

BADANIE POIMPLANTACYJNEJ STRUKTURY Si:Mn METODAMI DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ Z WYKORZYSTANIEM PROMIENIOWANIA KONWENCJONALNEGO I SYNCHROTRONOWEGO

J. Bąk-Misiuk¹, E. Dynowska¹, P. Romanowski¹, A. Shalimov¹,
A. Misiuk², J. Trela¹ i W. Szuskiewicz¹

¹Instytut Fizyki PAN, 02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46

²Instytut Technologii Elektronowej, 02-668 Warszawa, Al. Lotników 32/46

Streszczenie: Prezentowana praca przedstawia wyniki badań wpływu wygrzewania w ciśnieniu atmosferycznym i pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym na strukturę defektową i krystaliczną krzemu implantowanego manganem w różnych temperaturach. Badania struktury defektowej próbek prowadzono metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej analizując rozpraszanie dyfuzyjne wokół węzłów sieci odwrotnej. Określono typ generowanych defektów i ich rozkład w sieci krystalicznej. Analizę fazową zagrzebanej, przypowierzchniowej warstwy implantowanej wykonano metodą dyfrakcji w geometrii poślizgowej z wykorzystaniem monochromatycznej wiązki promieniowania synchrotronowego. W wyniku poimplantacyjnego wygrzewania próbek zaobserwowano rekrystalizację Si w warstwie zaimplantowanej oraz wydzielenia fazy Mn_4Si_7 . Stwierdzono, że zmiany struktury defektowej i krystalicznej zachodzące podczas wygrzewania zależą nie tylko od warunków wygrzewania, ale także od temperatury krzemu podczas procesu implantacji.

Investigation of implanted Si:Mn structure by x-ray diffraction methods using conventional and synchrotron radiation.

Abstract: We report here the results of crystal and defect structures studies of silicon implanted at different temperatures with Mn ions and next annealed under ambient and high pressures. The defect structure was determined by analysis of the diffused scattering around the reciprocal lattice point. The high resolution x-ray diffraction techniques based on the conventional source of radiation were used for this purpose. The type of defects and their distribution in crystal lattice was determined. The crystal structure and possible precipitations of a $Si_{1-x}Mn_x$ phases in buried post-implanted layer were studied by use the method of synchrotron radiation diffraction in grazing incidence geometry. It was confirmed that an annealing of the samples after implantation process causes a crystallization of silicon inside buried post-implanted layer, as well as formation of Mn_4Si_7 phase precipitations. The obtained results showed that the changes of crystal and defect structures depend on both the annealing conditions and the temperature of silicon during implantation process.

1. Wstęp

Ferromagnetyczne materiały półprzewodnikowe, ze względu na ich potencjalne zastosowanie w spintronice, od kilkunastu lat są przedmiotem intensywnych badań w wielu ośrodkach naukowych. Przełomowym momentem było odkrycie ferromagnetyzmu wywołanego nośnikami w $InMnAs$ i $GaMnAs$ [1-3]. W przypadku tych materiałów dwuwartościowe jony Mn^{2+} wprowadzają zlokalizowane spiny i stanowią centra akceptorowe będące źródłem dziur. Z kolei w innej technologicznie ważnej grupie półprzewodników, związkach II-VI zawierających jony magnetyczne, gęstości spinów można zmieniać niezależnie, podobnie jak w materiałach IV-VI, w których sterowany przez dziury ferromagnetyzm został wykryty w IF PAN w latach osiemdziesiątych [4]. Wśród interesujących wyników warto wymienić obserwacje uporządkowania ferromagnetycznego powyżej 300 K w $CdMnGeP_2$ [5] oraz TiO_2 [6]. Ostatnio obserwuje się rosnące zainteresowanie badaniami materiałów IV grupy układu okresowego [7-11]. Dotyczy to szczególnie badań cienkich warstw Mn_xGe_{1-x} , Ce_xSi_{1-x} oraz Mn_xSi_{1-x} . Temperatury Curie T_c tego

rodzaju związków osiągają, odpowiednio, wartości 116 K, 40 K i 70 K.

Szczególnie perspektywiczną metodą otrzymywania półprzewodników ferromagnetycznych jest implantacja jonami manganu. Dla GaN i GaP implantowanego Mn osiągnięto temperatury Curie odpowiednio $T_c = 270$ K dla $GaN:Mn$ i $T_c = 250$ K dla $GaP:Mn$ [12]. Dotychczas jednak podstawowym półprzewodnikiem ferromagnetycznym pozostają cienkie warstwy $GaMnAs$ hodowane na podłożu $GaAs$. Temperatura Curie tych związków zależy od koncentracji Mn oraz akceptorów i osiąga wartości $T_c \approx 160-170$ K [13]. Należy podkreślić, iż prace teoretyczne przewidują, że w półprzewodnikach III-V, II-VI, a także w półprzewodnikach grupy IV, T_c może przekraczać 300 K [14,15]. Niezwykle interesującą rodzinę stanowią ostatnio wykryte materiały, które nie zawierają pierwiastków magnetycznych, ale wykazują spontaniczne namagnesowanie (poniżej temperatury 300 K) - należy do nich $(Ca,La)Be$ oraz spolimeryzowany C_{60} [16].

W ostatnich latach wykryto również ferromagnetyczne własności krzemu implantowanego manganem. W wyniku

implantacji krzemu typu p lub n manganem o energii $E = 300$ KeV oraz dawce 10^{15} - 10^{17} cm^{-2} otrzymano materiał o $T_c \approx 300$ K [17]. Praca ta nie podaje jednak żadnej korelacji między T_c a strukturą defektową implantowanego Si:Mn. Prowadzone przez nas wcześniej badania wykazały, że po odpowiednim wygrzaniu krzemu implantowanego w temperaturze 610 K jonami Mn o energii $E = 160$ keV i dawce 10^{16} cm^{-2} otrzymuje się materiał ferromagnetyczny o temperaturze T_c powyżej 300 K [18,19]. Należy podkreślić, że znaleźliśmy wyraźną korelację między temperaturą T_c a strukturą defektową Si:Mn.

Inne nasze badania dotyczące takich materiałów jak Al-GaAs [20] oraz Si o zróżnicowanej strukturze defektowej generowanej np. przez implantację lub napromieniowanie neutronami [21-23] wykazały istotną różnicę pod względem struktury defektowej próbek wygrzewanych w warunkach wysokich ciśnień hydrostatycznych w porównaniu z próbkami wygrzewanymi w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

W badaniach będących przedmiotem pracy, strukturę defektową implantowanego materiału Si:Mn modyfikowano poprzez zmianę temperatury podłoża podczas implantacji, jak również poprzez poimplantacyjne wygrzewanie w różnych warunkach temperatury i ciśnienia.

2. Eksperyment

Implantacja Mn o dawkach 10^{16} cm^{-2} do krzemu była przeprowadzana przy energiach $E = 160$ keV. Dla takich warunków implantacji, maksymalna koncentracja Mn w Si znajduje się na głębokości $R_p = 140$ nm, a rozrzut ΔR_p wynosi 50 nm.

W wyniku takiej implantacji otrzymuje się strukturę warstwową złożoną z przestrzelonej jonami warstwy Si o grubości rzędu 100 nm oraz warstwy implantowanej o średniej grubości 50 nm. Struktura defektowa Si:Mn była zmieniana poprzez zmianę temperatury podłoża Si podczas implantacji (stosowano dwie różne temperatury podłoża: 340 K – nazywane dalej „zimnym”, oraz 610 K – nazywane dalej „gorącym”), jak również poprzez wygrzewanie próbek po implantacji w temperaturze $T \approx 1270$ K zarówno w ciśnieniu atmosferycznym, jak i w ciśnieniu hydrostatycznym $p \approx 1.1$ GPa.

Strukturę defektową określano badając rentgenowskie rozpraszanie dyfuzyjne. Analiza rozpraszania dyfuzyjnego w pobliżu węzła sieci odwrotnej jest powszechnie stosowaną metodą badania defektów powodujących dystorsję sieci krystalicznej materiału. Technika ta może być stosowana do badania defektów punktowych, pętli dyslokacyjnych, oraz małych wydzielen. Ze względu na efekty ekstynkcyjne w kryształach Si, dla refleksu 004 głębokość wnikania promieni rentgenowskich jest rzędu 5 μm . Zatem z warstwy o takiej grubości pochodzi uśredniona informacja o strukturze defektowej.

Pomiary krzywych odbić i mapy sieci odwrotnej Si:Mn były wykonane na wysokorozdzielczym dyfraktometrze rentgenowskim PHILIPS MRD (promieniowanie $\text{CuK}\alpha_1$), natomiast strukturę krystaliczną i skład fazowy podpowierzchniowych warstw implantowanych badano metodą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego w geometrii poślizgowej (linia W1.1, Hasylab, Hamburg). W metodzie

tej, monochromatyczna wiązka promieniowania synchrotronowego o długości fali odpowiadającej promieniowaniu konwencjonalnemu $\text{CuK}\alpha_1$ pada pod bardzo małym kątem ω na powierzchnię próbki (w naszym przypadku wybrano $\omega = 1^\circ$). Podczas pomiaru próbka jest nieruchoma, a natężenie wiązki ugiętej rejestrowane jest w dużym zakresie kątów 2θ (skan 2θ) przez detektor przemieszczający się w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni próbki. Opisana powyżej geometria pomiarowa stosowana jest do badania bardzo cienkich warstw polikrystalicznych.

3. Wyniki badań

3.1. Struktura defektowa

Analiza wyników pomiarów próbek bezpośrednio po procesie implantacji pokazała, że w przypadku próbek implantowanych jonami Mn do krzemu o temperaturze 340 K, rozpraszanie dyfuzyjne jest mniejsze niż w przypadku implantacji do krzemu o temperaturze 610 K. Efekt ten wynika z faktu, że podczas implantacji na zimne podłoże zagrzebana warstwa implantowana jest amorficzna, w związku z czym nie daje wkładu do rozpraszania dyfuzyjnego. Dopiero wygrzewanie próbek po procesie implantacji powoduje rekrytalizację warstwy implantowanej, a powstające defekty struktury w analizowanej objętości próbki powodują wzrost rozpraszania dyfuzyjnego. W przypadku implantacji na gorące podłoże już w czasie procesu implantacji następuje częściowa rekrytalizacja, a powstałe jednocześnie defekty strukturalne dają wkład do rozpraszania dyfuzyjnego.

3.1.1. Próbki otrzymane poprzez implantację do zimnego podłoża

Dla próbek otrzymanych poprzez implantację do zimnego podłoża a następnie wygrzanych obserwujemy kierunkowy charakter rozpraszania dyfuzyjnego zależny od ustawienia kierunku [110] próbki względem płaszczyzny dyfrakcji (Rys. 1-4). Położenia azymutalne próbek, dla których mapy wykazują mniejsze rozpraszanie dyfuzyjne, umownie oznaczono jako $\varphi = 0^\circ$. Kierunkowy charakter rozpraszania dyfuzyjnego jest prawdopodobnie związany z powstawaniem w warstwie implantowanej krystalitów o określonej orientacji. Efekt ten jest najsilniejszy dla próbki wygrzanej przez 5 h w temperaturze 1270 K w ciśnieniu atmosferycznym (Rys. 3). Powstałe krystality miały parametr sieci taki sam, jak matryca Si i były obserwowane zarówno w pomiarze krzywych odbić refleksów 004 i 444, jak i na mapie sieci odwrotnej refleksu 444. Należy zaznaczyć, że krystality te były obserwowane tylko dla ustawienia próbki w pozycji azymutalnej $\varphi = 90^\circ$ w stosunku do płaszczyzny dyfrakcji (Rys. 3b).

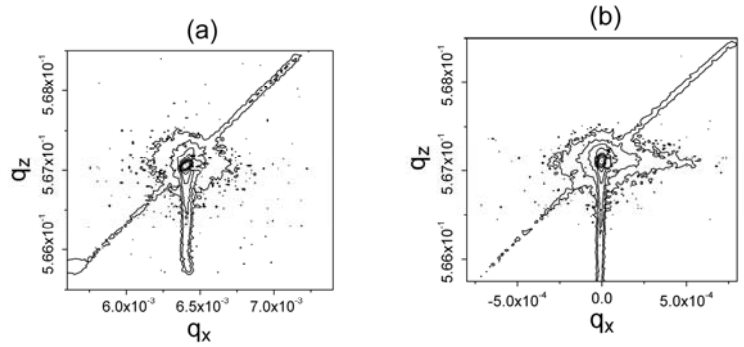
Charakter rozpraszania dyfuzyjnego w przypadku tych próbek świadczy również o powstawaniu defektów typu pętli dyslokacyjnych o wektorze Burgersa $\langle 110 \rangle$ rozłożonych w płaszczyznach $\{110\}$. Symulacja mapy sieci odwrotnej przy takich defektach pokazana jest na Rys. 3 (wstawka). Podobne defekty obserwowano również dla próbek wygrzanych w tej samej temperaturze, ale w ciśnieniu hydrostatycznym równym 1.1 GPa. Zmierzony kształt refleksu 004 w sieci odwrotnej i jego symulacja zakładająca defekty typu pętli dyslokacyjnych pokazana jest na Rys. 4.

3.1.2. *Próbki otrzymane poprzez implantację do gorącego podłoża*

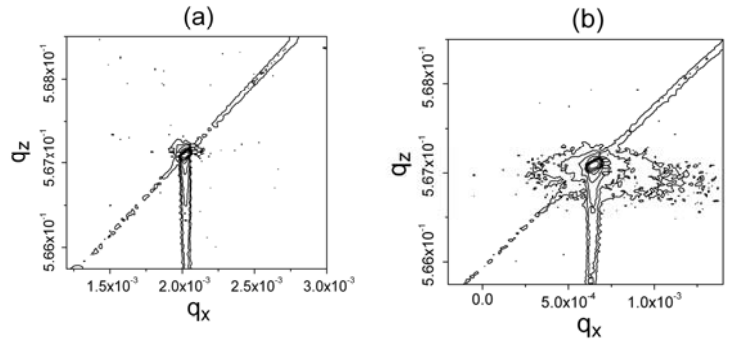
Kierunkowy charakter rozpraszania dyfuzyjnego obserwowany był również dla wygrzewanych próbek implantowanych do gorącego podłoża, co widać na Rys. 5, 7 i 8. Wyjątkiem jest próbka wygrzewana w ciśnieniu 1.1 GPa w tempe-

raturze 610 K, w przypadku której takiego efektu nie zaobserwowano (Rys. 6). Jednak dla żadnej z tych próbek nie zaobserwowano na mapach sieci odwrotnej odwzorowania oddzielnych krystalitów, jak to było widoczne dla próbek implantowanych do zimnego podłoża. Szczególnie interesujący charakter rozpraszania dyfuzyjnego zaobser-

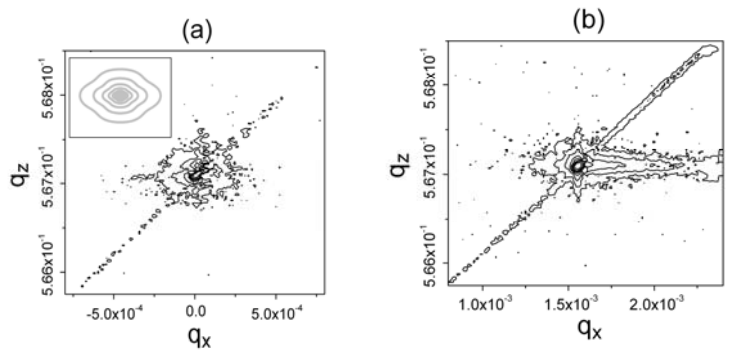
Rys. 1. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do zimnego podłoża, wygrzewanej w czasie 1 h w temperaturze 610 K w ciśnieniu atmosferycznym: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b).



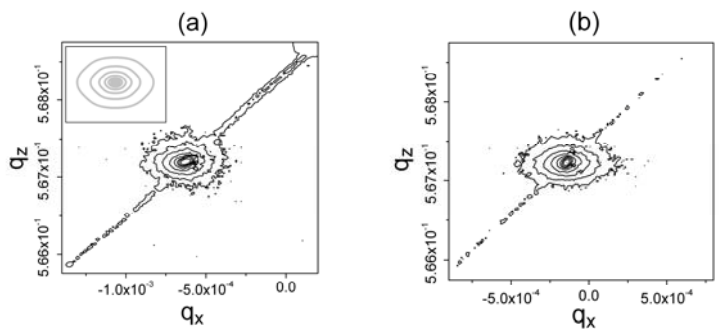
Rys. 2. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do zimnego podłoża, wygrzewanej w czasie 1 h w temperaturze 610 K w ciśnieniu hydrostatycznym 1.1 GPa: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b).



Rys. 3. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do zimnego podłoża, wygrzewanej w czasie 5 h w temperaturze 1270 K w ciśnieniu atmosferycznym: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b). Wstawka - symulacja mapy sieci odwrotnej.



Rys. 4. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do zimnego podłoża, wygrzewanej w czasie 5 h w temperaturze 1270 K w ciśnieniu hydrostatycznym 1.1 GPa: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b). Wstawka - symulacja mapy sieci odwrotnej.



wowano dla próbek wygrzanych w temperaturze 1270 K. W przypadku wygrzewania w ciśnieniu atmosferycznym asymetria rozpraszania dyfuzyjnego wskazuje na defekty związane z atomami w pozycjach międzywęzłowych, podczas gdy wygrzewanie w wysokim ciśnieniu (1.1 GPa) preferuje powstawanie luk (Rys. 8b). Warto przypomnieć, że luki powodują asymetrię rozpraszania dyfuzyjnego w kierunku mniejszej wartości wektora dyfrakcji, podczas gdy obsadzenia międzywęzłowe – w kierunku większej wartości wektora dyfrakcji [24]. Ponadto, rozpraszanie dyfuzyjne obserwowane dla próbek wygrzewanych w czasie 1 h w temperaturze 1270 K i ciśnieniach atmosferycznym oraz 1.1 GPa, wskazuje na obecność defektów typu pętli dyslokacyjnych w płaszczyznach $\{111\}$ o wektorze Burgersa $\langle 110 \rangle$ – zob. wstawki na Rys. 7a i 8a. Kierunkowy charakter rozpraszania dyfuzyjnego widoczny na Rys. 7 świadczy o ukierunkowanym rozkładzie tych defektów. W chwili obecnej trudno określić w sposób jednoznaczny przyczynę kierunkowego rozkładu defektów w krzemie implantowanym Mn, ale dalsze prace będą prowadzone.

3.2. Struktura krystaliczna

Pomiary dyfrakcyjne w geometrii poślizgowej zostały wykonane dla dwóch serii próbek Si:Mn różniących się temperaturą podłoża w procesie implantacji. Na Rys. 9 pokazane są dyfraktogramy otrzymane dla próbek Si:Mn implantowanych do zimnego podłoża, a na Rys. 10 – analogiczne pomiary wykonane dla próbek implantowanych do gorącego podłoża. Numery dyfraktogramów na tych rysunkach oznaczają odpowiednio pomiar dla: 1 – próbek wyjściowych, nie wygrzewanych po implantacji, 2 – wygrzewanych w ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze 610 K, 3 – wygrzewanych w temperaturze 870 K w ciśnieniu atmosferycznym, oraz 4 – wygrzewanych w temperaturze 870 K w ciśnieniu 1.1 GPa.

3.2.1. Próbki otrzymane poprzez implantację do zimnego podłoża

W wyniku implantacji do zimnego podłoża zagrzebana warstwa implantowana jest nanokrystalicznym roztworem Mn w Si, o czym świadczy rozmyte maksimum dyfrakcyjne w pozycji zbliżonej do refleksu 111 krzemu (Rys. 9, dyfraktogram 1) – przesunięcie tego maksimum w stronę niższych kątów wynika z tego, że roztwór Mn w Si ma parametr sieci większy od parametru sieci matrycy krzemowej. Refleks widoczny w pozycji $2\theta \approx 55.5^\circ$ jest niedojustowanym refleksem asymetrycznym 311 od monokrystalicznej matrycy Si. Kąt między płaszczyznami 100 i 311 w kryształ regularnym jest równy 25.2° , a kąt Bragga dla Si i promieniowania $\text{CuK}\alpha_1$ wynosi $\theta = 28.06^\circ$. Biorąc pod uwagę fakt, że próbka w czasie pomiaru jest oświetlona pod kątem $\omega = 1^\circ$, jesteśmy bardzo blisko położenia bragowskiego dla refleksu 311. Odchylenie od dokładnej pozycji jest 1.86° . W przypadku promieniowania synchrotronowego, przy takim odchyleniu intensywność refleksu jest jeszcze znacząca.

Wygrzewanie w temperaturze 610 K praktycznie nie zmienia tego obrazu (Rys. 9, dyfraktogram 2), natomiast

wygrzewanie w temperaturze 870 K powoduje rekrytalizację podpowierzchniowej warstwy implantowanej, w wyniku której otrzymujemy polikrystaliczny Si oraz wydzielenia fazy Mn_4Si_7 stwierdzone na podstawie pojawiania się refleksów oznaczonych gwiazdką (Rys. 9, dyfraktogram 3). Faza ta, zgodnie z danymi umieszczonymi w bazie danych [25], ma strukturę tetragonalną o parametrach sieci $a = 5.525 \text{ \AA}$ i $c = 17.463 \text{ \AA}$. Wprawdzie wyraźnie widać tu tylko jeden refleks, ale drugi powinien być niemal w tej samej pozycji, co refleks 220 od Si, a trzeci na zboczu refleksu 311 od Si – wyraźna asymetria tego refleksu uprawnia taką interpretację. Wygrzewanie w temperaturze 870 K pod ciśnieniem 1.1 GPa nie wnosi nic nowego z punktu widzenia struktury krystalicznej warstwy implantowanej (Rys. 9, dyfraktogram 4).

3.2.2. Próbki otrzymane poprzez implantację do gorącego podłoża

W przypadku próbek Si:Mn implantowanych do gorącego podłoża, już bezpośrednio po implantacji zagrzebana warstwa implantowana jest zrekrystalizowana – na dyfraktogramie 1 pokazanym na Rys. 10 widać refleksy 111, 220, 311 i 422 od polikrystalicznego Si oraz, w pozycji $2\theta \approx 53.8^\circ$, refleks, który można przypisać fazie Mn_4Si_7 . Wszystko wskazuje na to, że wygrzewanie w temperaturze 610 K amorfizuje tę strukturę – widać jedynie niedojustowany refleks 311 od monokrystalicznego Si w pozycji $2\theta \approx 55.5^\circ$ (Rys. 10, dyfraktogram 2). W wyniku wygrzewania w temperaturze 870 K w ciśnieniu atmosferycznym pojawiają się już wyraźne refleksy od wydzieleni fazy Mn_4Si_7 (Rys. 10, dyfraktogram 3), a po wygrzewaniu w tej temperaturze pod ciśnieniem 1.1 GPa dodatkowo refleksy od polikrystalicznego Si (Rys. 10, dyfraktogram 4).

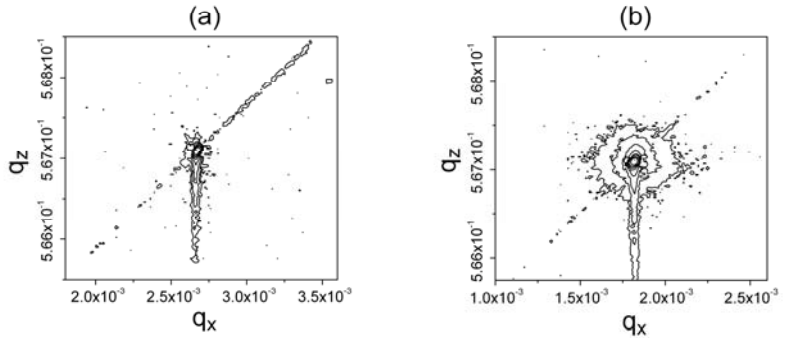
Identyfikacja wydzieleni fazy Mn_4Si_7 została przeprowadzona przez porównanie obserwowanych refleksów z dyfraktogramem z bazy danych, gdzie podane są zarówno położenia linii dyfrakcyjnych, jak i ich względne intensywności. Jest rzeczą oczywistą, że w przypadku bardzo małej ilości identyfikowanej fazy, tak jak ma to miejsce w naszym przypadku, należy się przede wszystkim spodziewać refleksów najsilniejszych. Należy jednak pamiętać, że w przypadku struktur warstwowych i wydzieleni, w przeciwieństwie do materiału proszkowego, mogą pojawiać się orientacje preferowane wzmacniając jedne refleksy i osłabiając inne. Na Rys. 10 umieszczone zostały strzałki oznaczone literami *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* i *g* w obliczonych pozycjach dla najsilniejszych refleksów odpowiadających fazie Mn_4Si_7 , przy czym najsilniejszy refleks jest w pozycji *c* ($I = 100$), a intensywność względna linii pozostałych zawiera się w przedziale 28-51 [25]. Jak widać, z siedmiu pokazanych tu linii dyfrakcyjnych nie obserwujemy na pewno dwóch – *a* i *b*, natomiast linie *c* i *d*, podobnie jak *e* i *f* są bardzo blisko siebie i najprawdopodobniej są splecione. W świetle dotychczasowych badań powstawanie wydzieleni fazy Mn_4Si_7 w krzemie implantowanym jonami Mn wydaje się wielce prawdopodobne – przypuszczamy, że ostateczną weryfikację tej hipotezy przyniosą wkrótce wyniki badań próbek wygrzewanych w wyższych temperaturach.

4. Wnioski

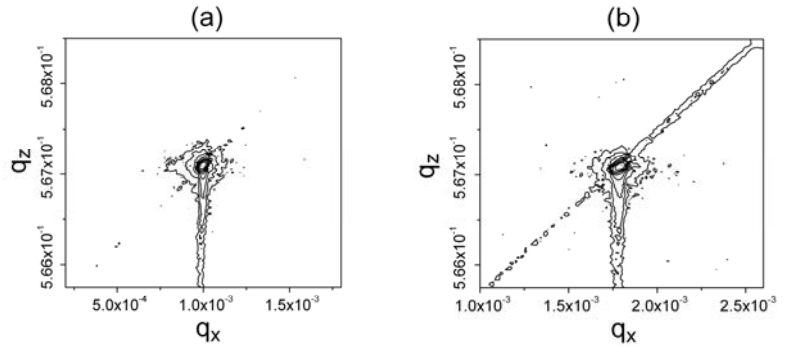
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono zależność zmian struktury defektowej w Si:Mn zarówno od temperatury krzemu podczas implantacji, jak i od warunków wygrzewania po procesie implantacji. Określono typ defektów generowanych w Si:Mn po procesach termicznych, oraz

stwierdzono ich kierunkowy rozkład w sieci krystalicznej Si. Zauważono również, że wpływ wygrzewania wysokociśnieniowego na zmiany struktury defektowej próbek implantowanych Mn do zimnego podłoża, jest większy, niż dla próbek implantowanych do gorącego podłoża.

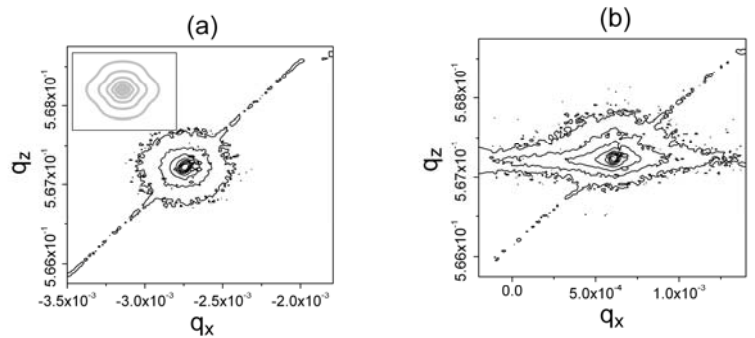
Rys. 5. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do gorącego podłoża, wygrzewanej w czasie 1 h w temperaturze 610 K w ciśnieniu atmosferycznym: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b).



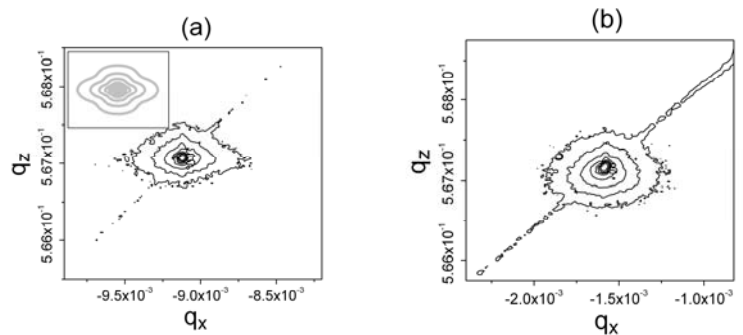
Rys. 6. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do gorącego podłoża, wygrzewanej w czasie 1 h w temperaturze 610 K w ciśnieniu hydrostatycznym 1.1 GPa: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b).

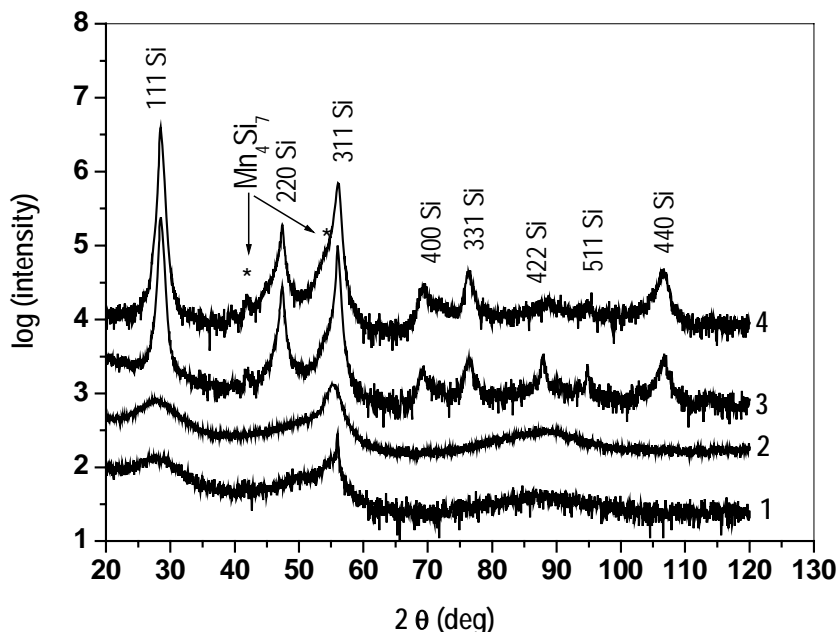


Rys. 7. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do gorącego podłoża, wygrzewanej w czasie 1 h w temperaturze 1270 K w ciśnieniu atmosferycznym: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b). Wstawka - symulacja mapy sieci odwrotnej.

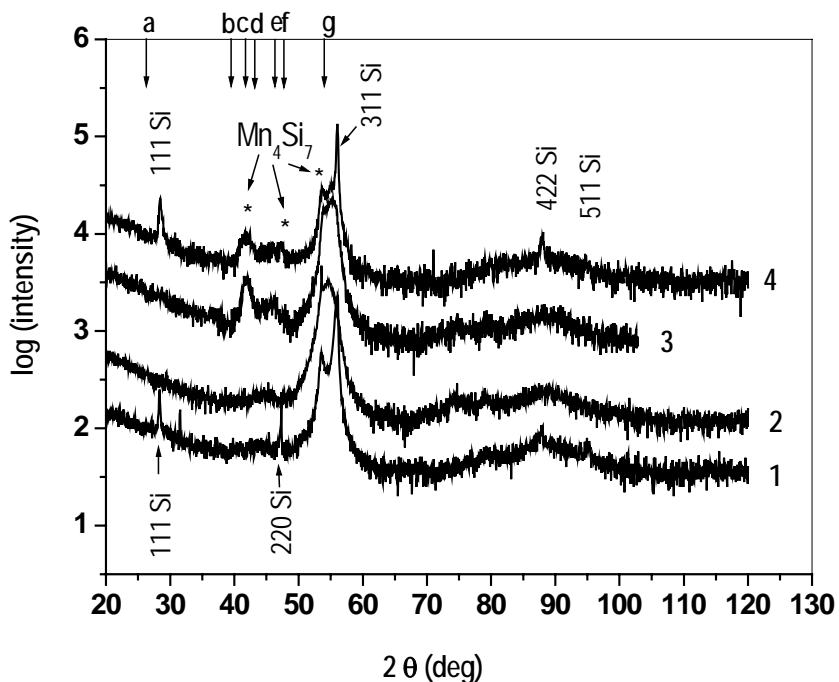


Rys. 8. Mapy sieci odwrotnej refleksu 004 próbki Si:Mn implantowanej do gorącego podłoża, wygrzewanej w czasie 1 h w temperaturze 1270 K w ciśnieniu hydrostatycznym 1.1 GPa: pozycja azymutalna $\varphi = 0^\circ$ (a), pozycja azymutalna $\varphi = 90^\circ$ (b). Wstawka - symulacja mapy sieci odwrotnej.





Rys. 9. Dyfraktogramy próbek Si:Mn implantowanych do zimnego podłoża zmierzone metodą dyfrakcji w geometrii poślizgowej z użyciem promieniowania synchrotronowego o długości fali 1.54056 Å: (1) – próbka wyjściowa (implantowana niewygrzewana), (2) – próbka wygrzewana w ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze 610 K, (3) – próbka wygrzewana w temperaturze 870 K w ciśnieniu atmosferycznym, (4) – próbka wygrzewana w temperaturze 870 K w ciśnieniu 1.1 GPa. Gwiazdkami oznaczone są refleksy zidentyfikowane jako pochodzące od fazy Mn_4Si_7 .



Rys. 10. Dyfraktogramy próbek Si:Mn implantowanych do gorącego podłoża zmierzone metodą dyfrakcji w geometrii poślizgowej z użyciem promieniowania synchrotronowego o długości fali 1.54056 Å: (1) – próbka wyjściowa (as-implanted), (2) – próbka wygrzewana w ciśnieniu atmosferycznym w temperaturze 610 K, (3) – próbka wygrzewana w temperaturze 870 K w ciśnieniu atmosferycznym, (4) – próbka wygrzewana w temperaturze 870 K w ciśnieniu 1.1 GPa. Gwiazdkami oznaczone są refleksy zidentyfikowane jako pochodzące od fazy Mn_4Si_7 . Strzałki oznaczone literami: *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* i *g* oznaczają pozycje katowe refleksów od fazy Mn_4Si_7 o względnym natężeniu powyżej 20% w oparciu o dyfraktogram zamieszczony w bazie danych [25].

Jeśli chodzi o strukturę krystaliczną implantowanej za-
grzebanej warstwy, to w przypadku implantacji do zimnego
podłoża nanokrystaliczna warstwa wyjściowa bardzo silnie
rekrystalizuje w wyniku wygrzewania w 870 K, o czym
świadczy intensywność obserwowanych refleksów od poli-

krystalicznego Si. Natomiast w przypadku próbek implan-
towanych do gorącego podłoża formowanie się polikrysta-
licznego krzemu w próbce wyjściowej nie jest obserwowane
po wygrzewaniu w ciśnieniu atmosferycznym w 610 K i

870 K, w przeciwieństwie do warstw wygrzewanych w ciśnieniu 1.1 GPa w 870 K.

Najbardziej interesującym wynikiem badań strukturalnych w geometrii poślizgowej jest obserwacja i identyfikacja wydzielenia fazy Mn_4Si_7 w podpowierzchniowej warstwie implantowanej.

Literatura

- [1] H. Ohno, H. Munekata, T. Penney, S. von Molnár, L.L. Chang, "Magnetotransport properties of *p*-type (In,Mn)As diluted magnetic III-V semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2664.
- [2] H. Ohno, A. Shen, F. Matsukura, A. Oiwa, A. Endo, S. Katsumoto, Y. Iye, "(Ga,Mn)As: a new diluted magnetic semiconductor based on GaAs", *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 363.
- [3] H. Ohno, "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic", *Science* **281** (1998) 951.
- [4] T. Story, R.R. Gałazka, R.B. Frankel, P.A. Wolff, "Carrier-concentration-induced ferromagnetism in PbSnMnTe" *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 777.
- [5] Y.A. Medvedkin, T. Ishibashi, T. Nishi, K. Hayata, Y. Hasegawa, K. Sato, "Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$ ", *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** (2000) L949.
- [6] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, "Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide", *Science* **291** (2001) 854.
- [7] Y.D. Park, A. Wilson, A.T. Hanbicki, J.E. Mattson, T. Ambrose, G. Spanos, B.T. Jonker, "Magnetoresistance of Mn:Ge ferromagnetic nanoclusters in a diluted magnetic semiconductor matrix", *Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 016118.
- [8] Y.D. Park, A.T. Hanbicki, S.C. Erwin, C.S. Hellberg, J.M. Sullivan, J. Mattson, T.F. Ambrose, A. Wilson, G. Spanos, B.T. Jonker, "A group-IV ferromagnetic semiconductor: Mn_xGe_{1-x} ", *Science* **295** (2002) 651.
- [9] T. Yokota, N. Fujimura, Y. Morinaga, T. Ito, "Detailed structural analysis of Ce doped Si thin films", *Physica E* **10** (2001) 237.
- [10] C. Zeng, S.C. Erwin, L.C. Feldman, A.P. Li, R. Jin, Y. Song, J.R. Thompson, H.H. Weitering, "Epitaxial ferromagnetic Mn_3Ge_3 on Ge(111)", *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 5002.
- [11] F. Tsui, L. He, L. Ma, A. Tkachuk, Y.S. Chu, K. Nakajima, T. Chikyow, "Novel germanium-based magnetic semiconductors", *Phys. Rev. Lett.* **91** (2003) 177203-1.
- [12] N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, S.N.G. Chu, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, S.J. Pearton, R.G. Wilson, J.M. Zavada, "Use of ion implantation to facilitate the discovery and characterization of ferromagnetic semiconductors", *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 7499.
- [13] K.Y. Wang, K.W. Edmond, P.R. Champion, L.X. Zhao, A.C. Neuman, C.T. Foxon, B.L. Gallagher, "Materials Konferencji - Int. Conf. Pervasive Services (Beirut, Lebanon) 2004.
- [14] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science* **287** (2000) 1019.
- [15] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, "Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors", *Phys. Rev. B* **63** (2001) 195205.
- [16] T.L. Makarova, B. Sundquist, R. Hohne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Sharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, "Magnetic carbon", *Nature* **413** (2001) 716.
- [17] 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.
- [18] A. Misiuk, J. Bąk-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 Comp.* **423** (2006) 201.
- [19] A. Misiuk, B. Surma, J. Bąk-Misiuk, A. Barcz, W. Jung, W. Osinniy, A. Shalimov, "Effect of pressure annealing on structure of Si:Mn", *Mat. Sci. Semicond. Process.* **9** (2006) 270.
- [20] J. Bąk-Misiuk, A. Shalimov, W. Paszkowicz, A. Misiuk, J. Härtwig, J. Adamczewska, J. Trela, J.Z. Domagała, D. Dobosz, Z. Żytkiewicz, "Pressure induced defect structure changes in thin AlGaAs layers", *J. Alloys Compds* **362** (2004) 254.
- [21] J. Bąk-Misiuk, A. Misiuk, W. Paszkowicz, A. Shalimov, J. Härtwig, L. Bryja, J.Z. Domagała, J. Trela, W. Wierzchowski, K. Wieteska, J. Ratajczak, W. Graeff, "Influence of high pressure and temperature on defect structure of silicon crystals implanted with N or Si ions", *J. Alloys Compds* **362** (2004) 275.
- [22] I.V. Antonova, C.A. Londos, J. Bąk-Misiuk, A.K. Gutakovskii, M.S. Potsidi, A. Misiuk, "Defects in silicon heat-treated under uniform stress and irradiated with fast neutrons", *phys. stat. sol. (a)* **199** (2003) 207.
- [23] A. Shalimov, *Określenie wpływu wysokociśnieniowego wygrzewania na strukturę defektową wybranych warstw półprzewodnikowych*, Praca doktorska (Instytut Fizyki PAN, Warszawa 2006).
- [24] M. Moreno, B. Jenichen, V. Kaganer, W. Braun, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, "MnAs nanoclusters embedded in GaAs studied by x-ray diffuse and coherent scattering", *Phys. Rev. B* **67** (2003) 235206.
- [25] JCPDS 72-2069 (International Committee for Diffraction Data, 2002).