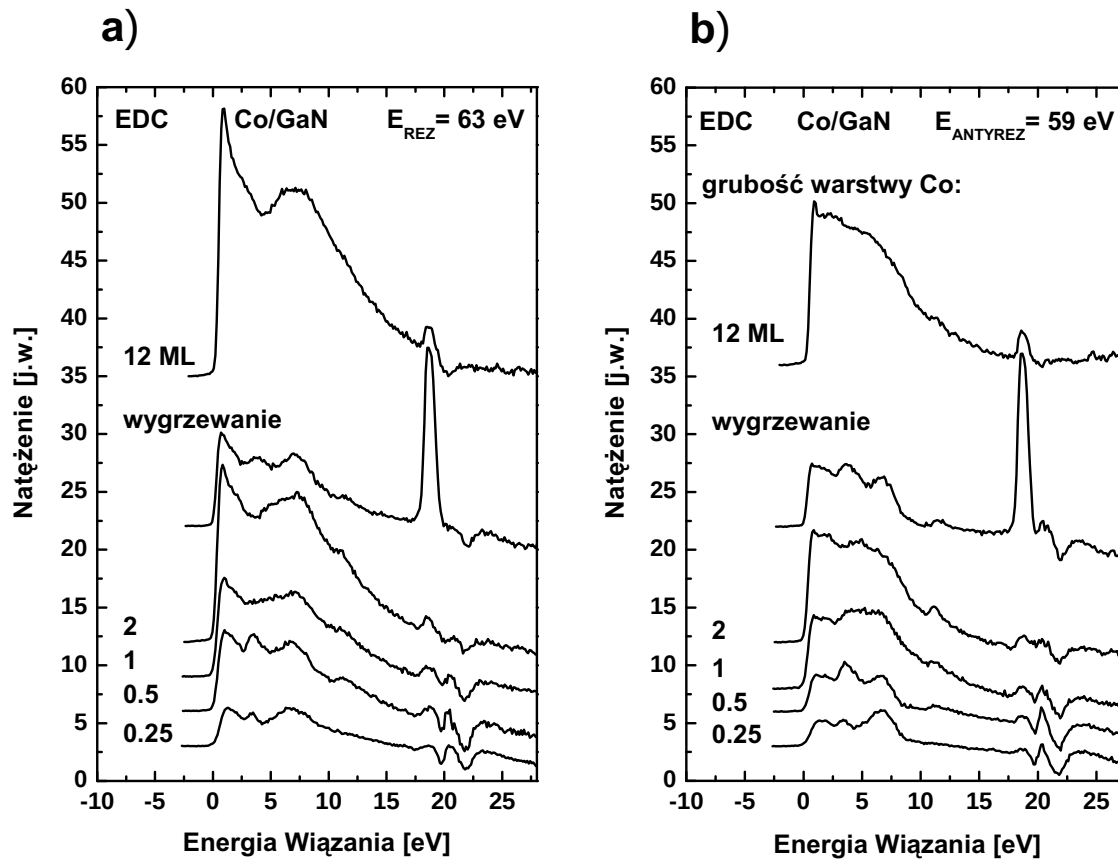
Wprawdzie pasmo walencyjne badanego układu wprawdzie ogólnym kształtem przypomina pasmo walencyjne CoGa z przytoczonej pracy Hsu, jednak różni się od niego dwoma wyraźnie zarysowanymi maksimami położonymi w Co/GaN przy energii około 4.2 oraz 7 eV (należy uwzględnić, że wyniki CoGa otrzymane zostały przy znacznie innych energiach - metodą XPS - i takie różnice są uzasadnione). Jest to emisja charakterystyczna dla pasma walencyjnego GaN, przesunięta o około 0.6 eV z powodu zmiany powierzchniowego wygięcia pasm (pod wpływem pojawiających się atomów Co). W zakresie energii około 55-70 eV do pasma walencyjnego dochodzi też wkład pochodzący od elektronów Auger'a - widoczna na rysunku 4.23 struktura, przesuwaną się wraz ze zmianą energii fotonów, odpowiada emisji kobaltu przy energii kinetycznej 53 eV. Szczegółowa analiza rozkładu gęstości stanów w obszarze pasma walencyjnego wnosi kolejne informacje dotyczące procesów zachodzących pod wpływem pojawienia się atomów Co na powierzchni badanego materiału.

Osadzanie atomów Co na powierzchni GaN manifestowało się zmianami kształtu pasma walencyjnego, który w pierwszym przybliżeniu może być opisany jako rezultat su-



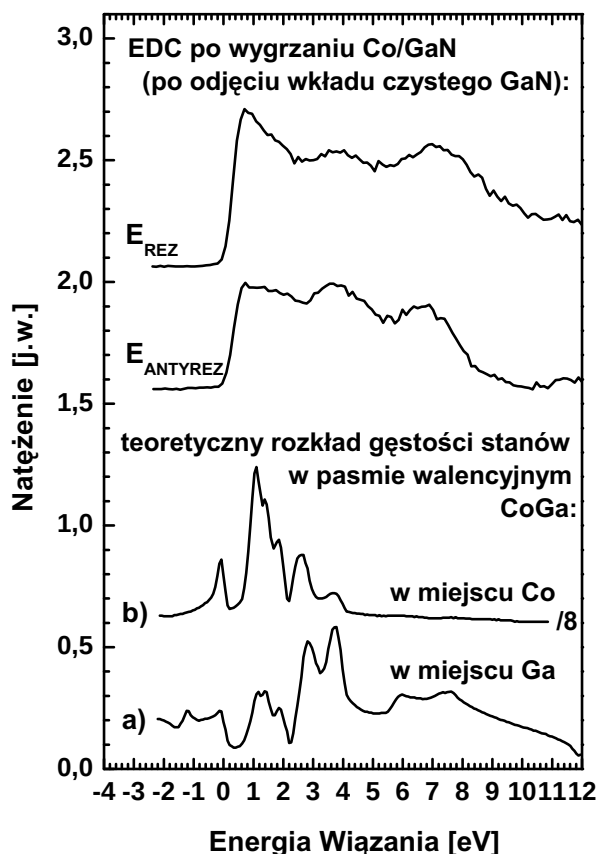
Rysunek 4.23: Zestaw krzywych otrzymanych w wyniku odjęcia wkładu GaN od krzywych EDC zmierzonych po wygrzaniu układu pokrytego warstwą Co o grubości 2 ML. Obok zaznaczony jest wkład pochodzący od elektronów Auger'a (53 eV).

perpozycji emisji z warstw GaN (z objętości próbki) oraz z warstw kobaltu reagującego z powierzchnią i obszarem przypowierzchniowym GaN (rysunek 4.21). Krzywe opisujące emisję z warstwy uformowanej przez osadzenie Co i wygrzanie otrzymane zostały przez odjęcie od poszczególnych widm eksperymentalnych Co/GaN emisji z GaN, zmierzonej przy tej samej energii wzbudzenia i znormalizowanej do wysokości głównego maksimum Ga 3d. Zestaw tak otrzymanych krzywych po poszczególnych etapach eksperymentu przedstawiony został na rysunku 4.24a dla energii rezonansowej oraz 4.24b dla energii antyrezonansowej. W energii około 18.5 eV po wygrzaniu próbki Co/GaN wyraźnie widoczny jest wkład Ga 3d związany z obecnością atomów kobaltu. Pasma walencyjne ulega modyfikacjom w zależności od ilości kobaltu, lecz zawsze wyodrębnić można trzy struktury wchodzące w jego skład - przy około 0.5, 3.7 oraz 7 eV. Ich występowanie nie zostało potwierdzone doświadczalnie



Rysunek 4.24: Zestaw krzywych EDC zmierzonych po kolejnych etapach eksperymentu po odjęciu wkładu pochodzącego od czystego GaN. Wykresy przedstawiają zestawy zmierzone a) przy energii antyrezonansowej oraz b) przy energii rezonansowej.

w pracy Li-Shing Hsu [114], ale przewidziane zostało przez wyniki teoretycznych obliczeń gęstości stanów w stopie CoGa opartych na metodzie Korringi-Kohna-Rostokera (KKR) (metoda funkcji Greena) oraz na teorii funkcjonału gęstości w przybliżeniu lokalnej gęstości spinu, które przedstawione zostały na rysunku 4.25 [116]. Obliczenia te przewidują położenie maksimum Ga 3d (18.5 eV) o 4 eV niżej niż wskazują wyniki niniejszej pracy oraz pracy Li-Shing Hsu, ale teoretyczne krzywe otrzymane dla stopu CoGa dla podsieci Ga (w miejscu lokalizacji atomów Ga) dosyć dobrze odzwierciedlają położenie trzech struktur wchodzących w skład pasma walencyjnego dla wygrzanego układu Co/GaN zmierzonego w warunkach antyrezonansu. Przy energii rezonansowej emisja Co na krawędzi Fermiego wzrasta - co znajduje odzwierciedlenie w teoretycznych prognozach dla podsieci Co. Jednak zachowanie rezonansowe występuje także w przypadku struktury w okolicy 7 eV - czego teoretyczne wyniki nie przewidują. Jest to struktura satelitarna, analogicznie jak miało to miejsce w przypadku GaN modyfikowanego manganem (rozdział Mn). Podobna struktura satelitarna obserwowana była także dla CoO [117]. Charakter rezonansowy satelity wskazuje na jego związek z kobaltem - pochodzi on od stanów Co 3d⁶ i podobnie jak w przypadku Mn, nie da się go wyjaśnić w ramach teorii jedno-elektronowej. Satelita ten nie jest obserwowany w

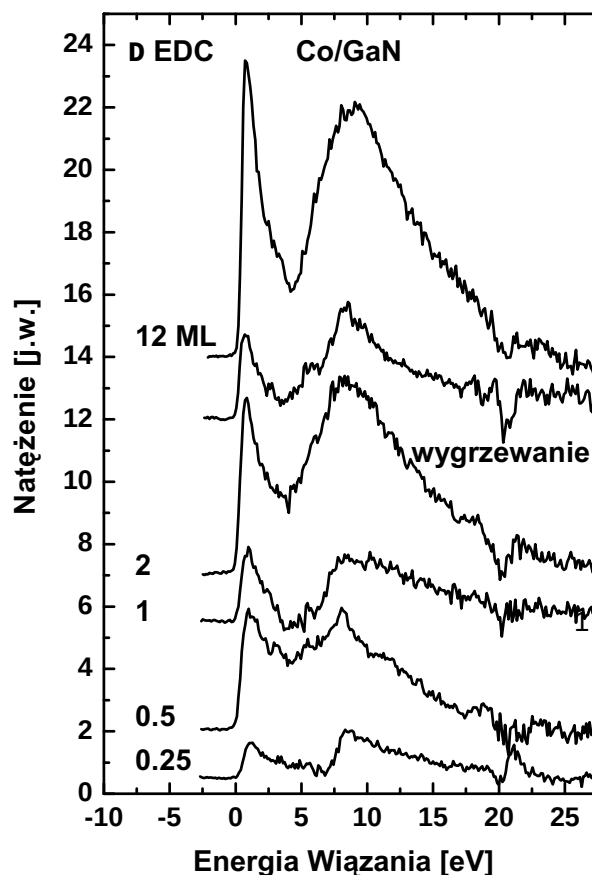


Rysunek 4.25: Teoretyczny rozkład gęstości stanów obliczony a) dla położenia Ga i b) dla położenia Co. Wyżej pokazane jest pasmo walencyjne otrzymane po wygrzaniu Co/GaN i po odjęciu wkładu czystego GaN, otrzymane dla energii antyrezonansowej (niżej) i rezonansowej (wyżej).

czystym Co [118] i potwierdza on, że osadzone atomy kobaltu wchodzą w reakcję z GaN.

Aby wyłonić wkład stanów Co 3d i prześledzić jego zmiany w funkcji grubości warstwy Co oraz po procesie wygrzewania, spektra otrzymane przy energii antyrezonansowej (rys. 4.24b) odjęte zostały od krzywych zmierzonych w warunkach rezonansu (rys. 4.24a). Zestaw krzywych różnicowych ΔEDC przedstawiony jest na rysunku 4.26. Ostre maksimum na krawędzi Fermiego rośnie wraz ze wzrostem ilości kobaltu osadzonego na powierzchni GaN (jak wspomniano wcześniej, przy 0.5 ML Co nastąpiła zmiana natężenia emisji, w związku z czym krzywa ta odbiega od pozostałych). Jednocześnie pozostała część pasma walencyjnego uległa znacznym modyfikacjom w zależności od ilości metalu na powierzchni.

Podobnie jak w przypadku wcześniej omawianego Mn/GaN, osadzanie małych ilości atomów Co prowadziło do ich reakcji z atomami podłoża - profil pasma walencyjnego przy 0.5 ML jest bardzo podobny do tego otrzymanego po wygrzaniu próbki. Dalsze osadzanie kobaltu spowodowało tylko wzrost grubości jego warstwy na powierzchni - kształt pasma walencyjnego przy 2 ML Co przypomina rozkład gęstości stanów w tym obszarze dla grubej warstwy 12 ML Co. Taki sam przebieg procesu osadzania TM na powierzchnię

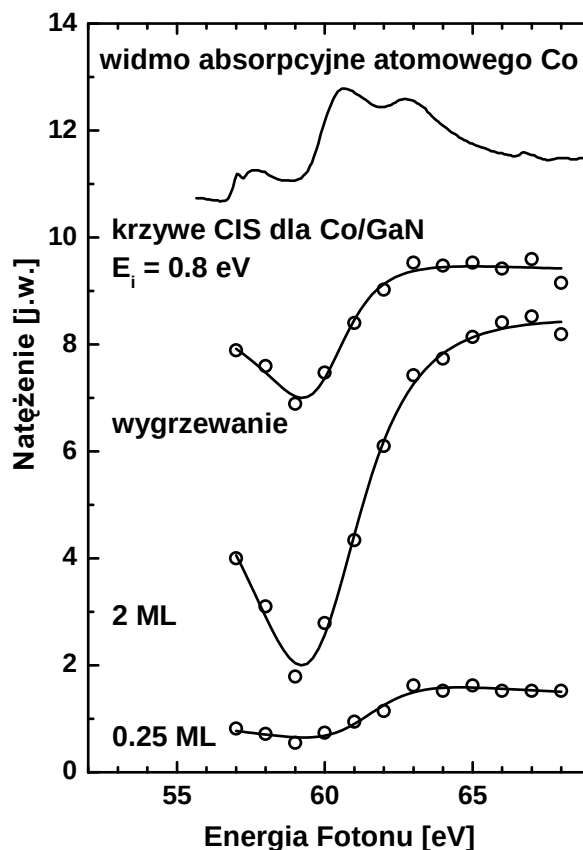


Rysunek 4.26: Zestaw krzywych różnicowych ΔEDC po każdym etapie osadzania Co i wygrzewania. Rozkład stanów Co 3d otrzymany został przez odjęcie krzywej zmierzonej w warunkach antyrezonansu od spektrum rezonansowego po wcześniejszym odjęciu wkładu czystego GaN.

GaN można było zaobserwować w eksperymencie dotyczącym Mn/GaN (rozdział 4.1).

Przedstawione na rysunku 4.27 spektra typu CIS (punkty) wyraźnie odzwierciedlają profil Fano (krzywa ciągła). Krzywe te obrazują wysokość maksimum (natężenie fotoemisji) na krawędzi Fermiego, przy energii około 0.8 eV, odłożoną w skali energii fotonów. Maksimum profilu Fano przypada na 63 eV, natomiast jego minimum, a więc energia antyrezonansowa, występuje przy 55 eV. Wzmocnienie rezonansowe obserwowane jest po każdym etapie eksperymentu. Parametry poszczególnych krzywych przedstawione są w tabeli 4.2. Współczynnik q wskazuje, że przy małej grubości warstwy Co stany 3d tego metalu są silniej zhybrydyzowane z elektronami s-p pasma walencyjnego niż po następnych etapach. Widać również, że przy grubości warstwy 2 ML występuje największa amplituda, związana z dużą zawartością kobaltu. Energia E_R dla krzywej otrzymanej przy 0.25 ML kobaltu przesunięta jest w stosunku do pozostałych przypadków o około 1 eV ku wyższym energiom, a więc jest najbardziej oddalona od wartości q dla atomowego kobaltu (rys. 4.27). Jest to kolejny argument przemawiający za występowaniem silniejszej hybrydyzacji w przypadku cienkich warstw Co. W miarę wzrostu grubości warstwy hybrydyzacja maleje, a energia E_R

przesuwa się w kierunku wartości dla atomowego kobaltu. Słabe wzmocnienie hybrydyzacji można zaobserwować dopiero po wygrzaniu próbki.



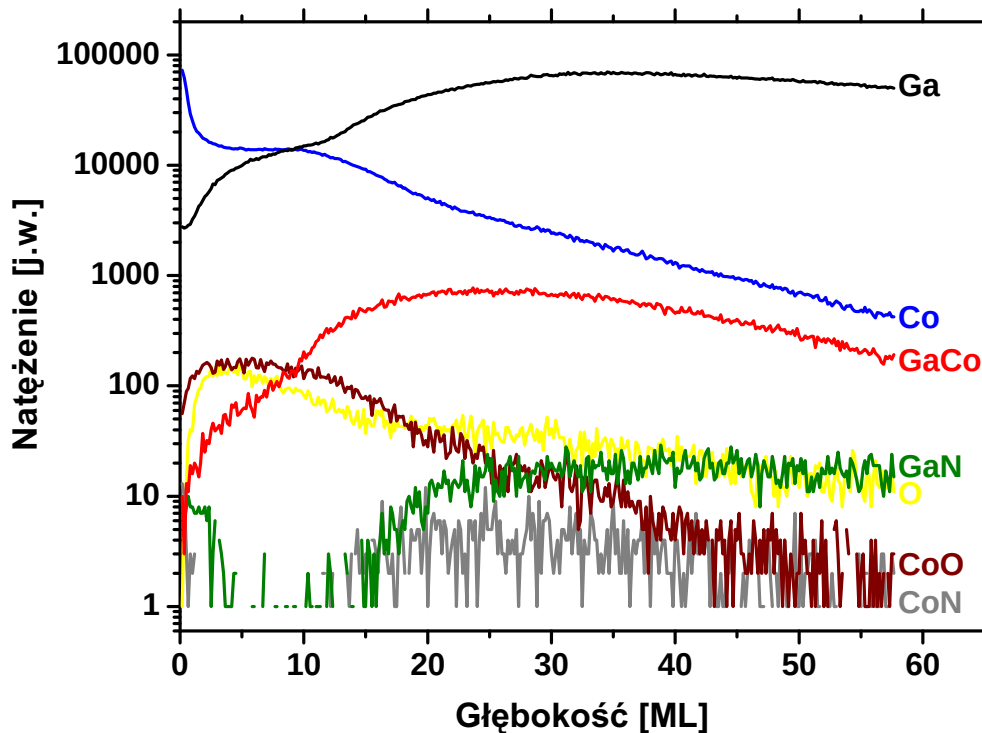
Rysunek 4.27: Zestaw krzywych CIS otrzymanych dla GaN pokrytego warstwą Co o grubości 0.25 i 2 ML oraz po wygrzaniu Co(2ML)/GaN. Punkty doświadczalne dla $E_i = 0.8$ eV oznaczone są otwartymi kółkami i przybliżone zostały krzywą Fano (linia ciągła).

Etap eksperymentu	Energia [eV] E_i	Wartości parametrów			
		I_0	q	E_R	Γ
Po osadzeniu 0.25 ML Co	0.8	0.579	0.79	61.31	5.10
Po osadzeniu 2 ML Co	0.8	6.10	0.24	59.83	5.12
Po wygrzaniu próbki	0.8	2.17	0.36	59.91	3.69

Tablica 4.2: Parametry dopasowanej funkcji Fano dla Co/GaN dla krzywych po osadzeniu 0.25 ML, 2 ML kobaltu oraz po wygrzaniu próbki.

Obecność CoGa w próbce potwierdzona została dzięki spektroskopii masowej jonów wtórnych, wykonanym metodą SIMS-ToF (Secondary Ion Mass Spectrometry). Na rysunku 4.28 przedstawiony jest rozkład natężenia zarejestrowanych jonów w zależności od czasu przeliczonego na głębokość próbki, z jakiej jony te pochodzą. Przy wartości

12 ML zlokalizowany jest interfejs warstwy Co z powierzchnią GaN. Przy tej wartości zaczyna ujawniać się GaN (zielona krzywa) oraz Ga (krzywa czarna). Jednocześnie na tej głębokości zaczyna się wyraźny spadek ilości Co. Jego zachowanie jest odwrotne do przebiegu krzywej charakteryzującej Ga. Najbardziej istotne dla potwierdzenia niniejszych wyników fotoemisyjnych są krzywe CoGa (krzywa czerwona) oraz CoN (krzywa szara). W pobliżu interfejsu zaczyna się pojawiać CoGa, którego maksymalne ilości zlokalizowane są w obszarze przypowierzchniowym GaN. Jednocześnie CoN występuje w ilościach zaniedbywalnych - krzywa ta występuje na poziomie szumu. Zauważyć można także, iż na tej samej głębokości, przy której pojawia się i zaczyna wzrastać ilość CoGa, rozpoczyna się spadek ilości Co. To zjawisko może sugerować, że w pobliżu powierzchni i w obszarze przypowierzchniowym atomy Co wchodzi w reakcję z Ga, co pozostaje w całkowitej zgodności z wynikami fotoemisijnymi.



Rysunek 4.28: Wyniki pomiaru SIMS otrzymane ex situ dla próbki Co/GaN.

4.3.2 Podsumowanie

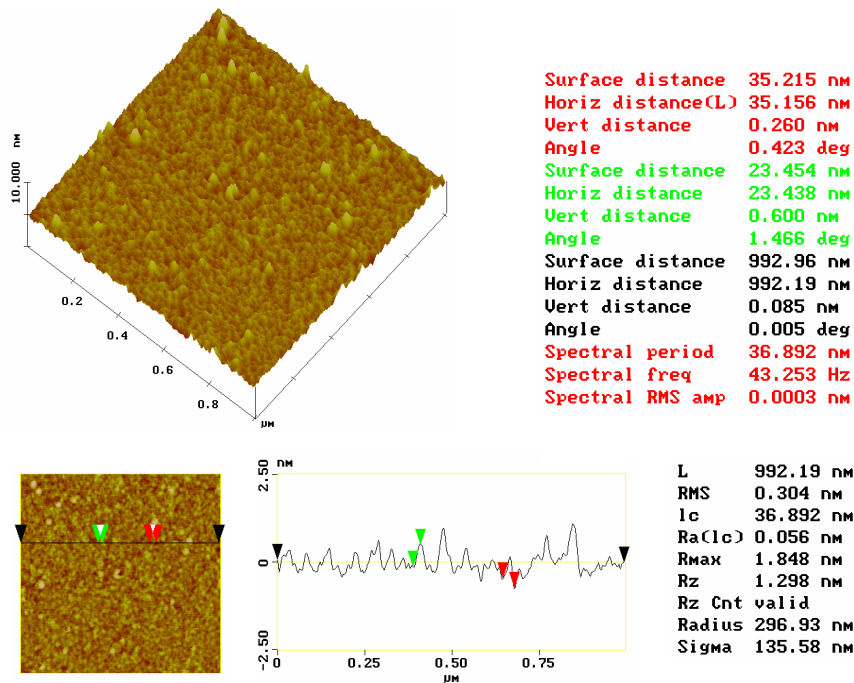
Wyniki analizy procesu formowania się interfejsu Co/GaN wskazują na silne oddziaływanie atomów Co i Ga, co odróżnia niniejszy układ od wcześniej omawianych Mn/GaN oraz Ti/GaN. W przypadku tych ostatnich, w obszarze interfejsu dominowało oddziaływanie TM-N. Formowaniu się CoGa sprzyja podwyższona temperatura, która silnie wzmacnia

oddziaływanie kobaltu z GaN. Bezpośrednio manifestuje się to przez pojawianie się dodatkowego składnika struktury Ga 3d przy energii 18.5 eV. Za formowaniem się CoGa przemawia również kształt pasma walencyjnego, w którego skład wchodzi trzy maksima o położeniach dobrze przewidzianych przez obliczenia teoretyczne przeprowadzone dla stopu CoGa. Bezpośrednia reakcja pomiędzy atomami Co i Ga wzmocniona jest przez wygrzanie w 500°C, ale zaobserwowana została także przy osadzeniu małych ilości kobaltu już w temperaturze pokojowej. Osadzanie większych ilości Co (1 ML i więcej) prowadziło raczej już tylko do wzrostu ilości kobaltu na powierzchni GaN, nie wchodzącego w reakcję z materiałem macierzystym.

Potwierdzenie wniosków wpływających z pomiarów fotoemisyjnych stanowią wyniki rozkładu jonów wtórnych wykonane metodą SIMS. Wskazują one na obecność CoGa w okolicy interfejsu oraz w obszarze przypowierzchniowym GaN, podczas gdy CoN występuje tylko w ilościach śladowych. Jony Co zarejestrowane zostały głównie na powierzchni materiału, w obszarze przypowierzchniowym GaN dominuje CoGa.

4.4 Morfologia powierzchni warstw (Mn,Ti,Co)/GaN

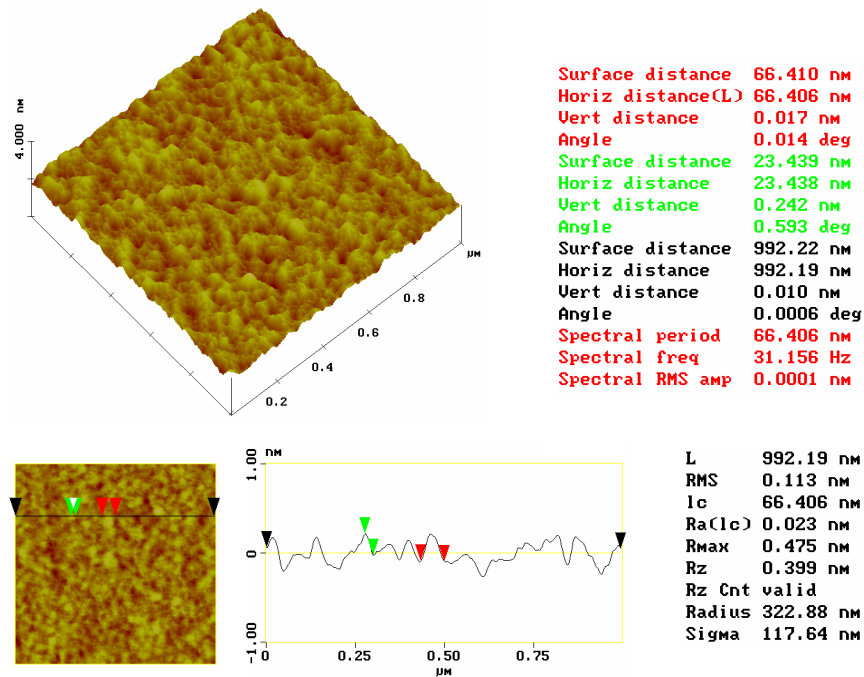
Powierzchnia osadzanych warstw metali przejściowych na GaN zbadana została *in situ* przy użyciu mikroskopu sił atomowych (AFM). Ich morfologia nie jest jednorodna na całej powierzchni próbki. Przy krawędziach występują różnego rodzaju niejednorodności, spowodowane różnicami grubości na skutek polerowania powierzchni warstw GaN, pęknięciami i niejednorodnościami struktury na obrzeżach próbki. Także osadzanie atomów TM nie przebiegało jednakowo na całej powierzchni - do niektórych części próbki dostęp atomów metali był utrudniony poprzez elementy mocujące ją na uchwycie w komorze próżniowej. Dlatego w niniejszym podrozdziale przedstawiona zostanie morfologia obszarów najbardziej charakterystycznych, pokrywających największą część powierzchni w środkowej części próbek - gdzie proces osadzania był najmniej zaburzony, a morfologia GaN jednorodna. Tam też padało promieniowanie podczas badań fotoemisyjnych.



Rysunek 4.29: Morfologia powierzchni GaN(0001) - obraz uzyskany metodą AFM.

Na rysunku 4.29 przedstawiony został fragment powierzchni GaN (przed procesem czyszczenia metodą bombardowania jonami Ar^+ i wygrzewaniem). Obraz obejmuje obszar o powierzchni $1 \mu\text{m}^2$, który charakteryzuje się stosunkowo jednolitą ziarnistą strukturą. Średnica ziaren wynosi około 35 - 40 nm, natomiast ich wysokość waha się w granicach 0.5 - 1 nm (nieliczne ziarna o wysokości do 3.5 - 4 nm). Powierzchnia jest gładka - RMS z powierzchni $1 \mu\text{m}^2$ wynosi 0.25 nm (z jednej linii wynosi 0.3 nm - rys. 4.29).

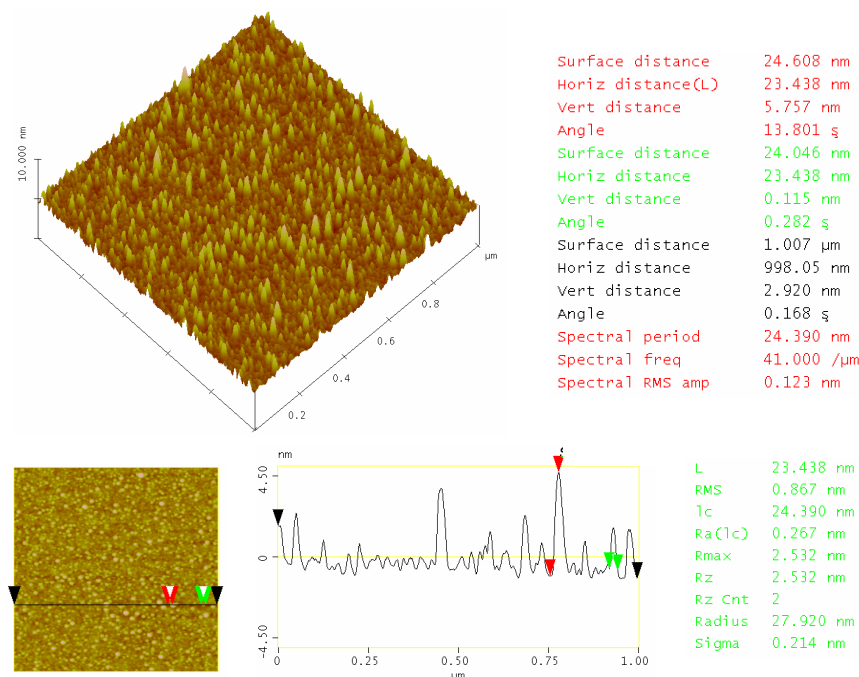
Po osadzeniu warstwy Ti oraz wygrzaniu próbki powierzchni stała się atomowo gładka - RMS z powierzchni $1 \mu\text{m}^2$ wynosi zaledwie 0.1 nm (tyle samo z jednej linii - rys. 4.30). Występują bardzo nieliczne ziarna o średnicy 80-90 nm oraz wysokości do 4.5 - 5



Rysunek 4.30: Morfologia powierzchni $Ti(2.6 \text{ ML})/GaN(000\bar{1})$ po procesie wygrzewania - obraz uzyskany ex situ metodą AFM.

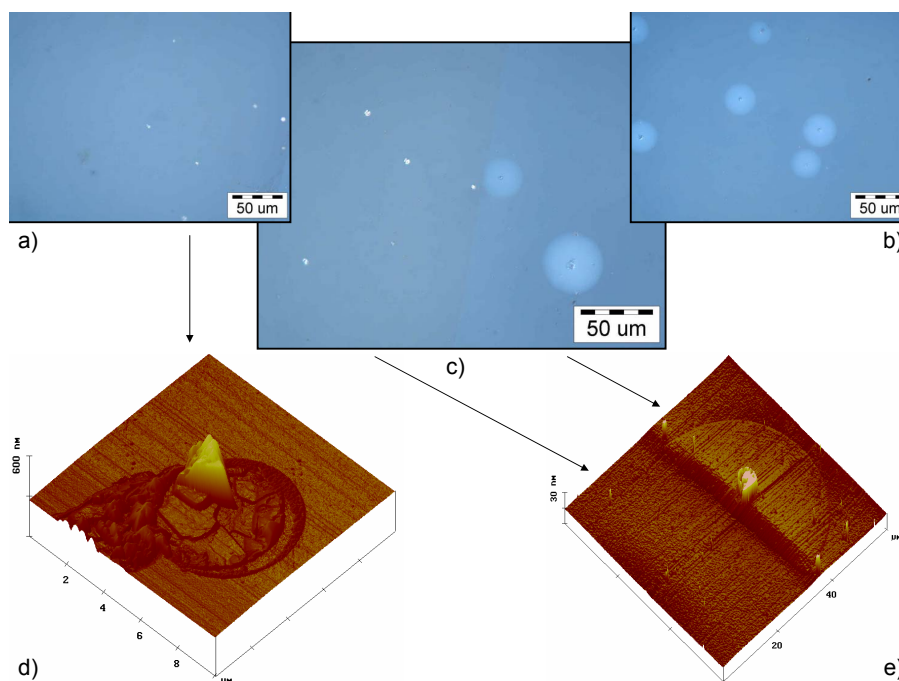
nm. Natomiast powierzchnia otrzymana po osadzeniu warstwy Co charakteryzuje się nieco większą chropowatością niż powierzchnia czystego GaN. W tym przypadku współczynnik RMS z obszaru $2 \mu\text{m}^2$ wynosi 0.5 nm (z jednej linii na rys. 4.31 wynosi on 0.8 nm). Ziarna pokrywające powierzchnię są tutaj nieco większe - ich średnica waha się w granicach 20 - 25 nm, natomiast wysokość 2 - 5 nm.

Osadzenie warstw Mn oraz wygrzanie próbki wywołało uformowanie się zupełnie nowej powierzchni o morfologii nie obserwowanej w powyższych przypadkach. Na rysunku 4.32 pokazane są obrazy powierzchni otrzymane przy użyciu optycznego mikroskopu transmisyjnego (a, b, c) oraz przy zastosowaniu mikroskopu sił atomowych (d, e). Rysunek 4.32a przedstawia obszar próbki GaN, która podczas eksperymentu przykryta była folią tantalową, na skutek czego osadzane atomy metalu miały tam utrudniony dostęp i należy się spodziewać, że fragment ten nie został zmodyfikowany atomami Mn. Na powierzchni tej widoczne są nieliczne drobne obiekty, z których jeden (zmierzony metodą AFM) przedstawiony jest na rysunku 4.32d. Fragment powierzchni próbki poddany działaniu atomów Mn widoczny jest na rysunku 4.32b. Wokół obiektów obserwowanych na czystej powierzchni GaN (rys. 4.32a) uformowały się okrągłe dyski o średnicy 30 - 50 μm i wysokości około 1 nm (rys. 4.33 górny). Na środkowym obrazie z mikroskopu transmisyjnego (rys. 4.32c) widoczna jest granica pomiędzy obszarem pokrytym warstwą Mn a czystą powierzchnią GaN (przykrytą folią podczas procesu osadzania metalu). Granica ta widoczna jest także na rysunku 4.32e uzyskanym metodą AFM. Na przedstawionym fragmencie granica przebiega prawie przez środek dysku, a z przekroju zamieszczonego na rysunku 4.33 (dolnym)

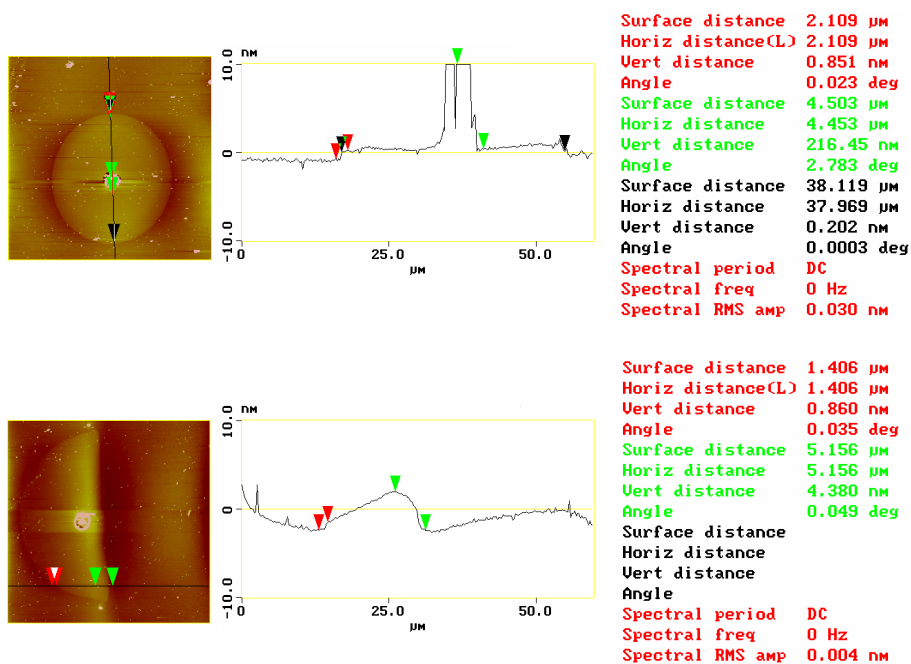


Rysunek 4.31: Morfologia powierzchni $\text{Co}(12 \text{ ML})/\text{GaN}(000\bar{1})$ - obraz uzyskany ex situ metodą AFM.

odczytać można wysokość progu na granicy warstw (grubość warstwy Mn) wynoszącą około 3 nm, co stanowi wartość bliską oczekiwanej (wygięcie powierzchni na przekroju jest nie-rzeczywiste i powstało na skutek komputerowej obróbki danych).



Rysunek 4.32: Morfologia powierzchni $\text{Mn}(12 \text{ ML})/\text{GaN}(000\bar{1})$ badana za pomocą mikroskopu transmisyjnego (a, b, c) oraz mikroskopu sił atomowych (d, e). Na obrazie (c) widoczna jest granica pomiędzy obszarem pokrytym warstwą Mn a niezmodyfikowaną powierzchnią $\text{GaN}(000\bar{1})$



Rysunek 4.33: Przekrój przez fragment powierzchni $\text{Mn}(12 \text{ ML})/\text{GaN}(000\bar{1})$.

Rozdział 5

Badania MnAs/GaN

5.1 MnAs/GaN

Arsenek manganu jest jednym z materiałów przyciągających szczególną uwagę, ze względu na związek własności magnetycznych i strukturalnych. W temperaturze pokojowej materiał ten występuje w ferromagnetycznej fazie α o strukturze heksagonalnej typu NiAs. W 40°C MnAs przekształca się w paramagnetyczną fazę β o strukturze ortorombowej [119]. Po podwyższeniu temperatury do 130°C struktura ta przechodzi ponownie w heksagonalną (typu NiAs) fazę paramagnetyczną γ [120]. Te wyjątkowe własności magnetyczne MnAs i innych związków azotu z manganem stały się motywacją do rozległych badań teoretycznych, mających na celu określenie zależności własności magnetycznych od struktury elektronowej tego typu materiałów [121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130]. W przypadku osadzenia MnAs na GaN można spodziewać się formowania ziaren ("kropek"), co dodatkowo zwiększa znaczenie struktury MnAs/GaN zarówno z punktu widzenia badań podstawowych jak i zastosowań.

W niniejszym rozdziale omówione zostaną wyniki szeregu badań przeprowadzonych dla układu MnAs/GaN, mających na celu zbadanie przebiegu formowania się interfejsu, ze szczególnym uwzględnieniem przejścia warstwy MnAs w kropki. Analiza struktury elektronowej układu MnAs/GaN przeprowadzona została metodą fotoemisji rezonansowej. Dwa uzupełniające się eksperymenty wykonane zostały w laboratorium synchrotronowym MAXlab w Lund (Szwecja) na układzie fotoemisyjnym linii 41.

Osadzanie warstw MnAs przeprowadzone zostało metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE), przy zastosowaniu źródła As₂. Szybkość wzrostu warstwy (1 ML/min) wykalibrowana została poprzez pomiar oscylacji RHEED dla próbki GaMnAs [131]. Próbkę podgrzana była do temperatury 350°C. Stan powierzchni monitorowany był przy zastosowaniu odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED). Na czystą powierzchnię, przygotowaną metodą omówioną w rozdziale 2.5, w każdym z eksperymentów kolejne

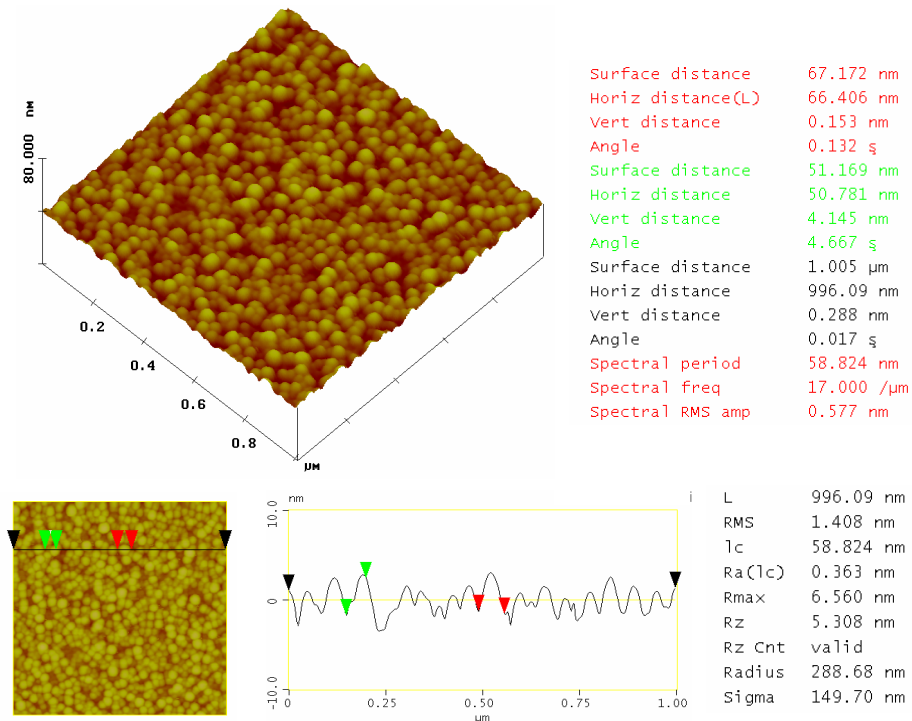
warstwy MnAs osadzone zostały w trzech etapach. Różnica metody uzyskania warstwy MnAs dotyczy pierwszego etapu osadzania. Podczas pierwszego eksperymentu, oznaczanego w dalszej części rozdziału jako eksperyment E1, wszystkie warstwy osadzone zostały tradycyjną metodą MBE, a więc poprzez jednoczesne otwarcie komórek Mn i As. W ten sposób osadzona została warstwa o ostatecznej grubości 0.8 ML, 1.5 ML oraz 6 ML. W przypadku drugiego eksperymentu (E2) w pierwszym etapie wzrostu warstwy zastosowana została inna technika - najpierw otworzona została komórka Mn i dopiero po jej zamknięciu warstwa wzbogacona została w atomy As przez tzw. nasiąkanie arsenem (ang. soaking). W taki sposób uzyskane zostały dwie pierwsze monowarstwy MnAs. Kolejne warstwy (do ostatecznej grubości 5 ML oraz 8 ML) otrzymane zostały analogicznie jak w przypadku poprzedniego eksperymentu (E1). W obu przypadkach *ex situ* wykonane zostały pomiary morfologii powierzchni przy użyciu AFM oraz pomiary własności magnetycznych przy użyciu magnetometru SQUID.

5.1.1 Przebieg procesu wzrostu warstwy MnAs oraz morfologia powierzchni

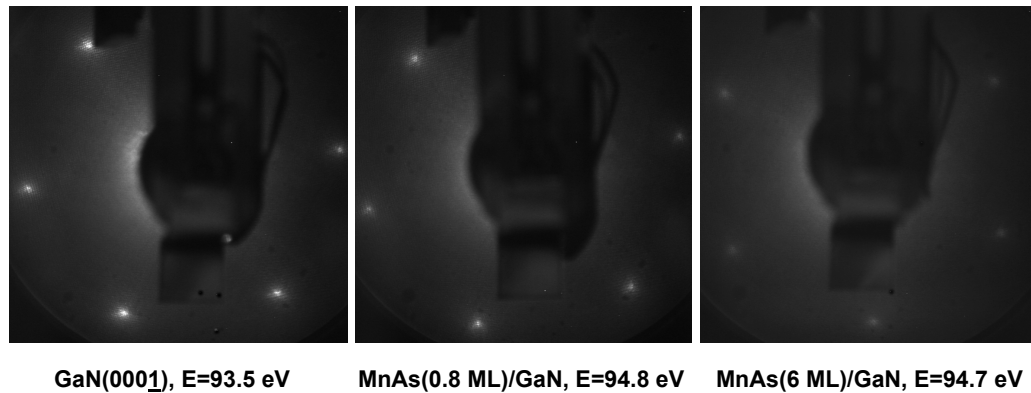
Proces osadzania kolejnych warstw MnAs kontrolowany był *in situ* przy zastosowaniu odbiciowej dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów, dzięki której możliwe było zaobserwowanie momentu, w którym nastąpiły zasadnicze zmiany morfologii badanej powierzchni. W przypadku czystej próbki GaN obserwowane były prążki charakterystyczne dla atomowo gładkiej powierzchni. Przy grubości warstwy MnAs 1 i 2 ML prążkowy obraz dyfrakcyjny powierzchni zaczął się rozmywać, a po dalszym osadzaniu obserwowana była ponowna poprawa ostrości prążków dyfrakcyjnych. Po osiągnięciu grubości krytycznej około 5 ML obraz RHEED zmienił się w układ punktów, wskazujący na trójwymiarowy wzrost warstwy. Mechanizm dwuwymiarowego wzrostu występujący przy cienkiej warstwie MnAs pomimo dużego niedopasowania sieciowego układu wydaje się podobny do opisanego przebiegu tego procesu dla InAs/GaAs [132]. Znaczne niedopasowanie sieciowe zostaje zrelaksowane przez dyslokacje powstające w osadzonej warstwie, co prowadzi do rozmycia obrazu RHEED obserwowanego przy cienkich warstwach. Dalszy wzrost grubości warstwy epitaksjalnej prowadzi do formowania się kropek.

Stan krystaliczny powierzchni GaN podczas eksperymentu kontrolowany był również przy użyciu dyfrakcji niskoenergetycznych elektronów. Obraz dyfrakcyjny dla czystej powierzchni wykazał rekonstrukcję heksagonalną GaN(000 $\bar{1}$)-(1 $\times$ 1) (rys. 5.2a). W miarę wzrostu grubości warstwy MnAs obraz ten coraz bardziej ulegał rozmyciu (rys. 5.2b,c).

Pomiary morfologii powierzchni uzyskanych warstw wykonane *ex situ* przy użyciu mikroskopii AFM potwierdziły, że bez względu na zastosowaną metodę wzrostu pierwszych warstw na powierzchni samoistnie uformowały się kropki MnAs (rys. 5.1 oraz 5.3). W

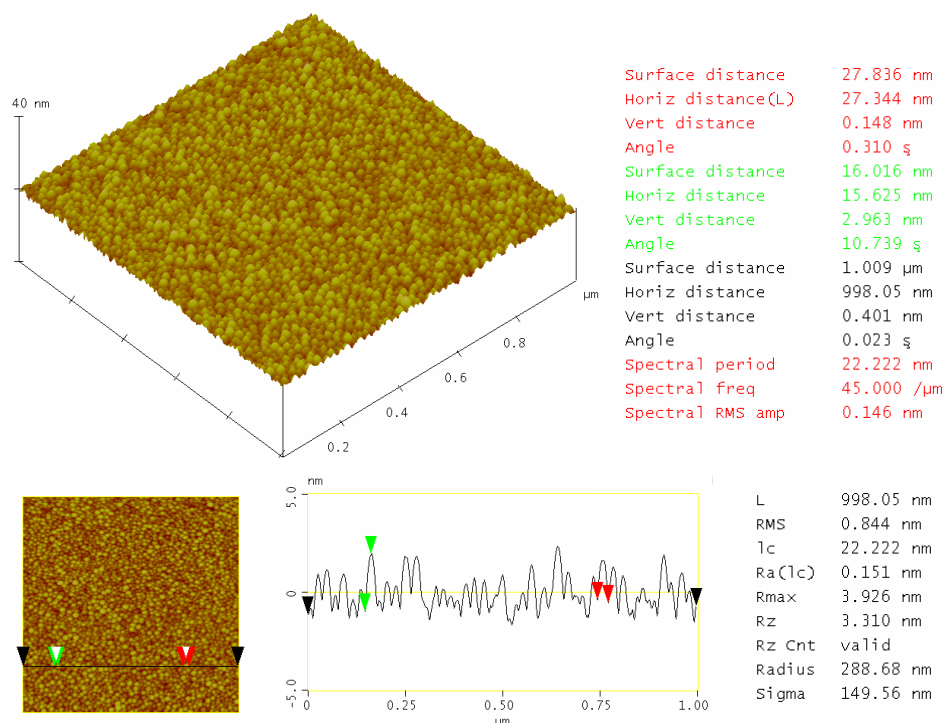


Rysunek 5.1: Obraz morfologii powierzchni warstwy MnAs(6 ML)/GaN(0001) otrzymanej w eksperymencie E1.



Rysunek 5.2: Obraz LEED czystej powierzchni GaN(0001) po procesie bombardowania jonami Ar^+ i wygrzewania w temperaturze $500^\circ C$ (a), po osadzeniu warstwy MnAs o grubości 0.8 ML (b) oraz przy całkowitej grubości warstwy MnAs 6 ML. Wszystkie obrazy uzyskane zostały przy energii elektronów około 94 eV.

przypadku eksperymentu E1, w którym pierwsze warstwy osadzone były tradycyjną metodą MBE (całkowita ilość osadzonego MnAs odpowiadała grubości 6 ML), średnica kropek wynosi 30-60 nm. W wyniku eksperymentu E2 (przy całkowitej ilości MnAs 8 ML) pojawiły się kropki mniejsze, o średnicy 20-40 nm. Średnia wysokość kropek w obu przypadkach wynosi około 4 nm.

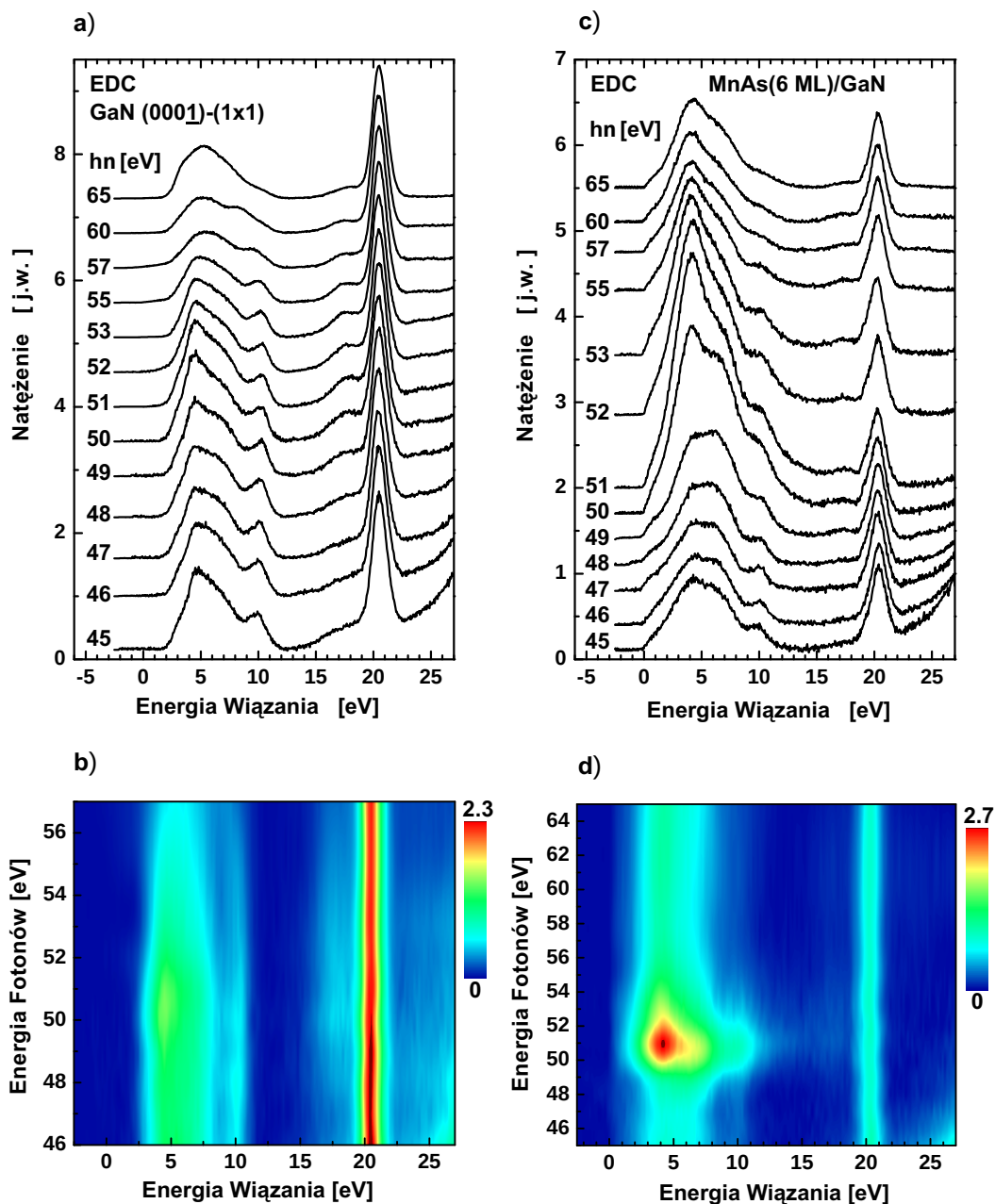


Rysunek 5.3: *Obraz morfologii powierzchni warstwy MnAs(8 ML)/GaN(0001) otrzymanej w eksperymencie E2.*

5.1.2 Wyniki fotoemisyjne i ich dyskusja

W przypadku badań MnAs/GaN wykorzystane zostało zjawisko rezonansu związanego z występowaniem przejścia wewnątrzjonowego w manganie.

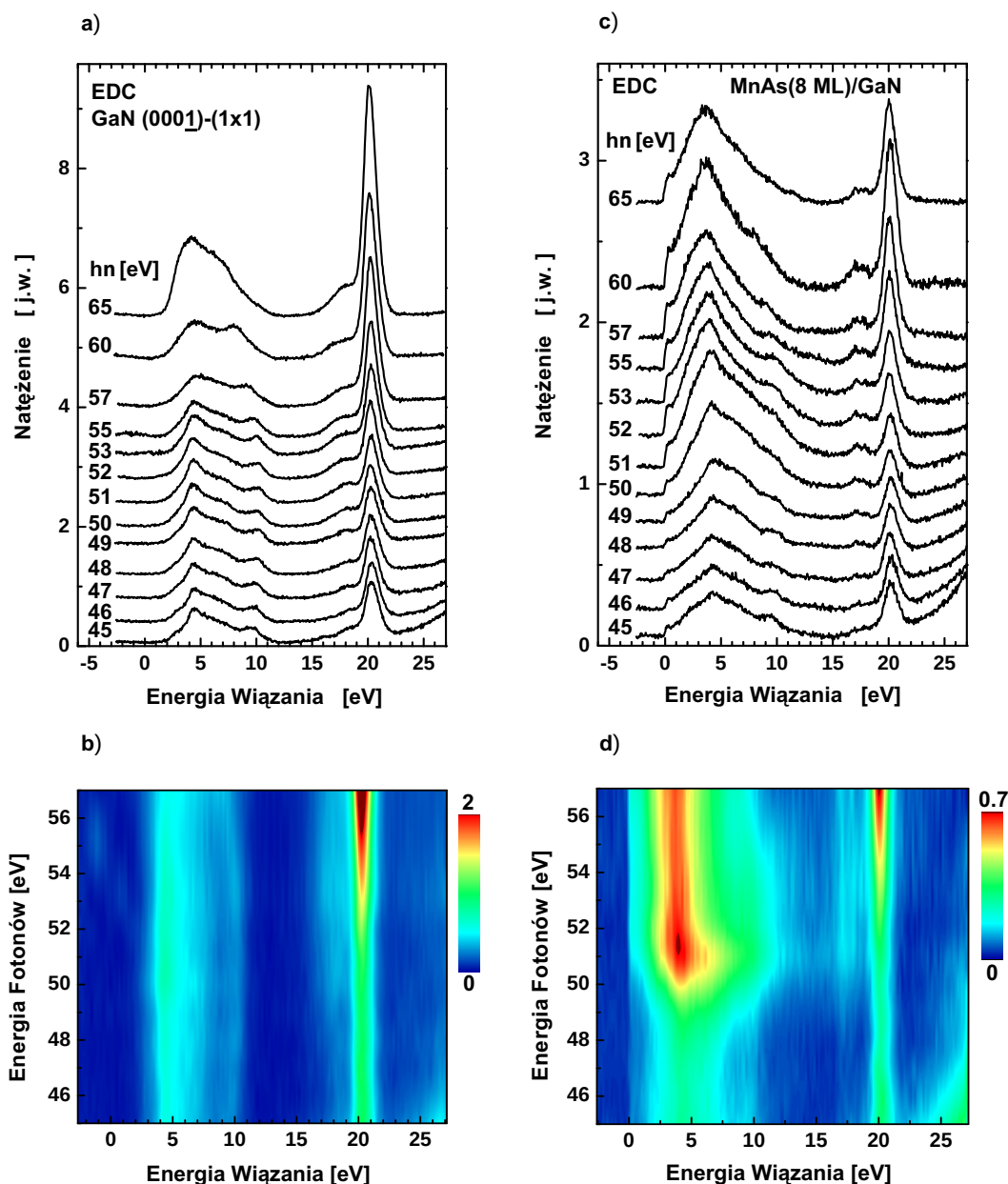
Zestawy krzywych EDC przedstawione na rysunku 5.4 oraz 5.5 obrazują rozkład gęstości stanów dla czystej powierzchni GaN (a,b) oraz po osadzeniu ostatniej warstwy MnAs (c,d) - czyli już po uformowaniu się kropek. Energia wiązania policzona jest (tak jak we wcześniejszych eksperymentach) w odniesieniu do poziomu Fermiego. Spektra zmierzone zostały przy energii fotonów w zakresie 45 - 65 eV. W obu przypadkach należy zwrócić uwagę na rezonansowy charakter zmian natężenia emisji w obszarze pasma walencyjnego (0 - 12 eV), zgodnie z przewidywanym maksimum wzbudzenia przy energii promieniowania elektromagnetycznego 51 eV. Emisja z pasma walencyjnego próbek pokrytych warstwą MnAs silnie zależy od energii promieniowania wzbudzającego. Zmiany widoczne dla czystej powierzchni GaN są niewielkie i wynikają z własności detektora (który służy do badań metodą fotoemisji kątowno-rozdzielczej) i w tym przypadku odzwierciedlenie znajduje struktura pasmowa azotku galu. Porównując krzywe otrzymane dla czystej powierzchni z wynikami dla próbki pokrytej warstwą MnAs można zauważyć, że w przypadku obu eksperymentów pasmo walencyjne uległo znacznym modyfikacjom, przy czym w eksperymencie E1 (6 ML) rozkład gęstości stanów zmienia się wraz ze zmianą energii wzbudzenia zauważalnie inaczej niż to obserwujemy w eksperymencie E2 (8 ML). Główne maximum pasma walencyjnego



Rysunek 5.4: Zestawy krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów otrzymane dla czystej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$) (a) oraz powierzchni pokrytej warstwą MnAs o grubości 6 ML - eksperyment E1 (b).

dla obu próbek występuje przy energii około 4 eV. Jednakże dodatkowe struktury w energiach 6 eV oraz 10 eV bardziej uwydatniają się w przypadku eksperymentu E1. Bardzo istotne różnice występują także na krawędzi Fermiego. W przypadku eksperymentu E2 po osadzeniu warstwy MnAs, krawędź pasma walencyjnego stała się ostra i wyraźnie widoczna. Rozkład emisji próbki badanej w eksperymencie E1 charakteryzuje krawędź znacznie bardziej łagodna.

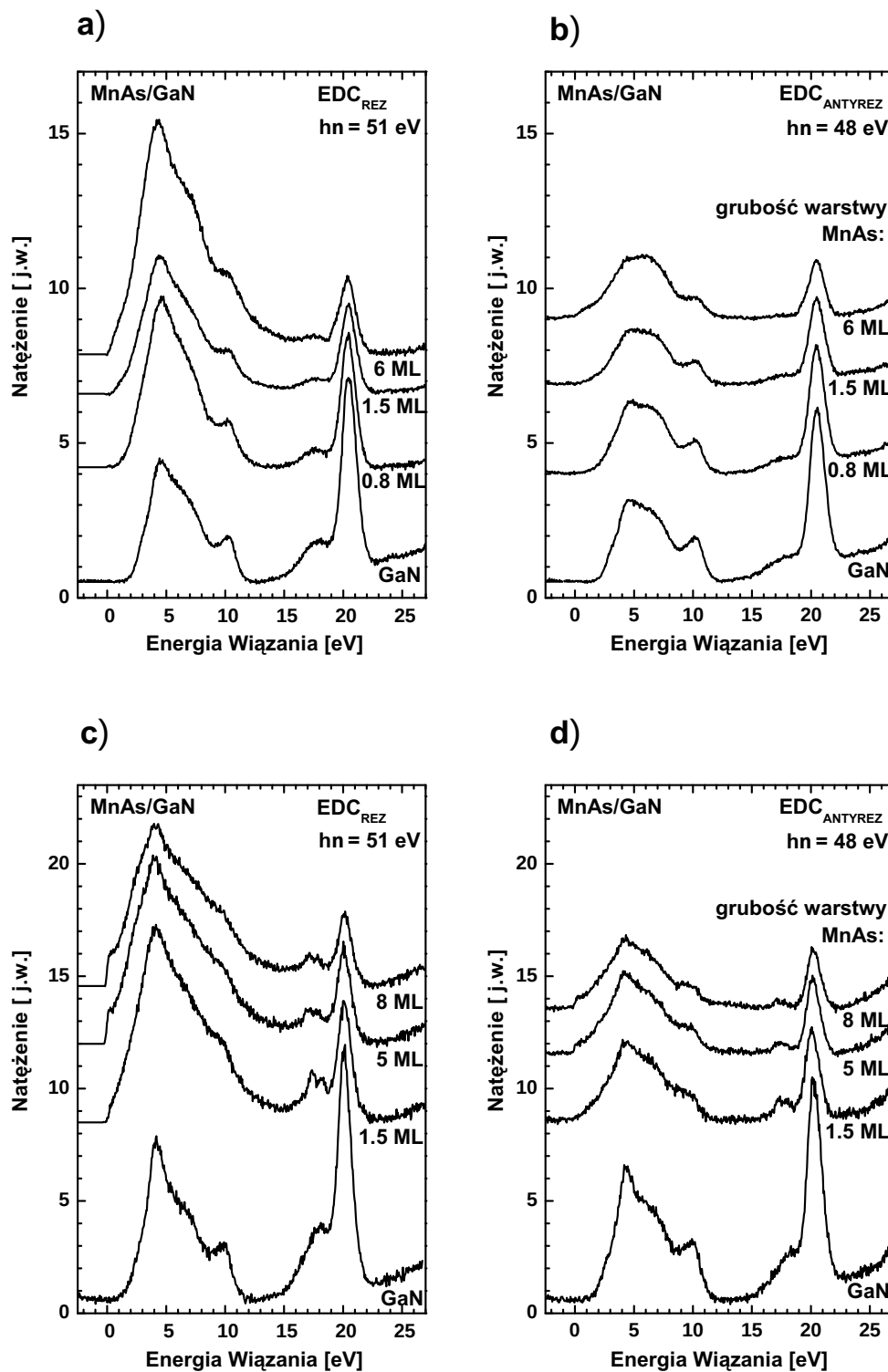
Widoczna dla czystej powierzchni dominująca struktura pochodząca od stanów



Rysunek 5.5: Zestawy krzywych rozkładu energetycznego fotoelektronów otrzymane dla czystej powierzchni GaN(000 $\bar{1}$) (a) oraz powierzchni pokrytej warstwą MnAs o grubości 8 ML - eksperyment E2 (b).

rdzeniowych Ga 3d (w energii wiązania około 20 eV) po osadzeniu MnAs wyraźnie zmalała, ale nawet przy grubości warstwy 8 ML wciąż pozostaje widoczna. Oznacza to, że krzywe obrazujące rozkład natężenia fotoelektronów nawet przy grubej warstwie MnAs nadal w znacznym stopniu zawierają emisję z GaN. To pozwala zaobserwować kolejne różnice formowania się interfejsu warstw MnAs, których osadzanie zainicjowane zostało różnymi metodami. W eksperymencie E2 powyżej maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d, w energii około 17 eV, pojawiła się dodatkowa struktura, która w przypadku eksperymentu E1 uwiadcza się tylko nieznacznie. Zjawisko to sugeruje, że w obu omawianych eksperymentach

na skutek różnic w metodzie wzrostu MnAs w pierwszym etapie, podczas formowania się interfejsu między GaN i MnAs przebiegają inne reakcje.

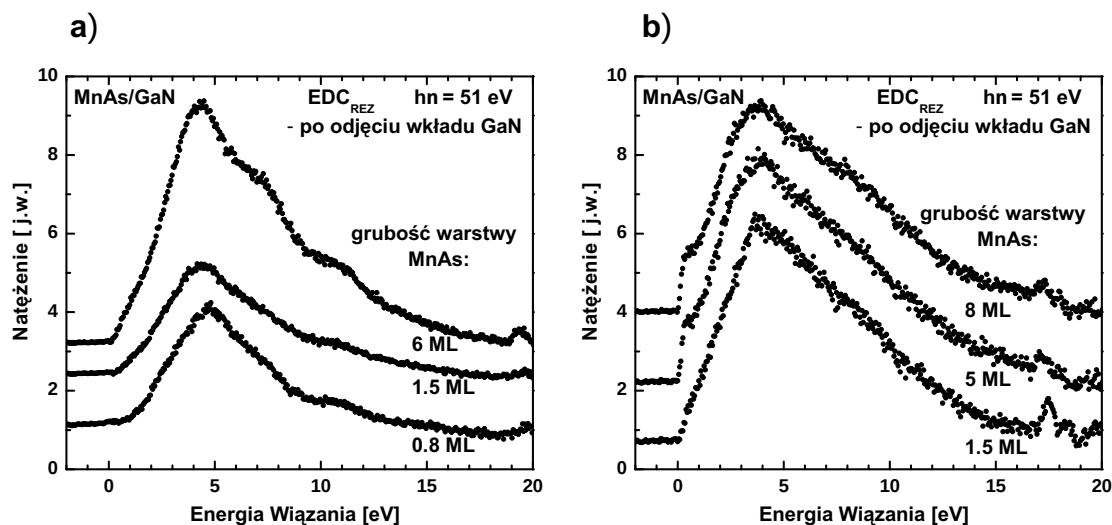


Rysunek 5.6: Krzywe rozkładu energetycznego zmierzone przy energii fotonów $h\nu = 51$ eV (rezonans) (a, c) oraz $h\nu = 48$ eV (antyrezonans) (b, d) dla każdego z etapów osadzania warstw MnAs: w eksperymencie E1 do ostatecznej grubości 6 ML (a, b) oraz w eksperymencie E2 do ostatecznej grubości 8 ML (c, d).

Przebieg zmian struktury elektronowej układu MnAs/GaN związanych ze wzrostem grubości warstwy oraz różnice spowodowane odmiennością zastosowanych metod w celu otrzymania pierwszych warstw, prześledzić można na rysunku 5.6. Przedstawione zostały na nim zestawy krzywych zmierzonych przy maksymalnym wzmocnieniu fotoemisji, a więc przy energii fotonów 51 eV (a i c) oraz przy energii antyrezonansowej, wynoszącej 48 eV (b i d) kolejno dla eksperymentu E1 oraz E2. Różnice widoczne pomiędzy krzywą rezonansową oraz antyrezonansową dla czystej powierzchni GaN są zanedbywalnie małe w odniesieniu do różnic obserwowanych dla powierzchni GaN pokrytej MnAs - nawet przy najmniejszej grubości warstwy (0.8 ML). W obu eksperymentach dwa pierwsze etapy osadzania MnAs nie wykraczały poza wartość krytyczną grubości warstwy - odbywał się wzrost dwuwymiarowy. Trzeci etap doprowadził do pokrycia warstwy kropkami - nastąpił wzrost trójwymiarowy. Przejście to nie manifestuje się w postaci jakościowych zmian w rozkładzie energetycznym fotoelektronów - zmiany w kształcie pasma walencyjnego po ostatnim etapie osadzania przebiegają w taki sam sposób, jak przed przejściem we wzrost trójwymiarowy. Zmiany ujawniają się zarówno w spektrach rezonansowych (wzmocnienie rezonansowe), jak i antyrezonansowych (zmiany wiązań chemicznych wywołane pojawieniem się atomów Mn w sieci krystalicznej). Jednak tylko na krzywych rezonansowych zaobserwować można wyraźnie wzmocnioną emisję dominującego w paśmie walencyjnym maksimum głównego. Wkład związany z emisją MnAs pojawia się także w głębszych partiach pasma walencyjnego. Natężenie omówionych wyżej struktur wzrasta wraz z rosnącą grubością warstwy MnAs, podczas gdy maksimum pochodzące od stanów Ga 3d w tym samym czasie maleje. Jednak największy spadek natężenia struktury Ga 3d obserwuje się po osadzeniu pierwszych warstw MnAs (0.8-1.5 ML). Dalsze osadzanie powoduje stosunkowo mały spadek wysokości tego maksimum. Na rysunku 5.6c warto zwrócić uwagę, że podczas gdy dla warstwy MnAs o grubości 6 ML obserwowany jest znaczny wzrost emisji z pasma walencyjnego, maksimum stanu Ga 3d wciąż pozostaje wyraźnie widoczne. W przypadku eksperymentu E2 przy grubości warstwy 8 ML natężenie emisji z obszaru pasma walencyjnego nie wzrasta tak jak w przypadku eksperymentu E1 (warstwy 6 ML MnAs). Ale również przy tak dużej całkowitej grubości warstwy struktura Ga 3d nadal jest obserwowana. Fakt ten pozostaje w zgodności z obrazem powierzchni uzyskanym przy użyciu AFM oraz RHEED podczas wzrostu warstw i potwierdza, że MnAs nie formuje na powierzchni GaN jednolitej warstwy o stałej grubości. Podobnie jak ze wzrostem grubości warstwy MnAs przytłumieniu ulega maksimum Ga 3d, tak również spada natężenie dodatkowej struktury, jaka pojawiła się w eksperymencie E2 w energii wiązania 17-18 eV - tuż powyżej stanu rdzeniowego Ga 3d.

Analizując przebieg zmian na rysunku 5.6 podkreślić należy dwie podstawowe różnice wynikające z metody osadzania MnAs w pierwszych etapach omawianych eksperymentów. Pierwszą z nich jest wspomniana wyżej dodatkowa struktura około 2-3 eV powyżej stanu rdzeniowego Ga 3d. Analogiczna struktura obserwowana była wcześniej podczas

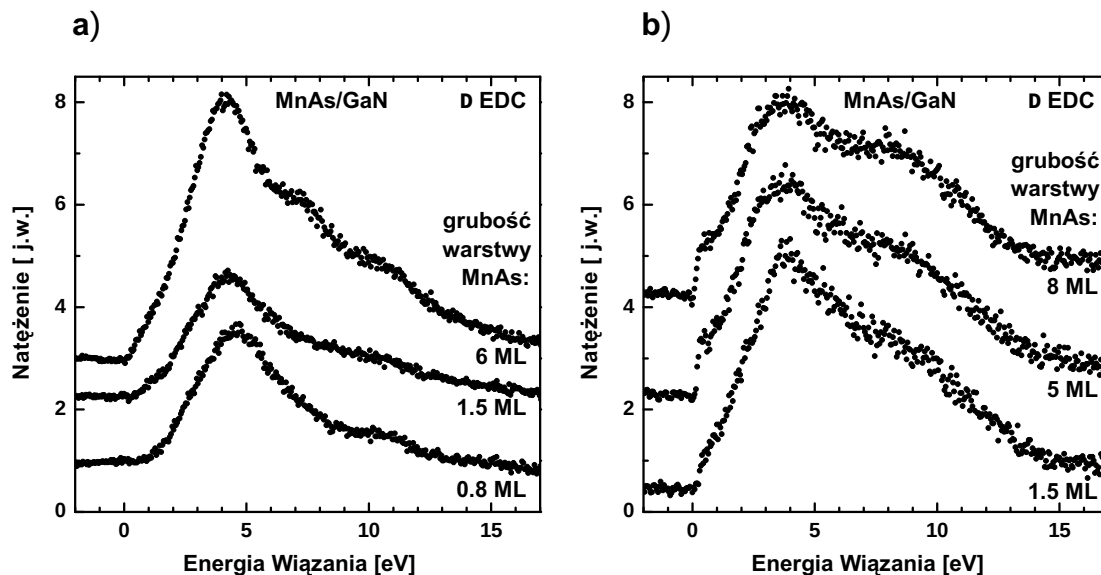
badania procesu formowania się interfejsu warstw Mn z powierzchnią GaN (patrz Rozdział 4.1)[133]. Wyniki te sugerują, że warstwa Mn, osadzona jako pierwsza podczas początkowego wzrostu MnAs metodą oddzielnego otwierania komórek efuzyjnych, zareagowała z powierzchnią GaN - powierzchnia została naruszona i uformował się reaktywny interfejs. Następne warstwy MnAs przytłumiły emisję tworzącą omawianą strukturę, co wskazuje, iż jej źródło zlokalizowane jest w obszarze interfejsu. W przypadku eksperymentu E1 nie zaobserwowano zmian w rozkładzie energetycznym wskazujących na reakcję składników MnAs z GaN. Dostarczone do czystej powierzchni GaN jednocześnie atomy manganu i arsenu raczej uformowały związek MnAs niż weszły w reakcję z powierzchnią badanego półprzewodnika. MnAs jest na tyle silnie związany, że osadza się na powierzchni GaN nie rozbijając jej. Drugą istotną różnicą pomiędzy wynikami obu eksperymentów jest omówiona wcześniej struktura, pojawiająca się w eksperymencie E2 na krawędzi Fermiego - widoczna zarówno przy energii wzbudzenia odpowiadającej maksymalnemu wzmocnieniu, jak i przy energii antyrezonansowej (rys. 5.6a i b). Natężenie tej struktury wzrasta w miarę wzrostu warstwy MnAs.



Rysunek 5.7: Rozkład gęstości stanów elektronowych MnAs uzyskany w wyniku odjęcia krzywych EDC zmierzonych dla czystej powierzchni GaN od widm MnAs(6 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) - eksperyment E1 (a) oraz MnAs(8 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) - eksperyment E2 (b).

Aby przeanalizować kształt pasma walencyjnego MnAs trzeba wziąć pod uwagę, że wyraźnie widoczna struktura Ga 3d świadczy o dodającym się do widma wkładzie pochodzącym od GaN. Aby wyodrębnić emisję pochodzącą od warstw MnAs od krzywych otrzymanych dla układu MnAs/GaN, w obu eksperymentach odjęte zostały odpowiednie spektra zmierzone dla czystej powierzchni GaN. Krzywe znormalizowane zostały względem natężenia maksimum stanu rdzeniowego Ga 3d. Wyniki odejmowania otrzymane dla energii fotonów 51 eV (w warunkach rezonansu) przedstawione zostały na rysunku 5.7a i b -

odpowiednio dla eksperymentu E1 i E2. Odjęcie wkładu emisji od czystego GaN uwydatniło różnice pomiędzy wynikami otrzymanymi dla eksperymentów E1 i E2. Ich ogólny kształt jest zupełnie różny - przede wszystkim ostra krawędź Fermiego wyraźnie widoczna w eksperymencie E2, nie występuje w przypadku eksperymentu E1. Dominujące maksimum pasma walencyjnego w przypadku eksperymentu E1 jest węższe, a w wysokoenergetycznej części wyodrębnić można dodatkowe dwie struktury - w energii wiązania 7.2 oraz 11 eV. Wszystkie te struktury wskazują, że uformowany w eksperymencie E1 MnAs ma istotnie inną strukturę niż ten, który otrzymany został w wyniku eksperymentu E2.



Rysunek 5.8: Rozkład gęstości stanów Mn 3d otrzymany w wyniku odjęcia krzywych EDC zmierzonych przy energii fotonów $h\nu = 48$ eV (antyrezonans) od krzywych zmierzonych przy energii $h\nu = 51$ eV (rezonans) po poszczególnych etapach osadzania warstw MnAs w eksperymencie E1 (a) oraz E2 (b).

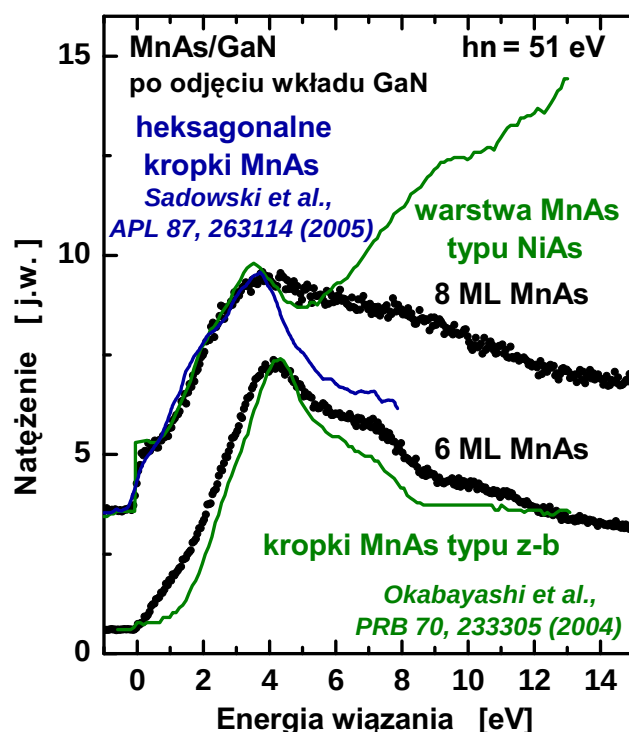
W dalszej analizie wykorzystane zostało wzmocnienie wydajności fotoemisji ze stanów Mn 3d. Odejmując spektra zmierzone przy energii antyrezonansowej (48 eV) od analogicznych krzywych zmierzonych przy energii odpowiadającej maksymalnemu wzmocnieniu, z całkowitego rozkładu gęstości stanów wyłonić można wkład pochodzący od stanów 3d manganu. Wynik takiego działania przedstawiony został na rysunku 5.8a i b - kolejno dla eksperymentu E1 i E2. Odejmowane od siebie spektra znormalizowane zostały względem maksimum stanu Ga 3d. Uzyskany rozkład w obu eksperymentach przebiega inaczej, a podstawowe różnice pomiędzy nimi ujawniają się tu jeszcze wyraźniej. W przypadku eksperymentu E1, dla najgrubszej warstwy MnAs (6 ML), w obszarze pasma walencyjnego poza głównym maksimum widoczne są dwie głębiej położone struktury (w energii wiązania 7.1 i 10.5 eV), podczas gdy w eksperymencie E2 (8 ML) występuje jedna szeroka struktura, rozciągająca się w zakresie energii 7 - 14 eV. Wyraźnie dostrzegalna jest także ostra

krawędź pasma walencyjnego występująca w eksperymencie E2, która nie pojawia się w eksperymencie E1. Zauważyć należy także, że rozkład stanów Mn 3d w obu omawianych eksperymentach nie przypomina analogicznych krzywych otrzymanych w przypadku osadzanego na powierzchnię GaN samego Mn, ani MnGa. W związku z tym można przyjąć, że w analizowanych przypadkach struktury MnAs/GaN nie pojawiają się żadne wytrącenia tego rodzaju w ilości wykrywalnej metodą fotoemisijną. Rozkład gęstości stanów Mn 3d otrzymany dla próbki z eksperymentu E1 jest bardzo podobny do krzywych różnicowych publikowanych przez Ono et al. dla kropek MnAs o strukturze blendy cynkowej [134]. Jediną różnicę stanowi struktura położona w energii wiązania około 7.2 eV, która w przypadku MnAs/GaN jest bardziej wyraźna.

Ogólny kształt rozkładu emisji odpowiadający MnAs z eksperymentu E2 (rys. 5.7b) jest porównywalny z rozkładem charakterystycznym dla heksagonalnego, ferromagnetycznego MnAs. Wyniki obliczeń teoretycznych sugerują, że główne maksimum pasma walencyjnego występuje w energii około 2 eV poniżej poziomu Fermiego. Jednak eksperymenty fotoemisyjne przeprowadzone dla warstw heksagonalnego MnAs sugerują, że główne maksimum widma powinno występować w energii około 4 eV poniżej ostrej krawędzi Fermiego [135, 136, 94]. Taki kształt widma jest przejawem metalicznego charakteru układu ze stosunkowo dużą gęstością stanów na poziomie Fermiego.

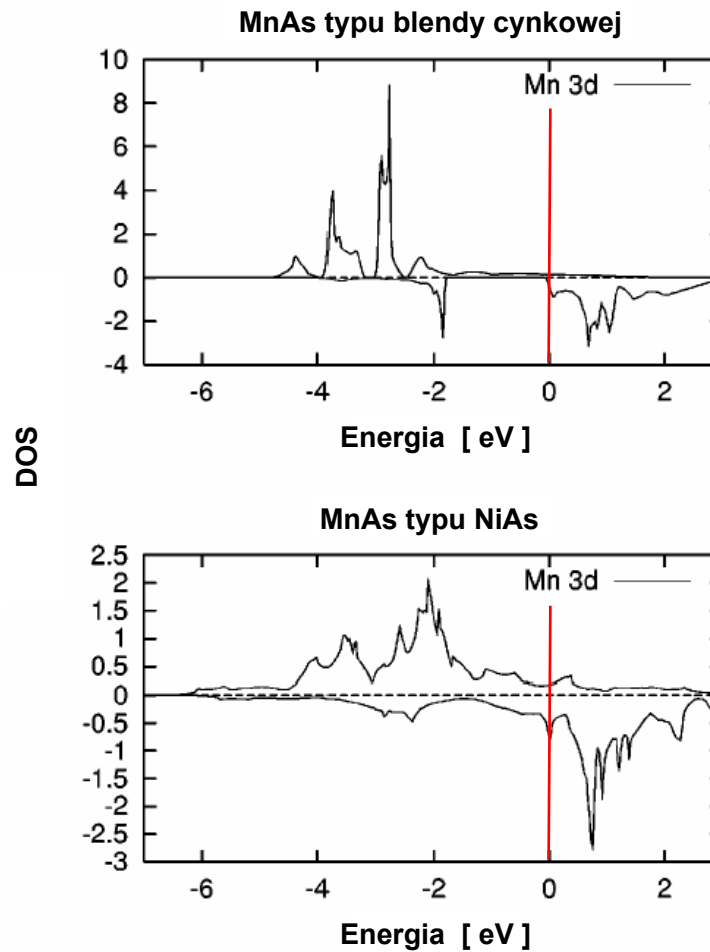
Na rysunku 5.9 przedstawione zostały krzywe otrzymane po odjęciu wkładu czystego GaN od krzywych zmierzonych przy energii 51 eV (czarne punkty). Zielone krzywe ilustrują wyniki zaczerpnięte z literatury, uzyskane przy tej samej energii dla warstw MnAs o strukturze NiAs oraz dla kropek MnAs o strukturze blendy cynkowej [94]. Krzywa pochodząca z eksperymentu E2 jest podobna do spektrum uzyskanego z warstwy MnAs typu NiAs [94] - na krawędzi Fermiego znajduje się wyraźny stopień, a w wysokoenergetycznej części pasma walencyjnego nie ma wyraźnie wyodrębnionej struktury przy energii około 7 eV (jak w eksperymencie E1). Natomiast kształt widma otrzymanego w eksperymencie E1 dla 6 ML MnAs jest podobny do spektrum odpowiadającego systemowi kropek o strukturze blendy cynkowej [94, 134]. Podobieństwo dotyczy szczególnie położenia maksimum głównego oraz stosunkowo małego natężenia emisji w obszarze krawędzi pasma. W obu przypadkach występuje również dodatkowa struktura wyraźnie wyłaniająca się w obszarze pasma walencyjnego przy energii około 7 eV. Analogię kształtu otrzymanych doświadczalnie rozkładów emisji można dostrzec również w stosunku do wyników obliczeń teoretycznych gęstości stanów struktur MnAs opublikowanych przez Zhao et al. - rys. 5.10 [138]. Obliczenia te w przypadku struktury NiAs przewidują większą gęstość stanów na krawędzi Fermiego, podobnie jak zaobserwować można w eksperymencie E2. W przypadku struktury blendy cynkowej krawędź pasma walencyjnego jest łagodna, natomiast wyraźniej zarysowane są struktury tworzące pasmo walencyjne (podobnie jak dla eksperymentu E1).

W przypadku cytowanej literatury, struktura blendy cynkowej kropek MnAs sta-



Rysunek 5.9: Krzywe rozkładu energetycznego stanów MnAs otrzymane w wyniku odjęcia krzywych EDC zmierzonych dla czystej powierzchni GaN od krzywych dla MnAs(6 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) oraz MnAs(8 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) (z rys. 5.7) w zestawieniu z krzywymi różnicowymi dla kropek MnAs typu NiAs oraz blendy cynkowej, zaczerpniętymi z prac Okabayashi [94] i Sadowskiego [137].

bilizowana jest przez tę samą strukturę podłoża GaAs. Jak podaje literatura, możliwe jest także powstawanie wytrąceń typu blendy cynkowej (lub heksagonalnych - zależnie od rozmiarów kropek) w kubicznej sieci GaAs [139, 140]. Wyniki Moreno et al. [139] i Okabayashi et al. [94] dowodzą, że struktura blendy cynkowej zachowuje się jedynie w bardzo małych klastrach lub kropkach MnAs, o średnicy mniejszej niż 10 nm (jak wskazują wyniki pomiarów przy użyciu wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego HRTEM). Większe kropki MnAs mają strukturę typu NiAs [137, 139]. W przeciwieństwie do MnAs osadzanego na GaAs o strukturze blendy cynkowej, w przypadku omawianych wyników MnAs/GaN jest mało prawdopodobne, aby nastąpiło samoistne uformowanie się azotku galu o strukturze blendy cynkowej na powierzchni heksagonalnego GaN. Należy jednak podkreślić, że spektroskopia fotoemisyjna nie daje bezpośrednich informacji o strukturze atomowej. Kropki MnAs badane w niniejszej pracy w obu przypadkach posiadają podobne rozmiary, więc także tą drogą nie jest możliwe przekonujące określenie ich własności. Należy zwrócić uwagę, że średnica kropek MnAs/GaN (zmierzona metodą AFM) jest większa niż wspomnianych wyżej kropek MnAs na (lub w) GaAs [137, 94, 139]. Jednakże pomiar AFM znacznie zawyża średnicę kropek w porównaniu do wyników HRTEM [137]. Jeśli porówna się średnice kropek zmierzonych metodą AFM, okazuje się, że omawiane w niniejszej pracy

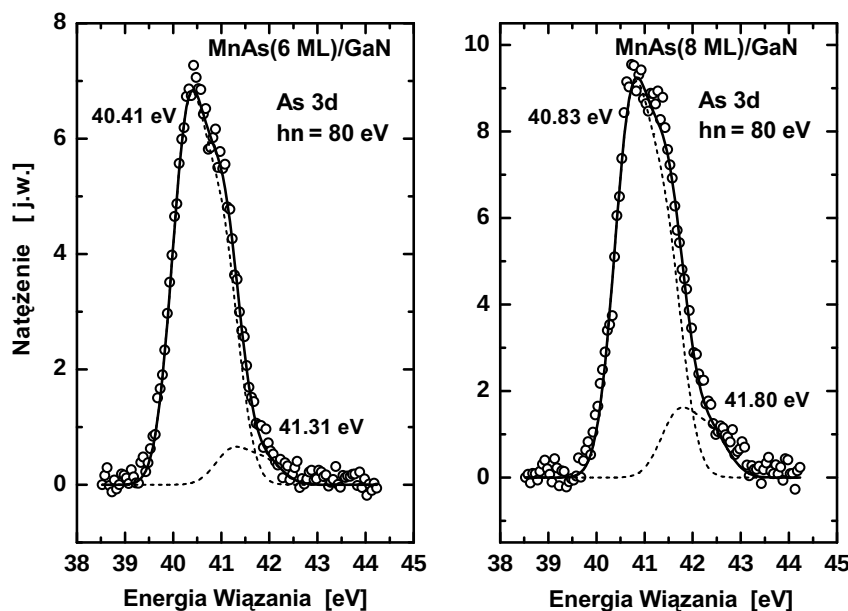


Rysunek 5.10: *Teoretyczny rozkład gęstości stanów związku MnAs o strukturze blendy cynkowej (wykres górny) oraz NiAs (wykres dolny) [138].*

kropki MnAs/GaN są nieco mniejsze niż otrzymane przez Sadowskiego i innych kropki o strukturze NiAs [137].

Aby podsumować powyższe rozważania należy podkreślić, że spektroskopia fotoemisyjna daje informacje o rozkładzie elektronowym stanów, a nie o strukturze atomowej materiału. Obliczenia teoretyczne sugerują, że MnAs o strukturze blendy cynkowej [129, 138, 141, 142] jak również związki manganu z innymi azotowcami [142, 143] są półmetalicznymi ferromagnetykami z poziomem Fermiego położonym w przerwie energetycznej pasma nośników o spinach mniejszościowych. Widma fotoemisyjne otrzymane przez Ono [134], Okabayashi [94] oraz w omawianym eksperymencie E1 (ze stosunkowo małą emisją na poziomie Fermiego) są zgodne z taką właśnie strukturą elektronową. Jednakże należy rozważyć, czy heksagonalny MnAs może posiadać półmetaliczną strukturę elektronową. Obliczenia struktury pasmowej wskazują, że odkształcenie struktury krystalicznej może wywierać silny wpływ na strukturę pasmową oraz własności magnetyczne danego materiału. Tetragonalne odkształcenia struktury blendy cynkowej stabilizuje się w MnSb lub MnBi, zachowując półmetaliczność i ferromagnetyzm. W materiale MnAs/Si takie odkształcenia

wywołują przejście do ferromagnetyzmu oraz półmetaliczności. W przypadku heksagonalnego MnAs rola odkształceń struktury nie została dotychczas tak szczegółowo określona. Jednak Debernardi et al. pokazuje, że jednoosiowy stan naprężenia w MnAs typu NiAs może wywoływać silnie nieliniowe zmiany we własnościach elektronowych i magnetycznych tego materiału [144, 145]. W związku z tym można się spodziewać, że różnice metody wzrostu warstwy MnAs w początkowej jego fazie w przypadku omawianych eksperymentów E1 i E2 prowadzą do różnych rozkładów naprężeń struktury MnAs i różnego stopnia ich relaksacji, a przez to powodować mogą różnice w strukturze elektronowej uzyskanych warstw. Potwierdzenia tej sugestii należałoby szukać w badaniach struktury krystalicznej metodami powierzchniowoczułymi, ponieważ warstwa MnAs o grubości 6-8 ML jest (jak sprawdzono) zbyt cienka dla standardowej metody dyfrakcji rentgenowskiej EXAPS.



Rysunek 5.11: *Struktura As 3d zmierzona dla MnAs(6 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) - eksperyment E1 (a) oraz MnAs(8 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) - eksperyment E2 (b). Struktura w obu przypadkach odzwierciedlona została za pomocą dubletów gaussowskich rozszczepienia spinowo-orbitalnego.*

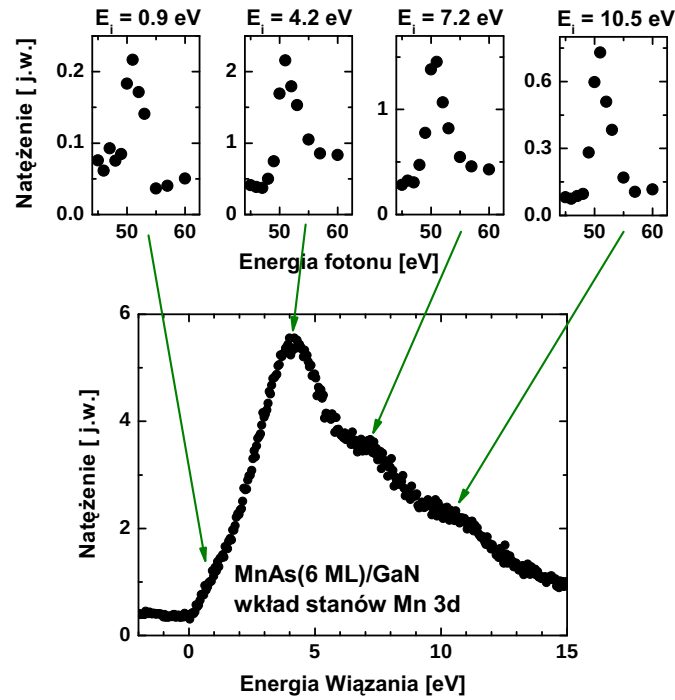
Ponieważ zmiany w wiązaniach chemicznych oraz strukturze MnAs mogą manifestować się również poprzez przesunięcie energetyczne poziomów rdzeniowych, wykonane zostały pomiary maksimum stanów As 3d przy energii fotonów 80 eV w obu eksperymentach (rys. 5.11). Przyjmując za początek skali energetycznej krawędź Fermiego, można porównać położenia maksimów stanów rdzeniowych Ga 3d oraz As 3d w obu eksperymentach. W przypadku maksimum Ga 3d nie zaobserwowano przesunięcia - w obu eksperymentach położenie struktury Ga 3d przypada w energii wiązania około 20 eV. Natomiast po opisanie struktury stanu As 3d przy pomocy pary dubletów gaussowskich (oddalonych od siebie o 0.9 eV), odpowiadających stanom As 3d_{5/2} oraz As 3d_{3/2} z rozszczepieniem spinowo-orbitalnym

0.7 eV [112, 146] zaobserwowano ich przesunięcie energetyczne o około 0.4 eV (As 3d w eksperymencie E1 w stosunku do tej samej struktury w eksperymencie E2). Dublet położony w wyższych energiach wiązania w obu eksperymentach jest znacznie słabszy i energia separacji jest podobna. Struktura ta nie może być interpretowana jako wkład pochodzący od powierzchniowych atomów As - należałoby oczekiwać, że wkład do stanów As 3d związany z powierzchnią powinien być przesunięty ku niższym energiom wiązania względem wkładu pochodzącego od stanów As 3d atomów objętościowych (jak w przypadku GaAs) [112, 146, 147]. Omawiany dublet nie może być również związany z atomami As wbudowanymi w innych położeniach sieci lub znajdujących się w innych stanach chemicznych.

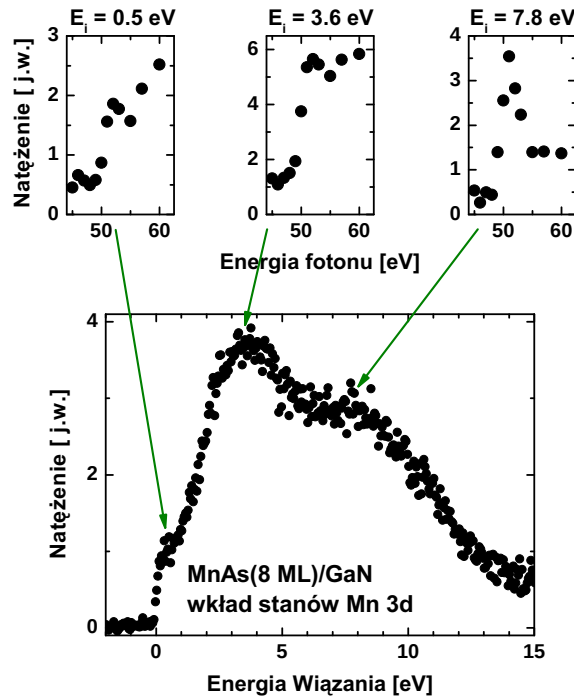
Jednakowe położenie maksimum Ga 3d obserwowane dla obu próbek dowodzi, że stan powierzchni w obu eksperymentach pozostaje podobny. W związku z tym przesunięcie energetyczne struktur As 3d interpretować należy jako efekt wskazujący na powstanie dwóch różnych struktur warstw MnAs - zgodnie z różnicami ujawniającymi się także w obszarze pasma walencyjnego.

Aby uzyskać dalsze informacje na temat struktury elektronowej wytworzonych warstw MnAs, zbadany został charakter poszczególnych wkładów stanów Mn 3d do pasma walencyjnego, przedstawionych wcześniej na rysunku 5.8a i b. W tym celu zbadana została zależność natężenia fotoemisji (po odjęciu emisji z GaN) w stosunku do energii fotonów - a więc tzw. krzywe CIS dla stanów początkowych o energii wiązania odpowiadającej głównym strukturom widocznym na krzywych różnicowych (rys. 5.12 a i b). Krzywe CIS otrzymane w eksperymencie E1 dla struktur położonych w energiach 0.9, 4.2, 7.2 i 10.5 eV przedstawiają typowy profil Fano. Krzywe te różnią się natężeniem, ale każdą z nich charakteryzuje podobne ostre maksimum położone w tej samej energii fotonów (około 50.4 eV). W przypadku eksperymentu E2 ostre maksimum występuje jedynie w rozkładzie CIS dla stanu początkowego odpowiadającego strukturze znajdującej się w energii wiązania 7.8 eV. Dla pozostałych struktur kształt krzywych CIS posiada słabe maksimum, pojawiające się na tle nierezonansowego tła. W ich przypadku z kolei bardziej uwydatnione jest minimum antyrezonansowe. Zestaw krzywych uzyskany w eksperymencie E2 charakteryzuje się takim samym przebiegiem poszczególnych zależności, jaki obserwowany był w przypadku układów wykazujących w krzywych fotoemisyjnych obecność silnie rezonansowego satelity i prawie nierezonansową strukturę główną, tak jak dla Ni [148]. Tego typu przebieg krzywych fotoemisyjnych interpretowany jest jako przejaw występujących w układzie dwóch różnych stanów końcowych - maksimum główne odpowiada stanom końcowym całkowicie ekranowanym przez elektrony na powłoce d, podczas gdy satelita pochodzi od stanów końcowych ekranowanych przez elektrony w pasmie (w przypadku niklu są to elektrony 4s). Ponieważ energia fotonów zużytkowana zostaje na dwa sposoby: wzbudzenie układu oraz emisję elektronu (przechodzi w energię kinetyczną wyemitowanego elektronu), dlatego mogą pojawić się dwie struktury - główna oraz satelitarna. Jeśli stan końcowy układu posiada wyższą

a)



b)



Rysunek 5.12: Krzywe różnicowe (wkład stanów Mn 3d do struktury pasma walencyjnego) MnAs(6 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) - eksperyment E1 (a) oraz MnAs(8 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) - eksperyment E2 (b). Dla wybranych energii stanów początkowych (zaznaczonych strzałkami) przedstawione zostały krzywe typu CIS.

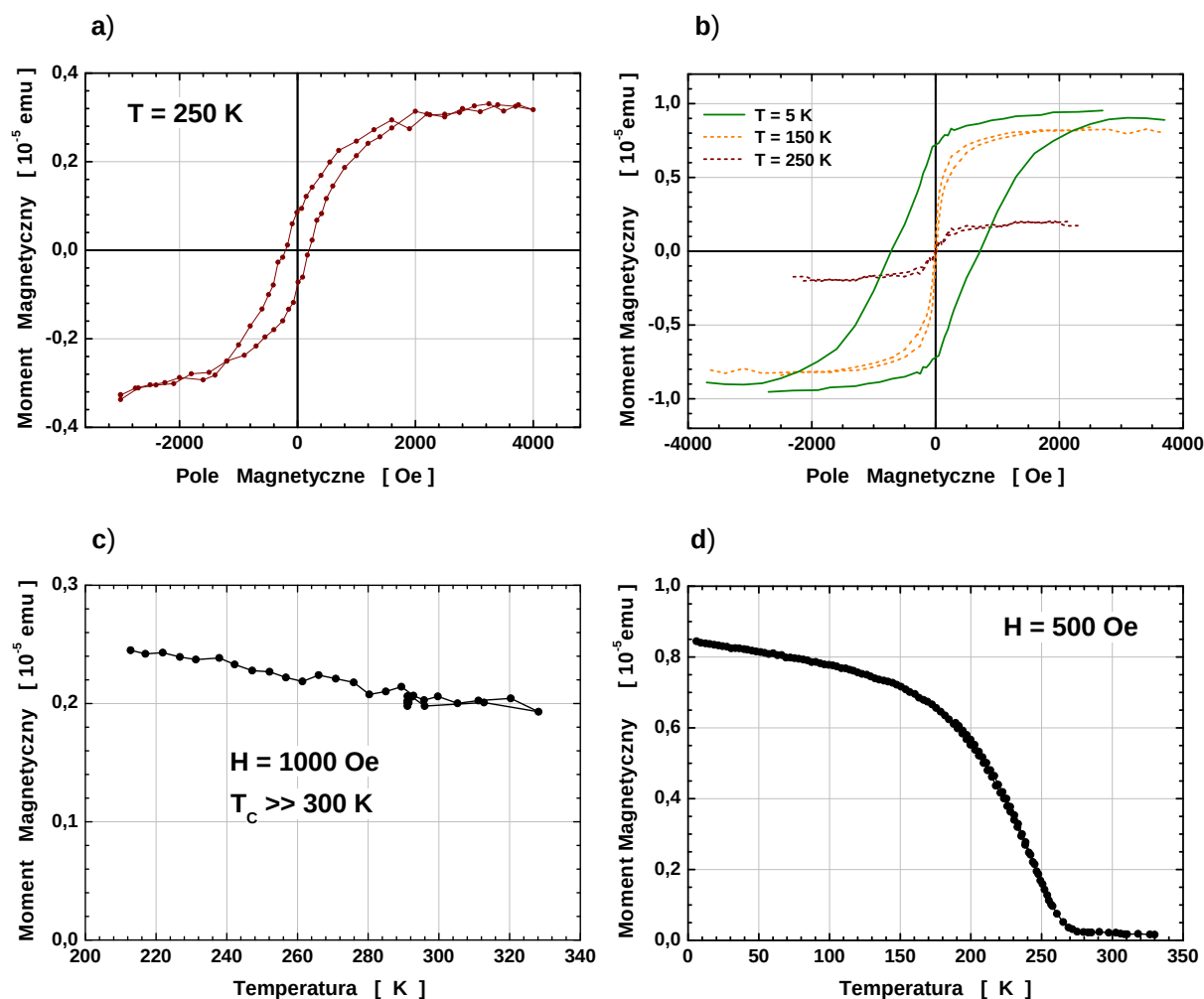
energię, wówczas wyemitowany elektron będzie niósł niższą energię kinetyczną i odwrotnie.

Krzywe CIS otrzymane w eksperymencie E1 są porównywalne z analogicznymi rozkładami dla wielu związków manganu, jak na przykład MnCl_2 [149] lub półprzewodników półmagnetycznych z manganem [44]. W przypadku tych związków profil Fano charakteryzujący się wyraźnym maksimum obserwowany jest w całym zakresie krzywej różnicowej związanej ze stanem d. Analiza wyników zebranych dla różnych związków zawierających metale przejściowe pokazuje, że pojawienie się rezonansowego satelity z nierezonansowym maksimum głównym odpowiada silnemu oddziaływaniu konfiguracji lub silnemu mieszanu się stanów d i stanów ligandów [150]. W związku z tym możemy oczekiwać, że podobne różnice w powyższych parametrach występują również w przypadku warstw otrzymanych w eksperymencie E1 i E2. Stanowi to potwierdzenie przypuszczenia, że struktury elektronowe zbadanych układów znacznie się różnią.

5.1.3 Własności magnetyczne układu MnAs/GaN

Własności magnetyczne osadzonych warstw MnAs/GaN zbadane zostały przez pomiar namagnesowania przy użyciu magnetometru SQUID. Na rysunku 5.13 przedstawiona została zależność momentu magnetycznego w funkcji pola magnetycznego $m(H)$ (a i b), oraz temperatury $m(T)$ (c i d) próbek hodowanych i badanych w eksperymentach E1 (a, c) oraz E2 (b, d). Pomiar wykonywany był w konfiguracji równoległej, tj. pole magnetyczne przyłożono w płaszczyźnie próbki. Oba rodzaje próbek wykazały ferromagnetyczny charakter, o czym dobitnie świadczy zależność $m(H)$ posiadająca nie tylko silnie nieliniowy przebieg w funkcji pola magnetycznego, a także wyraźnie widoczną pętlę histerezy. Skąpość posiadanych wyników $m(H)$ (pomiaru wykonano w niewielkiej liczbie temperatur i tylko w jednej konfiguracji pomiarowej) nie pozwala na wysnucie konkluzyjnych wniosków na temat natury obserwowanego stanu ferromagnetycznego. Więcej informacji można otrzymać z analizy wyników $m(T)$. Pierwszym, dość zaskakującym wynikiem jest bardzo wolny zanik momentu magnetycznego w wysokich temperaturach dla próbki z eksperymentu E1. Nawet w najwyższych możliwych temperaturach osiągalnych w magnetometrze nie udało się obserwować silnych zmian namagnesowania. Wynik ten sugeruje, że T_c dla tej warstwy istotnie przekracza 330 K, czyli temperaturę Curie dla objętościowego MnAs ($T_c = 313 - 340$ K w zależności od fazy MnAs). Natomiast dla próbki badanej w eksperymencie E2 przebieg zależności $m(T)$ wskazuje na wartość T_c wynoszącą około 260 K. Temperatura ta jest z kolei znacznie niższa od typowych wartości T_c dla MnAs. Warto zauważyć, że podobnie jak w omawianych tu przypadkach MnAs/GaN, również w pracy Ono dotyczącej kropek MnAs typu blendy cynkowej obserwowana była niższa temperatura Curie [134]. W eksperymencie E2 $T_c \simeq 260$ K otrzymana została dla kropek MnAs o strukturze elektronowej charakterystycznej dla MnAs typu NiAs. Zbieżność wartości T_c z wynikami Ono et al. może

sugerować, że mamy tu do czynienia z przypadkiem, gdy warstwa z dwuwymiarowej przechodzi w trójwymiarową - wyspą (kropki), wówczas obniża się temperatura Curie układu. Pozostaje jednak niewyjaśnione, dlaczego próbka z eksperymentu E1 posiada temperaturę przejścia znacznie przekraczającą 330 K pomimo równie niskiej wymiarowości. Wkład od ewentualnych związków manganowych uformowanych na interfejsie (które rozważane były w pozycji [151]) może zostać wykluczony, ponieważ w przypadku próbki z eksperymentu E2 ujawniłyby się jeszcze wyraźniej - oddziaływanie atomów Mn z powierzchnią GaN wyraźnie manifestowało się w spektroskopii stanu rdzeniowego Ga 3d.



Rysunek 5.13: Zależność momentu magnetycznego w funkcji pola magnetycznego $m(H)$ (a i b), oraz temperatury $m(T)$ (c i d) próbek badanych w eksperymentach E1 - MnAs(6 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) (a, c) oraz E2 - MnAs(8 ML)/GaN(000 $\bar{1}$) (b, d).

5.1.4 Podsumowanie

Wzrost omówionych warstw MnAs na powierzchni GaN zainicjowany został dwoma metodami: tradycyjną techniką MBE (E1) oraz przez stopniowe otwarcie komórek - najpierw Mn i dopiero po jej zamknięciu As (E2). Dalszy wzrost w obu przypadkach prowadzony był tradycyjną metodą MBE. Przedstawione eksperymenty wykazały, że niezależnie od metody osadzania warstw w obu przypadkach po przekroczeniu grubości warstwy 5 ML w sposób spontaniczny uformowały się kropki MnAs, co potwierdziły zarówno obserwacje RHEED, jak i pomiary morfologii powierzchni metodą AFM. Struktury otrzymane powyższymi metodami mają podobną morfologię, lecz znacznie różną strukturę elektronową. Metoda wykorzystana w eksperymencie E2 prowadzi do struktury elektronowej charakterystycznej dla ferromagnetycznego MnAs typu NiAs. Rozkład gęstości stanów kropek otrzymanych tradycyjną metodą MBE (E1) sugeruje półmetaliczny charakter powstałych struktur. Pomiary magnetyczne w obu przypadkach wskazują na ferromagnetyczny charakter warstw, przy czym układ uzyskany w eksperymencie E1 wykazuje wyższą temperaturę Curie, znacznie przekraczającą 330 K. Temperatura przejścia T_C kropek o strukturze NiAs wynosi około 260 K.

Modyfikacja metody wzrostu warstwy MnAs w początkowej fazie okazuje się być skuteczną metodą zmiany własności elektronowych i magnetycznych układu. Otrzymane wyniki sugerują, że MnAs/GaN może okazać się materiałem umożliwiającym połączenie półmetalicznej struktury elektronowej oraz temperatury Curie wyższej od temperatury pokojowej.

Rozdział 6

Podsumowanie

Celem niniejszej rozprawy było zbadanie wpływu powłoki 3d wybranych metali przejściowych na strukturę elektronową pasma walencyjnego i najbliższej powłoki rdzeniowej Ga 3d układu TM/GaN (powierzchni objętościowego GaN(000 $\bar{1}$)) oraz zidentyfikowanie procesów zachodzących na interfejsie i formujących się tam związków. W ramach pracy wykonano pomiary struktury elektronowej układów TM/GaN (TM = Mn, Ti, Co) oraz MnAs/GaN metodą fotoemisji rezonansowej, podczas stopniowego osadzania warstw oraz po ich wygrzaniu. Metale przejściowe wybrane zostały tak, aby ich otwarta powłoka d miała różną ilość elektronów na powłoce d. Zastosowana technika, wykorzystująca efekt Fano, pozwoliła na wyselekcjonowanie i zbadanie wkładu stanów TM 3d do struktury elektronowej pasma walencyjnego GaN. Zaobserwowano stopniowe zmiany rozkładu gęstości stanów w miarę wzrostu grubości warstwy. Badania fotoemisyjne uzupełnione zostały *ex situ* pomiarami morfologii powierzchni (AFM), składu chemicznego (SIMS), oraz własności magnetycznych (SQUID). Wyniki pomiarowe skonfrontowane zostały z teoretycznymi obliczeniami struktury elektronowej oraz z wynikami doświadczalnymi dostępnymi w literaturze. Analiza zgromadzonych danych doprowadziła do następujących wniosków:

- Wszystkie zbadane metale przejściowe (Mn, Ti, Co) reagują z atomami wchodzącymi w skład kryształu GaN i dają wkład do emisji z pasma walencyjnego, przy czym ich reakcja ulega wzmocnieniu podczas procesu wygrzewania układu TM/GaN. Osadzone atomy wbudowują się do obszaru przypowierzchniowego GaN, a zatem metoda wygrzewania osadzania warstw TM i wygrzewania układu TM/GaN może być zastosowana do przygotowywania próbek azotku galu z metalami przejściowymi do badań podstawowych własności.
- Formowanie się interfejsu przebadanych układów TM/GaN dla różnych metali przebiega w inny sposób:
 - a) W przypadku Mn wygrzewanie prowadzi do zmian jakościowych rozkładu energetycznego stanów Mn 3d w zakresie pasma walencyjnego, co świadczy o zmianach

oddziaływania atomów Mn z obszarem przypowierzchniowym pod wpływem wysokiej temperatury - atomy Mn podstawiają kationy Ga, tworząc wiązania z azotem. Emisja ze stanów Mn 3d w zakresie energii pasma walencyjnego jest charakterystyczna dla znanych rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych. Zbadany został także rozkład energetyczny elektronów dla czystego Mn, GaMn oraz dla kryształu GaMnN uzyskanego metodą MBE. Analiza powyższych danych potwierdziła, że wygrzanie układu Mn/GaN nie zostało zdominowane przez reakcję Mn z atomami Ga, a jednocześnie uzyskany rozkład emisji nie przypomina tego, jaki obserwowany był dla czystego manganu.

b) Po zerwaniu wiązań podczas pierwszego osadzania Ti, kolejne etapy wywołały reakcję i tworzenie się nowych wiązań - głównie atomów Ti i N. Wygrzewanie układu wzmocniło reakcję tytanu z azotem, co doprowadziło do uformowania TiN w obszarze powierzchniowym kryształu. Pomiar SIMS potwierdził wyniki uzyskane metodą fotoemisyjną - w obszarze przypowierzchniowym zaobserwowany został związek TiN.

c) W przeciwieństwie do powyższych warstw, kobalt utworzył wiązania z atomami Ga, a rozkład stanów pasma walencyjnego po wygrzaniu stał się podobny do wyników uzyskanych dla stopu CoGa. Formowanie się CoGa obserwowane było już przy małych ilościach kobaltu osadzonego na powierzchni GaN, ale reakcję mocno wzmocniła wysoka temperatura (500°C). Także te wnioski znalazły potwierdzenie w wynikach SIMS.

Różnice oddziaływania warstw metali przejściowych z powierzchnią kryształu GaN mogą znaleźć wytłumaczenie na gruncie potencjałów termodynamicznych. Ponieważ dla procesu samorzutnego entalpia swobodna (energia Gibbsa) musi maleć do wartości minimalnej, dlatego na podstawie wartości tej funkcji stanu dla poszczególnych związków można określić prawdopodobieństwo zajścia danej reakcji chemicznej. W związku z tym, że energia Gibbsa dla GaN wynosi -28.317 kcal/mol, a dla związku TiN jest znacznie niższa i osiąga wartość -82.909 kcal/mol [152], prawdopodobieństwo uformowania się azotku tytanu jest duże i tak jak miało to miejsce w przypadku badanego układu Ti/GaN - jest ono uzasadnione. Także w przypadku związków manganu z azotem wartości entalpii swobodnej są niższe niż dla GaN - dla przykładowo wybranych związków: Mn_4N (-41.204), Mn_5N_2 (-62.157). Ponieważ związki azotu z kobaltem mają stosunkowo wyższą energię Gibbsa i wyższą od energii GaN - np. Co_3N (-5.036 kcal/mol) - dlatego prawdopodobieństwo samorzutnego uformowania się azotku kobaltu jest małe i w reakcji z powierzchnią GaN powstaje CoGa.

- Osadzanie MnAs na powierzchni GaN pozwoliło uzyskać kropki, które uformowały się samorzutnie dzięki sprzyjającej różnicy stałych sieci ($a_{MnAs} = 3.725 \text{ \AA}$, $a_{GaN} = 3.175 \text{ \AA}$). Kropki MnAs uzyskano dwoma metodami, różniącymi się pierw-

szym etapem osadzania. Charakteryzują się one w obu przypadkach podobną morfologią, ale mają istotnie inną strukturę elektronową. układ o strukturze elektronowej charakterystycznej dla MnAs typu NiAs wykazuje temperaturę Curie $T_C = 270\text{ K}$. W drugim przypadku rozkład emisji kropek sugeruje własności półmetaliczne, a temperatura przejścia T_C jest znacznie wyższa, przekraczająca 330 K.

Wykazane w niniejszej rozprawie różnice oddziaływań i wiązań zbadanych metali przejściowych mogą być ważne przy analizie oraz interpretacji wyników prac, których autorzy donoszą o obserwacji porządku ferromagnetycznego w związkach GaN z metalami przejściowymi (referencje pracy [140]). Pewne aspekty zgromadzonych wyników mogą być również użyteczne przy rozważaniu zastosowań praktycznych GaN z metalami przejściowymi oraz MnAs (na przykład w elektronice spinowej).

Bibliografia

- [1] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, and Y. Iye, Appl. Phys. Lett. **69**, 363 (1996).
- [2] R. Gałazka, Proc. XIV Int. Conf. Phys. Semicond. Inst. Phys. Conf. Ser. **43**, 133 (1979).
- [3] J. Langer and H. Heinrich, Phys. Rev. **55**, 1414 (1985).
- [4] J. Langer, C. Delerue, M. Lannoo, and H. Heinrich, Phys. Rev. B **38**, 7723 (1988).
- [5] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, and L. Chang, Phys. Rev. Lett. **68**, 2664 (1992).
- [6] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, Science **287**, 1019 (2000).
- [7] K. Wang, R. Champion, K. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. Foxon, and B. Gallagher, in *Proc. 27th Int. Conf. on Phys. of Semicon.* (J. Menendez and C. V. de Walle, eds.), (Flagstaff, Az), p. 333, 2005.
- [8] M. Reed, N. El-Masry, H. Stadelmaier, M. Ritums, M. Reed, C. Parker, J. Roberts, and S. Bedair, Appl. Phys. Lett. **79**, 3473 (2001).
- [9] H. Hori, S. Sonoda, T. Sasaki, Y. Yamamoto, S. Shimizu, K. Suga, and K. Kindo, Physica B **324**, 142 (2002).
- [10] R. Giraud, S. Kuroda, S. Marcet, E. Bellet-Amalric, X. Biquard, B. Barbara, D. Fruchart, D. Ferrand, J. Cibert, and H. Mariette, Europhys. Lett. **65** (4), 553 (2004).
- [11] T. Stacewicz, A. Witowski, and J. Ginter,, *Wstęp do optyki i fizyki ciała stałego*. Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, 2002.
- [12] I. Tamm, Physikalische Zeitschrift der Sowietunion **1**, 733 (1932).
- [13] W. Shockley, Phys. Rev. **56**, 307 (1939).

- [14] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, and M. Katayama,, *Surface Science*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2003.
- [15] H. Hertz, Ann. Physik **31**, 421 (1887).
- [16] H. Hertz, Ann. Physik **33**, 983 (1887).
- [17] J. Thomson, Phil. Mag. **44**, 293 (1897).
- [18] J. Thomson, Phil. Mag. **48**, 547 (1899).
- [19] P. Lenard, Ann. Physik **8**, 147 (1902).
- [20] A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905).
- [21] P. Lenard,, *The Nobel Foundation, Nobel Lectures, Physics 1901-1921, Physics 1905*. Elsevier Pub. Comp. Amsterdam, London, New York, 1967.
- [22] A. Einstein,, *The Nobel Foundation, Nobel Lectures 1901-1921, Physics 1921*. Elsevier Pub. Comp. Amsterdam, London, New York, 1967.
- [23] H. Robinson and W. Rawlinson, Phil. Mag. **28**, 277 (1914).
- [24] E. Rutherford, H. Robinson, and W. Rawlinson, Phil. Mag. **28**, 281 (1914).
- [25] G. Margaritondo, Physics Today **41**, 66 (1988).
- [26] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S. Karlsson, I. Lindgren, and B. Lingberg,, *ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Almqvist and Wiksells, Uppsala, 1967.
- [27] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. Heden, K. Hamrin, N. Gelius, T. Bergmark, L. Werme, R. Manne, and Y. Baer,, *ESCA Applied to Free-Molecules*. North-Holland, Amsterdam, 1969.
- [28] K. Siegbahn,, *The Nobel Foundation, Les Prix Nobel 1981, Physics 1981*. Almquist and Wiksell Intern., Stockholm, 1982.
- [29] K. Siegbahn, C. Nordling, and E. Sokolowski, in *Proc. Rehovoth Conf. Nucl. Str.*, (Amsterdam), North-Holland, 1957.
- [30] C. Guillot, Y. Ballu, J. Paigné, J. Lecante, K. Jain, P. Thiry, R. Pinchaux, Y. Petroff, and L. Falicov, Phys. Rev. Lett. **39**, 1632 (1977).
- [31] <http://www.lightsources.org/imagebank,.>

- [32] S. Hüffner,, *Photoelectron Spectroscopy. Principles and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003.
- [33] W. Mönch,, *Semiconductor surfaces and interfaces*. Berlin: Springer, 1995.
- [34] G. Margaritondo,, *Introduction to Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, New York, 1988.
- [35] G. Margaritondo, J. Synch. Rad. **2**, 148 (1995).
- [36] J. Gronkowski, Postępy Fizyki **37**, 513 (1986).
- [37] G. Margaritondo, J. Alloys Comp. **328**, 35 (2001).
- [38] C. Berglund and W. Spicer, Phys. Rev. **130A**, 1030 (1964).
- [39] M. Cardona and L. Ley,, *Photoemission in Solids I*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1978.
- [40] E. Kane, Phys. Rev. **175**, 1039 (1968).
- [41] J. Ballantyne, Phys. Rev. B **6**, 1436 (1972).
- [42] L. Ley and M. Cardona,, *Photoemission in Solids II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1979.
- [43] U. Fano, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961).
- [44] L. Ley, M. Taniguchi, J. Ghijsen, R. Johnson, and A. Fujimori, Phys. Rev. B **35**, 2839 (1987).
- [45] M. Taniguchi, A. Fujimori, M. Fujisawa, T. Mori, and Y. O. I. Souma, Solid State Commun. **62**, 431 (1987).
- [46] R. Weidemann, H.-E. Gumlich, M. Kupsch, H.-U. Middelmann, and U. Becker, Phys. Rev. B **45**, 1172 (1992).
- [47] R. Johnson and J. Reichardt, Nucl. Instr. Methods **208**, 719 (1983).
- [48] J. Reichardt,, *Dissertation*. Uni. Hamburg, 1984.
- [49] U. Karlsson, J. Andersen, K. Hansen, and R. Nyholm, Nucl. Instr. Methods in Physics Research A **282**, 553 (1989).
- [50] H. Lüth,, *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1995.

- [51] A. Szaynok and S. Kuźmiński,, *Podstawy fizyki powierzchni półprzewodników*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [52] H. Farnsworth, R. Schlier, T. George, and R. Burger, J. Appl. Phys. **26**, 252 (1955).
- [53] H. Farnsworth, R. Schlier, T. George, and R. Burger, J. Appl. Phys. **29**, 1150 (1958).
- [54] B. Kowalski, I. Kowalik, R. Iwanowski, J. Sadowski, J. Kanski, B. Orlowski, J. Ghijsen, F. Mirabella, E. Lusakowska, P. Perlin, S. Porowski, I. Grzegory, and M. Leszczynski, Thin Solid Films **476**, 396 (2005).
- [55] R. Hunt, L. Vanzetti, T. Castro, K. Chen, L. Sorba, P. Cohen, W. Gladfelter, J. V. Hove, J. Kuznia, M. A. Khan, and A. Franciosi, Surf. Sci. **185**, 415 (1993).
- [56] S. Ding, S. Barman, K. Horn, and V. Alperovich, in *Proc. 23rd Intern. Conf. Phys. Semicond.*, vol. 1, (Flagstaff, Arizona, USA), p. 525, 1996.
- [57] S. Dhesi, C. Stagarescu, K. Smith, D. Doppalapudi, R. Singh, and T. Moustakas, Phys. Rev. B **56**, 10271 (1997).
- [58] R. Beatch, E. Piquette, and T. McGill, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. **4S1**, G6.26. (1999).
- [59] B. Kowalski, R. Iwanowski, J. Sadowski, I. Kowalik, J. Kanski, I. Grzegory, and S. Porowski, Surface Science **548**, 220 (2004).
- [60] D. Shirley, Phys. Rev. B **12**, 4709 (1972).
- [61] S. Porowski, J. Cryst. Growth **166**, 583 (1996).
- [62] I. Grzegory, Acta Physica Polonica A **98**, 183 (2000).
- [63] M. Leszczynski, I. Grzegory, H. Teisseyre, T. Suski, M. Boćkowski, J. Jun, J. Baranowski, S. Porowski, and J. Domagała, J. Cryst. Growth **169**, 235 (1996).
- [64] Z. Lilienthal-Weber, S. Ruvimov, C. Kisielowski, Y. Chen, W. Swider, J. Washborn, N. Newman, A. Gassmann, X. Liu, L. Schloss, E. Weber, I. Grzegory, M. Boćkowski, J. Jun, T. Suski, K. Pakuła, J. Baranowski, S. Porowski, H. Amano, and I. Akasaki, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **395**, 351 (1996).
- [65] J. Weyher, P. Brown, J. Rouviere, T. Wosiński, A. Zauner, and I. Grzegory, J. Cryst. Growth **210**, 151 (2000).

- [66] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, Z. Romanowski, M. Wroblewski, and S. Porowski, *J. Cryst. Growth* **246**, 177 (2002).
- [67] S. Porowski, I. Grzegory, D. Kolesnikov, W. Lojkowski, V. Jager, W. Jager, V. Bogdanov, T. Suski, and S. Krukowski, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 11097 (2002).
- [68] A. Smith, R. Feenstra, D. Greve, J. Neugebauer, and J. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3934 (1997).
- [69] T. Sttasser, C. Solterbeck, F. Starrost, and W. Schattke, *Phys. Rev. B* **60**, 11577 (1999).
- [70] A. Smith, R. Feenstra, D. Greve, M.-S. Shin, M. Skowronski, J. Neugebauer, and J. Northrup, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2114 (1998).
- [71] V. Bermudez, D. Koleske, and A. Wickenden, *Appl. Surf. Sci.* **126**, 69 (1998).
- [72] M. Kim, S.-N. Lee, C. Huh, S. Park, J. Han, J. Seo, and S.-J. Park, *Phys. Rev. B* **61**, 10966 (2000).
- [73] V. Bermudez, *J. Appl. Phys.* **86**, 1170 (1999).
- [74] F. Wang, P. Krüger, and J. Pollman, *Phys. Rev. B* **64**, 035305 (2001).
- [75] M. Reed, M. Ritums, H. Stadelmaier, M. Reed, C. Parker, S. Bedair, and N. El-Masry, *Mater. Lett.* **51**, 500 (2001).
- [76] S. Sonoda, H. Hori, Y. Yamamoto, T. Sasaki, M. Sato, S. Shimizu, K. Suga, and K. Kindo, *IEEE Trans. Magn.* **38**, 2859 (2002).
- [77] S. Sonoda, S. Shimizu, T. Sasaki, Y. Yamamoto, and H. Hori, *J. Cryst. Growth* **237-239**, 1358 (2002).
- [78] G. Thaler, M. Overberg, B. Gila, R. Frazier, C. Abernathy, S. Pearton, J. Lee, S. Lee, Y. Park, Z. Khim, J. Kim, and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3964 (2002).
- [79] R. Hunt, L. Vanzetti, T. Castro, K. Chen, L. Sorba, P. Cohen, W. Gladfelter, J. V. Hove, J. Kuznia, M. A. Khan, and A. Franciosi, *Physica B* **185**, 415 (1993).
- [80] B. Kowalski, B. Orlowski, E. Janik, and R. Johnson, *J. Alloys and Compounds* **328**, 149 (2001).
- [81] H. Sato, T. Mihara, A. Furuta, M. Tamura, K. Mimura, N. Hoppo, M. Taniguchi, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **56**, 7222 (1997).

- [82] A. Fujimori, N. Kimizuka, T. Akahane, T. Chiba, S. Kimura, F. Minami, K. Siratori, M. Taniguchi, S. Ogawa, and S. Suga, Phys. Rev. B **42**, 7580 (1990).
- [83] J. Elp, R. Potze, H. Eskes, R. Berger, and G. Sawatzky, Phys. Rev. B **44**, 1530 (1991).
- [84] Y. Ueda, H. Sato, M. Taniguchi, N. Happo, T. Mihara, H. Namatame, T. Mizokawa, and A. Fujimori, J. Phys.:Condens. Matter **6**, 8607 (1994).
- [85] A. Fujimori, in *Diluted Magnetic Semiconductors* (M. Jain, ed.), (Singapore), p. 117, World Scientific, 1991.
- [86] S.-H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B **35**, 2340 (1987).
- [87] W. Kołos,, *Chemia kwantowa*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1978.
- [88] O. Gunnarsson, O. Andersen, O. Jepsen, and J. Zaanen, Phys. Rev. B **39**, 1708 (1989).
- [89] J. Okabayashi, A. Kimura, T. Mizokawa, A. Fujimori, T. Hayashi, and M. Tanaka, Phys. Rev. B **59**, R2486 (1999).
- [90] A. Fujimori, in *Proceedings of the Tenth Taniguchi International Symposium*, (Kashikojima, Japan), p. 136, 1988.
- [91] J. Kim, H. Makino, P. Chen, T. Hanada, T. Yao, K. Kobayashi, M. Yabashi, Y. Takata, T. Tokushima, D. Miwa, K. Tamasaku, T. Ishikawa, S. Shin, and T. Yamamoto, Materials Science in Semiconductor Processing **6**, 503 (2003).
- [92] J. Hwang, Y. Ishida, M. Kobayashi, H. Hirata, K. Takubo, T. Mizokawa, A. Fujimori, J. Okamoto, K. Mamiya, Y. Saito, Y. Muramatsu, H. Ott, A. Tanaka, T. Kondo, and H. Munekata, Phys. Rev. B **72**, 085216 (2005).
- [93] T. Mizokawa, A. Fujimori, J. Okabayashi, and O. Rader, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena **136**, 21 (2004).
- [94] J. Okabayashi, M. Mizuguchi, K. Ono, M. Oshima, A. Fujimori, H. Kuramochi, and H. Akinaga, Phys. Rev. B **70**, 233305 (2004).
- [95] J. Hwang, Y. Ishida, H. Ott, H. Yagi, T. Mizokawa, A. Fujimori, H. Owa, T. Kondo, and H. Munekata, Photon Factory Activity Raport 2002, part B 112 (2003).
- [96] L. Davis and L. Feldkamp, Phys. Rev. A **17**, 2012 (1978).
- [97] M. Taniguchi, K. Soda, I. Souma, and Y. Oka, Phys. Rev. B **46**, 15789 (1992).

- [98] M. Taniguchi, L. Ley, R. Johnson, J. Ghijsen, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **33**, 1206 (1986).
- [99] A. Wolos, M. Palczewska, M. Zajac, J. Gosk, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Bockowski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Phys. Rev. B* **69**, 115210 (2004).
- [100] B. Sanyal, O. Bengone, and S. Mirbut, *Phys. Rev. B* **68**, 205210 (2003).
- [101] S. N. Mohammad, *J. Appl. Phys.* **95**, 4856 (2004).
- [102] J. Kim, H. Jang, and J.-L. Lee, *J. Appl. Phys.* **91**, 9214 (2002).
- [103] A. Baca, F. Ren, J. Zolper, R. Briggs, and S. Pearton, *Thin Solid Films* **308-309**, 599 (1997).
- [104] B. Luther, S. Mohny, and T. Jackson, *Semicond. Sci. Technol.* **13**, 1322 (1998).
- [105] Y. Fukuda, F. Honda, and J. Rabalais, *Surface Science* **91**, 165 (1980).
- [106] E. Bertel, R. Stockbauer, and T. Madey, *Phys. Rev. B* **27**, 1939 (1983).
- [107] T. Kaurila and J. Väyrynen, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **82**, 165 (1996).
- [108] R. Bringans and H. Höchst, *Phys. Rev. B* **30**, 5416 (1984).
- [109] G. Fuentes, P. Prieto, C. Morant, C. Quirós, R. Núñez, L. Soriano, E. Elizalde, and J. Sanz, *Phys. Rev. B* **63**, 075403 (2001).
- [110] B. Kowalski, L. Plucinski, K. Kopalko, R. Iwanowski, B. Orlowski, R. Johnson, I. Grzegory, and S. Porowski, *Surface Science* **482-485**, 740 (2001).
- [111] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, and K. Schwarz, *J. Phys. C* **9**, 579 (1976).
- [112] D. Eastman, F. Himpsel, and J. Knapp, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 95 (1980).
- [113] R. Mamy, *Applied Surface Science* **158**, 353 (2000).
- [114] L.-S. Hsu, *J. Phys. Chem Solids* **59**, 651 (1998).
- [115] F. Xu, J. Joyce, M. Ruckman, H.-W. Chen, F. Boscherini, D. Hill, S. Chambers, and J. Weaver, *Phys. Rev. B* **35**, 2375 (1987).
- [116] N. Stefanou, R. Zeller, and P. Dederichs, *Phys. Rev. B* **35**, 2705 (1987).

- [117] Z.-X. Shen, J. Allen, P. Lindberg, D. Dessau, B. Wells, A. Borg, W. Ellis, J. Kang, S.-J. Oh, I. Lindau, and W. Spicer, Phys. Rev. B **42**, 1817 (1990).
- [118] S. Raaen and V. Murgai, Phys. Rev. B **36**, 887 (1987).
- [119] R. Blois and D. Rodbell, Phys. Rev. **130**, 1347 (1963).
- [120] B. Wills and H. Rooksby, Proc. Phys. Soc. London, Sect. B **67**, 290 (1954).
- [121] J. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*. Interscience, New York, 1963.
- [122] W. Albers and C. Haas, Phys. Lett. **8**, 300 (1964).
- [123] K. Bärner, Phys. Stat. Solidi B **84**, 385 (1977).
- [124] L. Sandratskii, R. Egorov, and A. Berdyshev, Phys. Stat. Solidi B **103**, 511 (1981).
- [125] R. Podloucky, J. Magn. Magn. Mat. **43**, 204 (1984).
- [126] R. Podloucky, Solid State Commun. **50**, 763 (1984).
- [127] R. Coehoorn and R. de Groot, J. Phys. F: Met. Phys. **15**, 2135 (1985).
- [128] K. Motizuki, J. Magn. Magn. Mat. **70**, 1 (1987).
- [129] M. Shirai and Y. Tokioka, J. Electron Spectr. Rel. Phenom. **88-91**, 357 (1998).
- [130] P. Ravindran, A. Delin, P. James, B. Johansson, J. Wills, R. Ahuja, and O. Eriksson, Phys. Rev. B **59**, 15680 (1999).
- [131] J. Sadowski, J. Domagała, J. Bąk-Misiuk, S. Kolesnik, M. Sawicki, K. Świątek, J. Kanski, L. Ilver, and V. Stöm, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1697 (2000).
- [132] H. Asklund, L. Ilver, J. Kanski, S. Mankeforst, U. Södervall, and J. Sadowski, Phys. Rev. B **63**, 195314 (2001).
- [133] I. Kowalik, B. Kowalski, B. Orlowski, E. Lusakowska, R. Iwanowski, S. Mickevicius, R. Johnson, I. Grzegory, and S. Porowski, Surf. Sci. **566-568**, 457 (2004).
- [134] K. Ono, J. Okabayashi, M. Mizuguchi, M. Oshima, A. Fujimori, and H. Akinaga, J. Appl. Phys. **91**, 8088 (2002).
- [135] K. Shimada, O. Rader, A. Fujimori, A. Kimura, K. Ono, N. Kamakura, A. Kakizaki, M. Tanaka, and M. Shirai, J. Electron Spectr. Rel. Phenom. **88-91**, 207 (98).
- [136] K. Shimada, O. Rader, A. Fujimori, A. Kimura, K. Ono, N. Kamakura, A. Kakizaki, M. Tanaka, and M. Shirai, J. Electron Spectr. Rel. Phenom. **101**, 383 (1999).

- [137] J. Sadowski, M. Adell, J. Kanski, L. Ilver, E. Janik, E. Lusakowska, J. Domagala, S. Kret, P. Dluzewski, and R. Brucas, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005).
- [138] Y.-J. Zhao, W. Geng, A. Freeman, and B. Delley, *Phys. Rev. B* **65**, 113202 (2002).
- [139] M. Moreno, A. Trampert, B. Jenichen, L. Däweritz, and K. Ploog, *J. Appl. Phys.* **92**, 4672 (2002).
- [140] T. Dietl, in *Proc. 27th Int. Conf. Phys. of Semicon.*, (Flagstaff, Arizona, USA), p. 56, 2004.
- [141] M. Kim and A. Freeman, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4983 (2004).
- [142] H.-M. Hong, Y.-J. Kang, J. Kang, E.-C. Lee, Y.-H. Kim, and K. Chang, *Phys. Rev. B* **72**, 144408 (2005).
- [143] J.-C. Zheng and J. Davenport, *Phys. Rev. B* **69**, 144415 (2004).
- [144] A. Debernardi, M. Peressi, and A. Baldereschi, *Comput. Mater. Sci.* **27**, 175 (2003).
- [145] A. Debernardi, M. Peressi, and A. Baldereschi, *Mater. Sci. Eng. C* **23**, 1059 (2003).
- [146] M. Prietsch, C. Laubschat, M. Domke, and G. Kaindl, *Phys. Rev. B* **38**, 10655 (1988).
- [147] A. Chaika, V. Grazhulis, A. Ionov, S. Molodtsov, and C. Laubschat, *Appl. Surf. Sci.* **143**, 277 (1999).
- [148] J. Barth, G. Kalkoffen, and C. Kunz, *Phys. Lett.* **74A**, 360 (1979).
- [149] A. Kakizaki, K. Sugeno, T. Ishii, H. Sugawara, I. Nagakura, and S. Shin, *Phys. Rev. B* **28**, 1026 (1983).
- [150] L. Davis, *J. Appl. Phys.* **59**, R25 (1986).
- [151] B. Kowalski, I. Kowalik, R. Iwanowski, E. Lusakowska, M. Sawicki, J. Sadowski, I. Grzegory, and S. Porowski, *Acta Phys. Pol.* **105**, 645 (2004).
- [152] I. Barin, O. Knacke, and . Kubaschewski,, *Thermochemical properties of inorganic substances*. Springer-Verlag, 1977.