

## STRUKTURA LOKALNA WOKÓŁ ATOMÓW Mn IMPLANTOWANYCH W KRZEMIE

A. Wolska<sup>1</sup>, K. Lawniczak-Jablonska<sup>1</sup>, M. Klepka<sup>1</sup>, M.S. Walczak<sup>1</sup> i A. Misiuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Fizyki, PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska*

<sup>2</sup>*Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 46, 02-668 Warszawa, Polska*

**Streszczenie:** Wykorzystując technikę absorpcji rentgenowskiej wyznaczono najbliższe otoczenie Mn w dwóch różnych próbkach krzemu implantowanego manganem, wykazujących własności ferromagnetyczne. Stwierdzono, że Mn nie podstawia się w pozycje Si w matrycy krzemowej, natomiast tworzy wydzielenia gdzie ilość najbliższych sąsiadów krzemowych wynosi ok. 6 atomów. W przypadku implantacji na grzane podłoże (610 K), w pierwszej strefie koordynacyjnej zlokalizowano także obecność, co najmniej jednego atomu Mn.

### Local structure around Mn atoms implanted in silicon.

**Abstract:** Using the X-ray absorption spectroscopy the local structure around Mn implanted into silicon wafer was examined in two different samples exhibiting magnetic properties. There was found that Mn is not substituted into Si position in Si matrix but forms inclusions with coordination of Si around 6. In the case of implantation on heated substrate (610 K) in the first coordination sphere at least one Mn atom was also found.

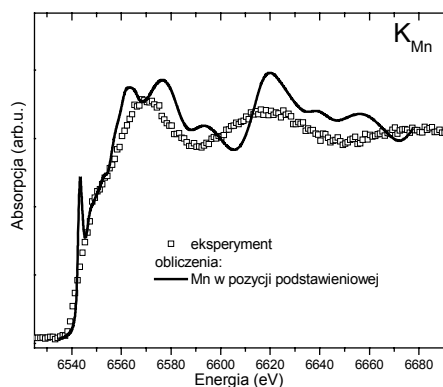
Materiały, które mogą być wykorzystane w spintronice wzbudzają duże zainteresowanie. Szczególną uwagę poświęca się cienkim warstwom i materiałom objętościowym domieszkowanym manganem. W ich gronie znajduje się również mangan implantowany w krzemie. Jak zostało pokazane przez Bolduca i in. [1] materiał ten może być ferromagnetyczny z temperaturą Curie wyższą niż 400 K. Pomimo tego, nie istnieje zbyt wiele raportów poświęconych jego strukturze i właściwościom.

W artykule tym zostały pokazane wyniki analizy absorpcyjnych widm rentgenowskich XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) i EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dla dwóch przykładowych próbek wytworzonych w różny sposób. W obu przypadkach płytka krzemowa była implantowana jonami manganu o energii 160 keV i dawce  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Do przygotowania pierwszej z nich (Fz-Mn) wykorzystano metodę "floating zone", zaś temperatura podłoża w czasie implantacji utrzymywana była na poziomie 610 K. Dla wyhodowania drugiej próbki (Cz-Mn) wykorzystano metodę Czochralskiego, a temperatura podłoża w czasie implantacji wynosiła 340 K (zob. [2,3]).

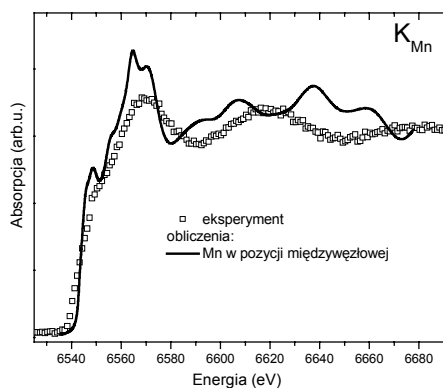
Pomiary absorpcji promieniowania synchrotronowego zostały przeprowadzone w Hasylabie (Hamburg, Niemcy) na stacji A1. Wykonano pomiary XANES i EXAFS na krawędzi K manganu w temperaturze ciekłego azotu, przy użyciu detektora fluorescencyjnego.

Przy opracowywaniu danych z pomiarów XANES wykorzystano program FEFF 8.2 [4] liczący teoretyczne krzywe absorpcji dla zadanego klastru atomów. We wszystkich obliczeniach używano klastrów o promieniu 10 Å.

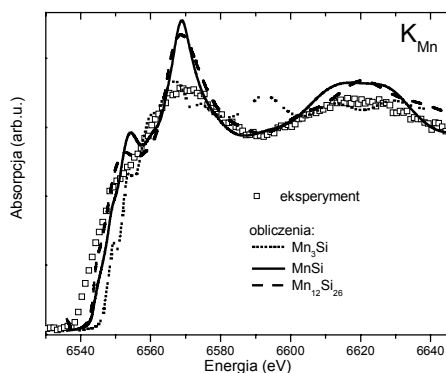
Widma XANES dla obu próbek są bardzo podobne, co sugeruje taki sam typ wiązania i zblizoną koordynację. W celu sprawdzenia możliwych lokalizacji atomów manganu w krzemie wykonano obliczenia teoretycznych widm przy pomocy programu FEFF 8.2. Rozważono kilka różnych modeli, np. atom Mn ulokowany w sieci krystalicznej krzemu w pozycji węzłowej i międzywęzłowej oraz zestaw związków Mn-Si. Wyniki obliczeń pozwoliły na wstępną weryfikację proponowanych modeli. Rysunek 1 przedstawia porównanie krzywej eksperymentalnej (dla przejrzystości wykresu pokazano widmo tylko dla jednej próbki) z obliczeniami dla atomu manganu umieszczonego w pozycji podstawieniowej w idealnej matrycy krzemowej. Różnica pomiędzy widmami jest znacząca, czyli model ten nie odpowiada rzeczywistości. Kolejnym rozważanym modelem był mangan umieszczony w pozycji międzywęzłowej. Porównanie tego modelu z doświadczeniem pokazano na Rys. 2. Jak widać, model ten także nie jest właściwy. Kolejnym krokiem było więc obliczenie widm dla znanych związków Mn-Si. Wyniki obliczeń dla  $\text{Mn}_3\text{Si}$ ,  $\text{MnSi}$  i  $\text{Mn}_{12}\text{Si}_{26}$  przedstawione zostały na Rys. 3. Można stwierdzić, że związki z dużą zawartością manganu nie tworzą się w badanych próbkach. Natomiast w przypadku  $\text{MnSi}$  i  $\text{Mn}_{12}\text{Si}_{26}$  kształty uzyskanych widm teoretycznych są dosyć zblizone do krzywej eksperymentalnej. Można z tego wnioskować, że atomy manganu umieszczone w matrycy krzemowej zniszczonej przez implantację zaczęły formować klastery o strukturze związków Mn-Si z zawartością atomów manganu niższą niż zawartość krzemu.



**Rys. 1.** Porównanie widma eksperymentalnego z obliczonym dla modelu, gdzie atom manganu znajduje się w pozycji podstawieniowej w matrycy krzemowej.



**Rys. 2.** Porównanie widma eksperymentalnego z obliczonym dla modelu, gdzie atom manganu znajduje się w pozycji międzywęzłowej w matrycy krzemowej.



**Rys. 3.** Porównanie widma eksperymentalnego z obliczonymi dla przykładowych związków Mn-Si.

Dane EXAFS były analizowane przy pomocy programu Artemis należącego do pakietu IFEFFIT. [5] W obu przypadkach analiza była wykonywana w ten sam sposób. Rozważono tylko pierwszą strefę koordynacyjną. Parametr  $S_0^2$  został ustalony na 0.9 w celu zniesienia korelacji z parametrem  $N$ , określającym liczbę najbliższych sąsiadów. Wprowadziło to do tej wartości dodatkowy błąd rzędu 10%.

W analizie wykorzystano teoretyczne ścieżki rozpraszania na Si oraz Mn. Dodanie ścieżki rozpraszania dla tlenu prowadziło do niefizycznych wyników co pozwoliło wykluczyć domieszki tlenowe w najbliższym otoczeniu.

Obie próbki wykazują brak dalekiego uporządkowania, ponieważ w widmach eksperymentalnych widoczna jest tylko pierwsza strefa koordynacyjna. Co więcej, strefy te różnią się dla dwóch analizowanych próbek dlatego modele użyte do dopasowania były nieco inne dla obu przypadków. Dla próbki Fz-Mn trzeba było skorzystać z 3 ścieżek rozpraszania wziętych z modelowego związku MnSi, zaś dla Cz-Mn wystarczyła jedna ścieżka rozpraszania na krzemie.

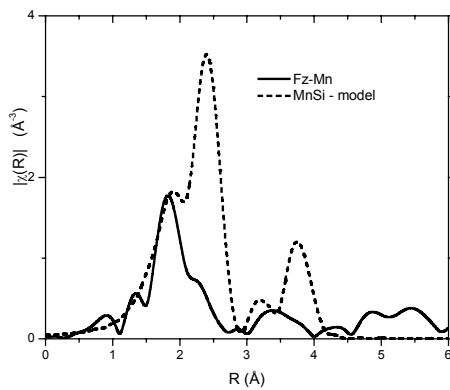
Na Rysunku 4 przedstawione jest porównanie widma EXAFS w przestrzeni  $R$  dla próbki Fz-Mn z symulacją widma dla MnSi. Duże maksima pojawiające się dla  $R \sim 2.4$  Å oraz  $R \sim 3.8$  Å są efektem obecności dużej liczby atomów manganu w kolejnych podstrefach. Na Rysunku 5 pokazane jest teoretyczne widmo dla MnSi ze znacznie zredukowaną liczbą atomów manganu. Model ten został użyty jako punkt startowy do dalszej analizy. Ostatecznie, dwie ścieżki rozpraszania na krzemie i jedna na manganie niezbędne były do uzyskania dobrego dopasowania pokazanego na Rys. 6. Wyniki dopasowania uwzględniające atomy Si i Mn były następujące:  $\sim 4.7$  atomów Si w odległości  $\sim 2.45$  Å,  $\sim 1.9$  Si w odległości  $\sim 2.59$  Å oraz  $\sim 1.5$  Mn w odległości  $\sim 2.71$  Å. Potwierdza to wniosek, że lokalna struktura wokół atomów Mn jest bliższa strukturze związku manganu z krzemem niż krystalicznego krzemu.

Rysunek 7 przedstawia porównanie widma EXAFS w przestrzeni  $R$  dla próbki Cz-Mn z symulacją widma dla Mn w krzemie. Jak widać, gdyby mangan znajdował się w matrycy krzemowej w pozycji podstawieniowej, druga i trzecia strefa byłyby doskonale widoczne. Z modelu tego została wzięta jedna ścieżka rozpraszania na krzemie. Wynik dopasowania pokazany jest na Rys. 8. W tym przypadku liczba atomów Si wynosiła  $\sim 6.2$  w odległości  $\sim 2.42$  Å. Niewykluczone, że struktura widoczna tuż za pierwszą strefą i nieco na nią zachodząca jest wynikiem obecności atomów manganu, jednak uwzględnienie jej w dopasowaniu wymagałoby użycia zbyt dużej liczby parametrów.

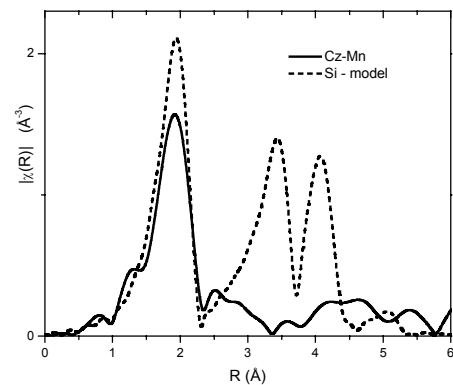
Podsumowując, analiza widm XANES i EXAFS próbek krzemu implantowanego jonami manganu wykazała, że atomy manganu nie lokują się w matrycy krzemowej, natomiast

tworzą wydzielenia. Liczba atomów krzemu znaleziona w najbliższym otoczeniu Mn jest większa niż sześć.

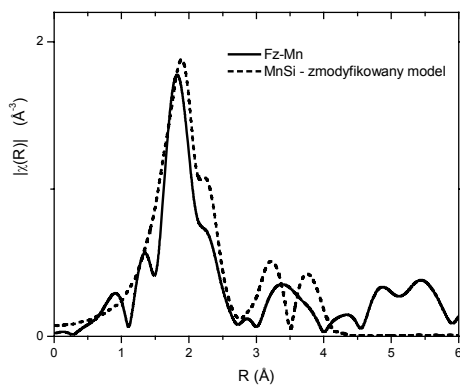
W przypadku próbki implantowanej na grzane podłoże krzemowe zidentyfikowano dodatkowo obecność więcej niż jednego atomu Mn w najbliższej strefie koordynacyjnej Mn. Próbka ta ma większy moment magnetyczny i wykazuje własności ferromagnetyczne w temperaturach bliskich pokojowej.



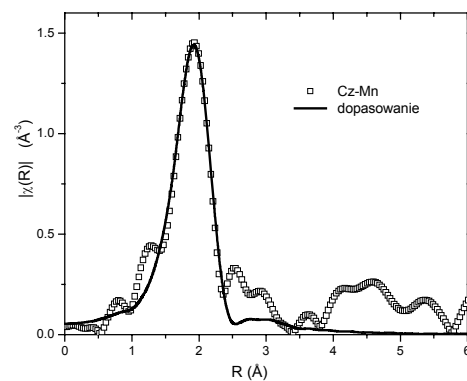
Rys. 4. Porównanie widma EXAFS próbki Fz-Mn w przestrzeni  $R$  z symulacją dla MnSi.



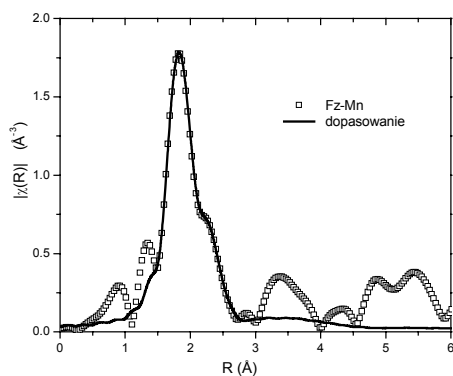
Rys. 7. Porównanie widma EXAFS próbki Cz-Mn w przestrzeni  $R$  z symulacją dla krystalicznego Si



Rys. 5. Porównanie widma EXAFS próbki Fz-Mn w przestrzeni  $R$  z symulacją dla MnSi ze zredukowaną ilością atomów manganu.



Rys. 8. Dopasowanie widma EXAFS dla próbki Cz-Mn.



Rys. 6. Dopasowanie widma EXAFS dla próbki Fz-Mn.

#### Literatura:

- [1] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella, "Above room temperature ferromagnetism in Mn-ion implanted Si", *Phys. Rev. B* **71** (2005) 033302.
- [2] A. Misiuk, B. Surma, J. Bak-Misiuk, A. Barcz, W. Jung, W. Osinniy, A. Shalimov, "Effect of pressure annealing on structure of Si:Mn", *Mater. Sci. Semicond. Process.* **9** (2006) 270-274.
- [3] A. Misiuk, J. Bak-Misiuk, B. Surma, W. Osinniy, M. Szot, T. Story, J. Jagielski, "Structure and magnetic properties of Si:Mn annealed under enhanced hydrostatic pressure", *J. Alloys Compds* **423** (2006) 201-204.
- [4] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, S.D. Conradson, "Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure", *Phys. Rev. B* **58** (1998) 7565-7576.
- [5] B. Ravel, M. Newville, "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAEST-US: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", *J. Synchrotr. Radiat.* **12** (2005) 537-541.