

## *Аннотация*

### **«Наноразмерная структура новых материалов для спинтроники – тонких пленок разбавленных магнитных полупроводников: анализ рентгеновского поглощения»**

Разбавленные магнитные полупроводники привлекают в последние время большой интерес, в силу возможности использования в устройствах спинтроники и оптоэлектроники<sup>1,2</sup>. Главное требование, предъявляемое к материалам в этой области – наличие ферромагнитных свойств при комнатной или более высокой температуре. Наибольший интерес представляют хорошо изученные (III,V) полупроводники, легированные такими атомами как Mn, Fe и другими, например, GaN:Mn. Эти материалы обладают совместимостью с сегодняшними микроэлектронными устройствами. Полупроводники с широкой запрещенной зоной, например, оксид цинка, могут использоваться и в оптоэлектронике. Теоретически образование ферромагнетизма в такого рода материалах описывает модель Зенера<sup>3</sup>. Она основана на положении, что магнитные атомы замещают атомы металла в кристаллической решетке полупроводника. Однако, это не всегда так. В арсениде галлия часто легируемые атомы занимают междоузлия<sup>4</sup>. Образование кластеров марганца показано в ряде работ французских ученых<sup>5</sup>. Другими авторами по результатам рентгеновской дифракции наблюдалось образование фазы GaMn<sub>3</sub>N в GaN:Mn<sup>6</sup>. Температура Кюри в GaN:Mn также варьируется у различных авторов от температуры жидкого гелия<sup>7</sup> до 940K<sup>8</sup>. Это можно объяснить, например, различными методами или условиями синтеза. Нами были исследованы ферромагнитные образцы GaN:Mn и ZnO:Mn. Задачей настоящей работы было исследование наноразмерной атомной структуры около ионов марганца. В данной работе, на основе качественного и количественного анализа спектров близкой к краю тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES), изучалась трехмерная локальная атомная структура вокруг магнитных атомов, явление беспорядка в первой координационной сфере. Показана возможность определения межатомных расстояний с высокой точностью на основе анализа спектров рентгеновского поглощения. Также исследовано влияние не маффин-тин эффектов потенциала при расчете спектров XANES. Показана связь магнитных свойств данных разбавленных магнитных полупроводников и локальной атомной структуры около ионов марганца и возможность использования полученных результатов в теориях магнетизма для этих материалов.

### *Сведения об авторе работы*

Автор: Смоленцев Николай Юрьевич

e-mail: [smolentsev@mail.ru](mailto:smolentsev@mail.ru)

Южный Федеральный Университет, физический факультет, переведен на 4 курс.

Научный руководитель: Солдатов Александр Владимирович, профессор кафедры физики твердого тела, директор НОЦ «Наноразмерная структура вещества», д.ф.-м.н.

e-mail: [soldatov@sfnedu.ru](mailto:soldatov@sfnedu.ru)

Основные результаты представляемой работы представлены в следующих статьях в рецензируемых журналах:

- N. Smolentsev, A.V. Soldatov, G. Smolentsev, S.Q. Wei «Determination of the 3D atomic spatial distribution around Mn in (Mn, Zn)O films using multidimensional interpolation of XANES spectra» Solid State Communications 149 (2009) pp. 1803-1806.
- Н.Ю. Смоленцев, S.Q. Wei, А.В. Солдатов «Локальная структура тонких пленок разбавленных магнитных полупроводников» Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, (2009), №6, с. 56-59.
- Nikolay Smolentsev, Grigory Smolentsev, Shiqiang Wei, and Alexander V. Soldatov «Local atomic structure around Mn atoms in GaN:Mn thin films using quantitative XANES analysis» physica status solidi (b) (отправлено в журнал).

Кроме того, результаты были представлены как на всероссийской студенческой конференции ВНКСФ-13 (за доклад получен диплом лауреата по секции «материаловедение»), ежегодно на студенческой неделе науки Южного Федерального Университета (получены дипломы 3ей и 2ой степени в 2007/2008 и 2006/2007 годах), а также на всероссийской конференции РСНЭ-2007 и международных конференциях 13<sup>th</sup> International Conference on X-ray absorption fine structure (2006), 21<sup>st</sup> International Conference on X-ray and inter-shell processes (2008), XVII International Synchrotron Radiation Conference (2008), 14<sup>th</sup> International Conference on X-ray absorption fine structure (2009). В 2008/2009 учебном году являлся стипендиатом фонда «Наука и образование ЮФО».

### **Отзыв научного руководителя**

Н.Ю. Смоленцев учится на четвертом курсе физического факультета Южного Федерального Университета. Показывает отличную успеваемость, хорошо владеет английским языком. Является стипендиатом фонда «Наука и образование Южного Федерального Округа».

Н.Ю. Смоленцев ведет научно-исследовательскую работу в области рентгеновской спектроскопии начиная с 11 класса средней школы под руководством Директора НОЦ «Наноразмерная структура вещества», профессора, д.ф.-м.н. А.В.Солдатова. Неоднократно выступал на конференциях различного уровня, в т.ч. международных, является лауреатом всероссийской научной конференции студентов-физиков ВНКСФ-13, призером конференции «молодежь XXI века – будущее российской науки» и неоднократно призером студенческой недели науки физического факультета. Лично представлял доклад на VI Всероссийской конференции по применению синхротронного излучения (Москва). Имеет 10 научных публикаций, в т.ч. статьи в рецензируемых журналах (*Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 6 (2009) и *Solid State Communications*). Принимает участие в выполнении международного гранта по исследованию наноразмерной структуры новых материалов для спинтроники на основе рентгеноспектральных исследований.

Н.Ю. Смоленцев принимает активное участие в общественной жизни физического факультета. Также является сотрудником НОЦ «Наноразмерная структура вещества». В декабре 2008 года проходил двухнедельную стажировку в рамках совместного проекта в Университете Науки и Технологии Китая, г. Хефэй, где им также был представлен доклад о совместной работе и с его участием проводились измерения спектров рентгеновского поглощения в образцах разбавленных магнитных полупроводников вида AlN:Si. В 2009 году участвовал во II Высших курсах стран СНГ «синхротронные и нейтронные исследования наносистем».

Работа по исследованию материалов ZnO:Mn и GaN:Mn на данном является завершенной, представляет несомненный научный интерес, может быть представлена на Премию имени Н.Н. Олейникова. Все расчеты, приведенные в работе, сравнение с экспериментом и получение всех основных выводов выполнено лично автором.

Солдатов Александр Владимирович, профессор кафедры физики твердого тела, директор НОЦ «Наноразмерная структура вещества», д.ф.-м.н.

Дата: 8 сентября 2009 г.

Подпись



## Реферат работы

### Введение

Разбавленные магнитные полупроводники<sup>1, 2</sup> (международный термин – dilute magnetic semiconductors или DMS) в последние годы привлекают большое внимание в силу того, что они могут быть использованы в устройствах спинтроники и оптоэлектроники. В частности ZnO:Mn (т.е.  $Zn_{1-x}Mn_xO$ ) интересен также и своими оптическими свойствами (для спинтроники), а устройства на основе GaN:Mn<sup>9,10,11,12,13</sup> обладают совместимостью с современными электронными устройствами. Оба материала могут обладать ферромагнетизмом при комнатной температуре. Однако, полного объяснения магнитных свойств этих материалов до сих пор не создано. Разработаны модель Зенера<sup>3</sup>, модель связанных магнитных поляронов<sup>14</sup> и некоторые другие подходы<sup>15,16,17</sup>.

Высокой степени гомогенности образцы GaN:Mn часто можно синтезировать, но их магнитные свойства сильно отличаются, например температура Кюри варьируется в пределах от 5 до 940K<sup>7, 8</sup>. Результаты анализа XANES или EXAFS часто выглядят противоречиво. Длина связи Mn-N варьируется в пределах 1.93 - 2.05Å<sup>18,19</sup>, а валентности меняется от +2 в<sup>20</sup> или 3+<sup>21,22</sup>. Следовательно, определение параметров локальной атомной структуры имеет ключевое значение в понимании магнитных свойств таких веществ.

Спектроскопия рентгеновского поглощения – методика, дающая информацию об электронной и локальной атомной структуре вещества около поглощающего атома. Протяженная тонкая структура рентгеновского поглощения (международный термин - EXAFS) позволяет определять длины связей и координационные числа (как усредненную информацию по координационной сфере), но, как правило, не обладает чувствительностью к углам связей, тогда как тонкая околосферная структура рентгеновского поглощения во многих случаях чувствительна не только к длинам связей, но и к углам. Количественный анализ XANES спектров для определения структурных параметров был впервые применен в программе MXAN<sup>23</sup>. Недавно в нашей лаборатории был разработан альтернативный подход на основе многомерной интерполяции спектров XANES и был применен для исследования металлоорганических соединений. В тоже время обычно в XANES исследованиях ограничиваются лишь качественным анализом, ввиду трудностей расчета XANES спектров: необходимо учитывать многократное рассеяние фотоэлектрона по сравнению с однократным в EXAFS области, влияние не маффин-тин формы потенциала и другие эффекты. В частности для разбавленных магнитных полупроводников XANES исследования используются для обнаружения включений других фаз или кластеров<sup>6</sup> (или их отсутствия<sup>18</sup>) или для определения степени окисления легируемых атомов<sup>20-22</sup>.

Целями настоящей работы было, прежде всего, исследование локальной атомной и электронной структуры соединений ZnO:Mn и GaN:Mn, а в дальнейшем, возможно, и использовании этих данных для объяснения магнитных свойств.

### Экспериментальная часть

Плётки разбавленного магнитного полупроводника  $Ga_{1-x}Mn_xN$  с решёткой цинковой обманки толщиной 300 нм и содержанием марганца  $x=0,010$ ,  $x=0,025$  и  $x=0,100$  были выращены на подложке GaAs (001) при 960K используя плазменную молекулярно-лучевую

эпитаксию<sup>24</sup>. Измерения эффекта Холла показали, что образцы имеют р-тип проводимости с плотностью дырок порядка  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Все плёнки обладали ферромагнитными свойствами при температуре 400К.

Плёнки разбавленного магнитного полупроводника  $Zn_{1-x}Mn_xO$  были выращены методом импульсного лазерного напыления на подложке Si(100) при температуре 650°C и давлении кислорода  $10^{-4}$ Па. Мишени были приготовлены из чистых порошков (>99.99%) ZnO и MnO. Использовался импульсный эксимерный CrF лазер с длиной волны 248нм и частотой импульсов 5 Гц. Рентгеновская дифракция показала что пленки обладали структурой вюрцита.

Спектры тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES) за К - краем Mn во всех образцах и металлическом марганце были получены в Национальной лаборатории синхротронного излучения Китая (линия U7C) университета науки и технологии Китая, г. Хефэй. Использовался двойной плоский Si(111) монохроматор. Измерения проводились на выход флуоресценции.

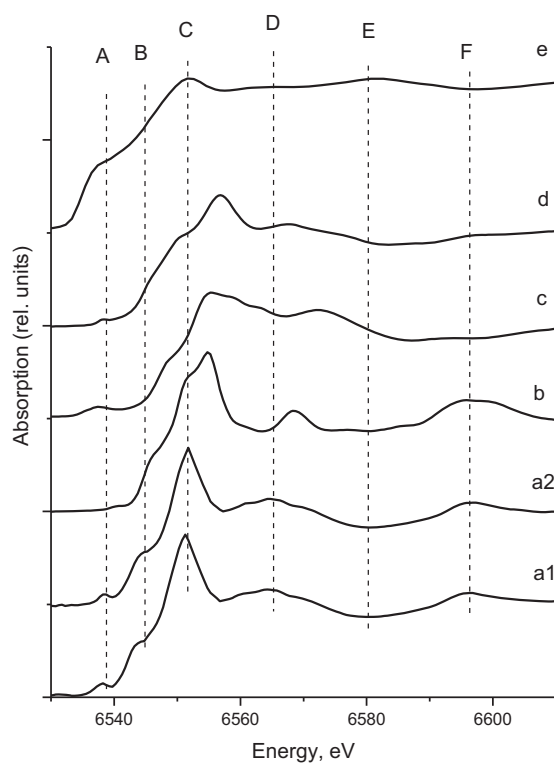
### **Описание методов**

Для расчета спектров рентгеновского поглощения использовался метод полного многократного рассеяния в самосогласованном маффин-тин потенциале, реализованный в программе FEFF8<sup>25</sup> и метод конечных разностей в не самосогласованном не маффин-тин потенциале (программа FDMnes)<sup>26</sup>. Для определения локальной атомной структуры использовался метод многомерной интерполяции спектров<sup>27</sup> и метод основных компонент<sup>28,29</sup>, описанные в приложениях 1 и 2, соответственно. Для оптимизации геометрии и расчетов плотностей состояний в случае системы ZnO:Mn также использовался метод функционала электронной плотности для периодических систем, реализованный в программном коде ADF\_Vand2008<sup>30</sup>. Более подробно параметры расчетов описаны ниже.

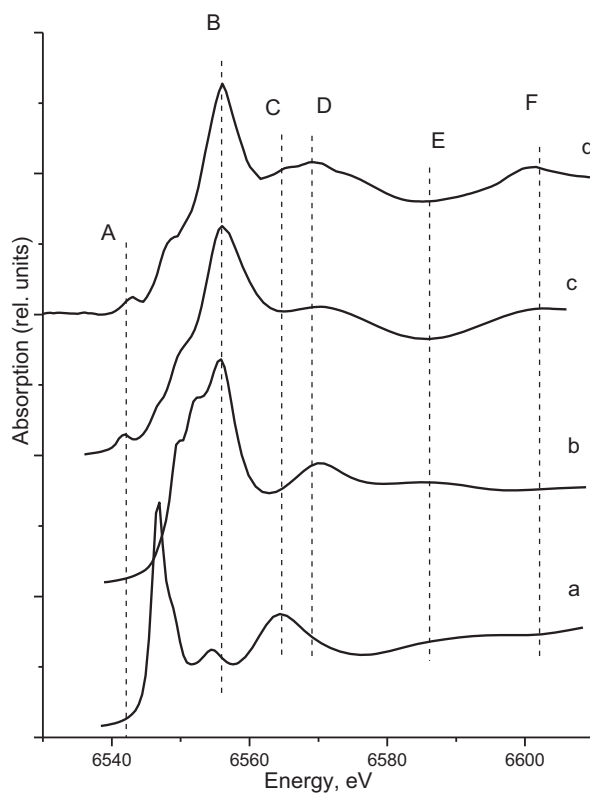
### **Результаты и обсуждение**

#### *Исследование системы ZnO:Mn*

На рисунке 1 показаны экспериментальные XANES спектры для образцов MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, металлического марганца и тонких пленок (Zn,Mn)O с содержанием марганца 0.5% и 1.0%. Видно, что спектры обоих образцов разбавленного магнитного полупроводника сильно отличаются от спектров оксидов марганца и металлического марганца. Спектр MnO обладает сходными особенностями со спектрами плёнок в области высоких энергий (пики E и F), но нет согласия в области низких энергий (пики A, B, C и D). Это означает, что в этих пленках нет бинарных фаз Mn. Аналогичные результаты были в работе<sup>31</sup> с использованием протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения для большего содержания марганца.



**Рисунок 1.** Экспериментальные XANES спектры К-края Mn для пленок (Mn,Zn)O с концентрацией Mn 0.5% и 1.0% (кривые a1 и a2, соответственно), и для MnO (кривая b), MnO<sub>2</sub> (кривая c), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (кривая d) и металлического марганца (кривая f).

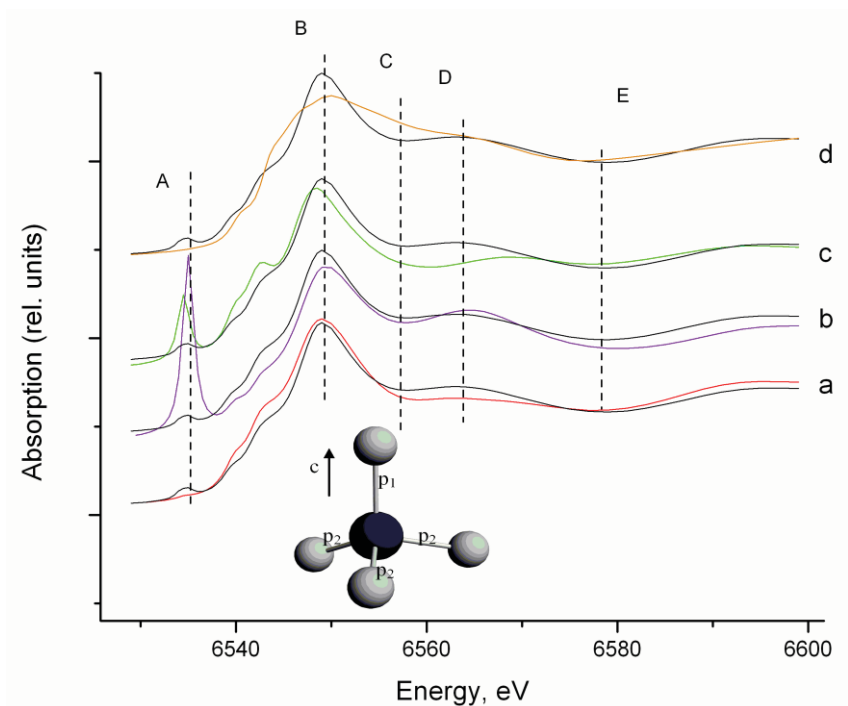


**Рисунок 2.** Экспериментальный XANES спектр К-края Mn для пленки (Mn,Zn)O с концентрацией Mn 0.5% (кривая d) и рассчитанные XANES спектры К-края Mn для различных позиций одиночного атома в решетке оксида цинка: Mn в позиции замещения кислорода (кривая a), Mn в междоузлии (кривая b), Mn в позиции замещения цинка (кривая c).

Ранее было показано, что для некоторых материалов использование не маффин-тин кристаллического потенциала важно для воспроизведения особенностей спектра<sup>32</sup>. Отклонения потенциала от константы являются главным эффектом для металлоорганических систем<sup>33</sup>. Тем не менее, схожий анализ, проведённый для InAs, показал, что в этом случае не маффин-тин эффекты слабо влияют на XANES не смотря на то, что в этом кристалле большие междоузлия и он чисто ковалентный<sup>34</sup>. Были протестированы метод конечных разностей в не маффин-тин потенциале (программа FDMNES 2007) и метод полного многократного рассеяния в рамках маффин-тин приближения (FEFF8.2). В XANES расчетах важно учесть достаточно большую область вокруг поглощающего атома. В нашем случае она была  $8\text{\AA}$  (содержащая 170 атомов) для расчетов многократного рассеяния и  $5.1\text{\AA}$  (содержащая 50 атомов) для метода конечных разностей. Показано, что оба метода дают одинаковые результаты. Все расчёты, приведённые здесь, выполнены с использованием программы FDMNES2007.

Частичное замещение октаэдрических междоузлий наблюдалось для вюрцитного GaN, легированного Mn. С другой стороны, параметры локальной атомной структуры также сильно влияют на спектр XANES (см. рисунок 3). Для разделения этих двух эффектов было предложено рассмотреть несколько позиций одиночного атома Mn в решетке ZnO. На Рисунке 2 показаны экспериментальный спектр для пленки с наименьшей концентрацией марганца и рассчитанные спектры для Mn в позиции замещения цинка и кислорода и для марганца в междоузлии. Несмотря на то, что область низких энергий (пики C и D) обладает хорошим согласием с экспериментом как для позиции замещения цинка, так и для марганца в междоузлии, область больших энергий хорошо согласуется с экспериментом только для Mn в позиции Zn. Также спектр модели марганца в междоузлии не имеет пред – краевых особенностей и форма белой линии лучше для модели замещения. Исходя из этого, наиболее вероятно замещение Mn в положение цинка. Спектр Mn, заместившего Zn, даёт хорошее согласие с экспериментом, но пик D имеет большую энергию, чем в экспериментальном спектре.

Параметры локальной структуры вокруг марганца в позиции замещения цинка были уточнены с использованием метода многомерной интерполяции спектров. Изменения структурных параметров в рамках физически обоснованных пределов для дальних сфер влияют слабо на форму XANES. В результате были найдены 3 параметра окружения Mn, которые могут быть уточнены из анализа XANES: P1 соответствует расстоянию от центрального атома Mn до трёх атомов кислорода из первой координационной сферы, P2 соответствует расстоянию от центрального атома Mn до 4го не эквивалентного атома кислорода (вдоль оси c) из первой координационной сферы и P3 соответствует радиусу второй координационной сферы.

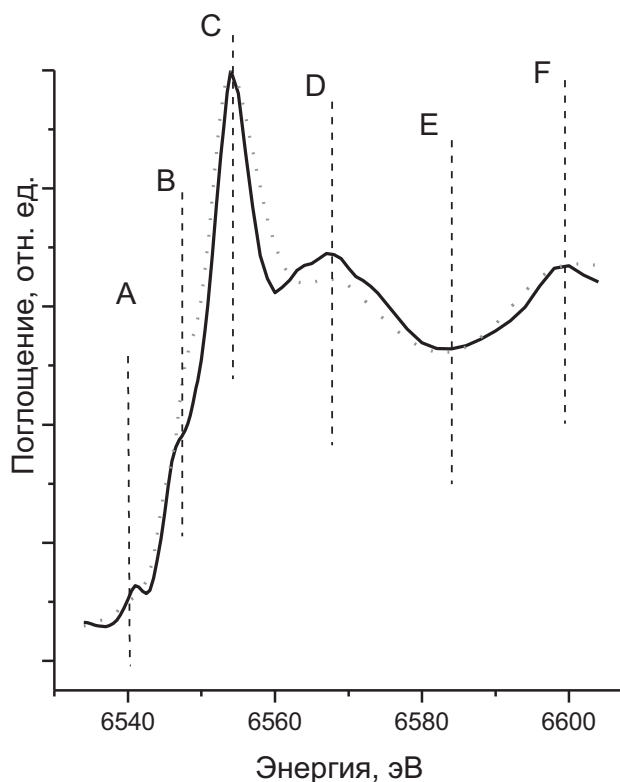


**Рисунок 3.** Теоретические XANES спектры за К-краем Mn для различных наборов структурных параметров. Черная линия – все расстояния одинаковы расстояниям около Zn в ZnO, красная линия “a” – расстояние до атома кислорода, обозначенного как  $p_1$ , увеличено на 10%, зеленая линия “c” (синяя линия “b”) – увеличено на 10% расстояние до атомов  $p_2$  и оранжевая линия “d” – увеличен на 10% радиус второй координационной сферы.

На рисунке 3 приведено сравнение рассчитанных XANES спектров для Mn в позиции замещения цинка с различными межатомными расстояниями. Видно, что уширение пиков зависит от радиуса второй координационной сферы, тогда как положение пика D и минимумов C и E, также как и пред-краевой пик зависят от расстояний до атомов кислорода первой координационной сферы. Интенсивность пика D зависит от параметра  $p_1$ . Спектры XANES четко отличаются друг от друга, следовательно, могут дать значимую информацию о локальной атомной структуре около поглощающего атома.

В результате оптимизации были получены следующие структурные параметры (см. Таблицу 1):  $P_1=2.03\text{Å}$ ,  $P_2=2.02\text{Å}$ ,  $P_3=3.23\text{Å}$  тогда как в кристаллическом ZnO эти расстояния следующие:  $P_1=1.80\text{Å}$ ,  $P_2=2.04\text{Å}$ ,  $P_3=3.23\text{Å}$ . Параметры варьировались в обоих направлениях в пределах 0-10%, стартуя с расстояний в ZnO. Использовалась стратегия пошагового построения интерполяционного полинома. Типичные погрешности составляют  $0.02\text{Å}$  для первой координационной сферы. Главное преимущество анализа XANES в его чувствительности к отдельным длинам связей и углам. Но в нашем случае расстояния от Mn, заместившего цинк, до не эквивалентных атомов кислорода примерно одинаковы. В силу равенства ионных радиусов Zn и Mn нет изменений во второй координационной сфере.





**Рисунок 4.** Экспериментальный XANES спектр К-края Mn для пленки (Mn,Zn)O с концентрацией Mn 0.5% (сплошная кривая) и рассчитанные XANES спектры К-края Mn для Mn в позиции замещения цинка с межатомными расстояниями без изменений по сравнению с кристаллическим ZnO (штриховая линия) и с уточненными межатомными расстояниями вокруг иона Mn (пунктирная линия).

На рисунке 4 показаны экспериментальные спектры для плёнки с концентрацией марганца 1% и рассчитанные спектры для Mn в позиции замещения цинка с с уточненными межатомными расстояниями с использованием многомерной интерполяции спектров. Положение особенностей D и E намного лучше для уточненной модели. EXAFS анализ показал такие же значения межатомных расстояний для образцов, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии<sup>35</sup>.

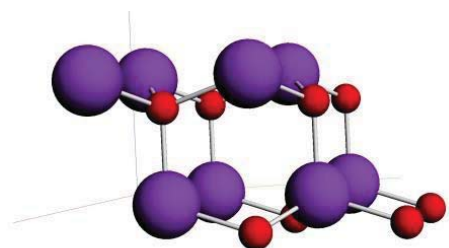
Структурный параметр (межатомное расстояние)	Число соседних атомов	Тип атомов	Расстояние, Å	
			Кристаллический ZnO	Результат оптимизации
P <sub>1</sub>	1	O	1.80	2.03
P <sub>2</sub>	3	O	2.04	2.02
P <sub>3</sub>	12	Zn	3.23	3.23

**Таблица 1.** Результаты определения структурных параметров в (Mn,Zn)O методом многомерной интерполяции спектров XANES спектров К-края Mn в сравнении с межатомными расстояниями в кристаллическом ZnO.

*Расчеты ZnO:Mn методом функционала электронной плотности*

Метод функционала электронной плотности для периодических систем<sup>30</sup>, реализованный в программном комплексе ADF\_Band2007, был использован для оптимизации локальной атомной структуры в пленках ZnO:Mn и расчетов полных плотностей состояний системы ZnO:Mn. Полученные результаты (см. рисунок 6) подтверждают, что при внедрении атомов марганца в решетку оксида цинка образуется магнитный момент, за счет разницы в спин-верх и спин-вниз плотностях состояний. Были протестированы различные обменно-корреляционные функционалы, влияние различного количества уровней принимаемых за остовные. На рисунке 5 показана суперячейка ZnO (2\*2\*1), используемая в расчетах. Один атом цинка в ней замещался на марганец. Размер ячейки выбран как компромисс между точностью и вычислительным временем.

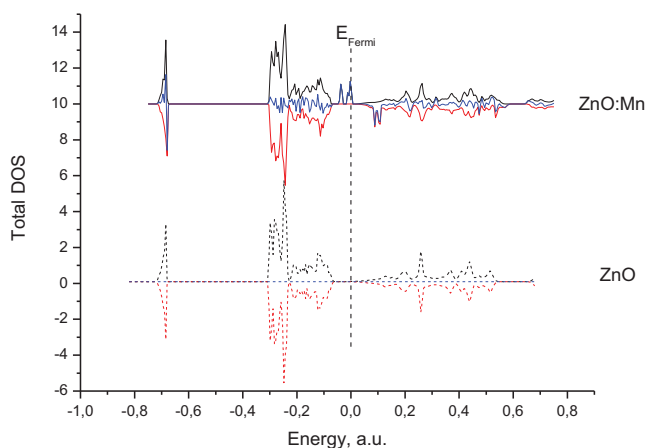
Расчеты для оксида цинка без дефектов с теми же размерами ячеек и неструктурными параметрами показали очень малые изменения межатомных расстояний, что подтверждает адекватность используемой методики. Результаты геометрической оптимизации приведены в таблице 2.



**Рисунок 5.** Используемая в расчетах ячейка 2\*2\*1.

Параметры расчетов	Расстояние Mn-O, Å	Расстояние Mn-Zn, Å
Начальная структура ZnO	1,80 (вдоль с)	3,21 (в плоскости с)
	1,97	3,25
ZnO:Mn	2.02	3,21
	2.02	3,25

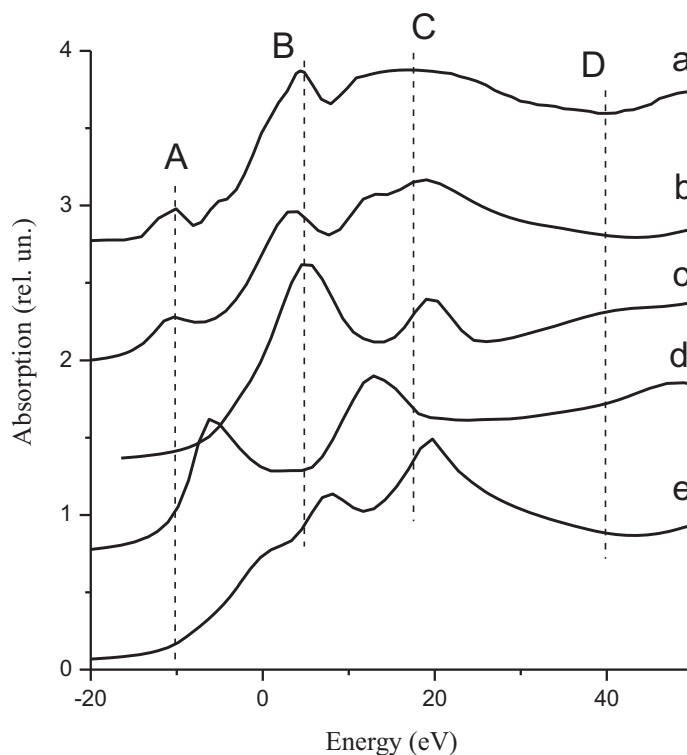
**Таблица 2.** Результаты оптимизации локальной атомной структуры пленок ZnO:Mn.



**Рисунок 6.** Спин-поляризованные плотности состояний оксида цинка (с суперячейкой 2\*2\*1) и системы ZnO:Mn с уточненными межатомными расстояниями.

### Исследование системы GaN:Mn с концентрацией легирования 1%

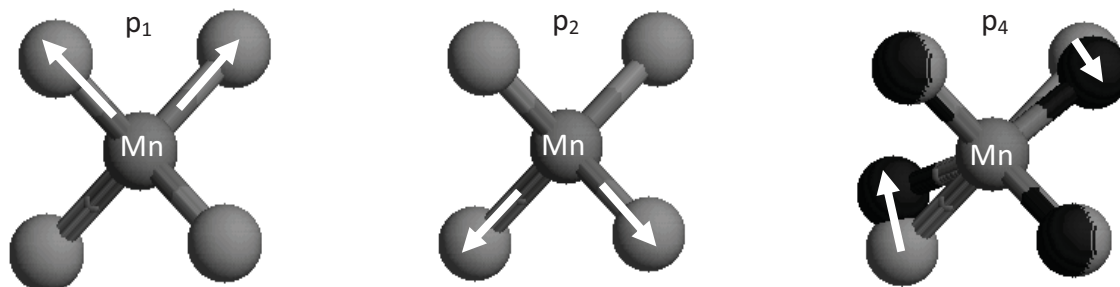
На рисунке 7 показаны экспериментальный XANES спектр для образца с концентрацией легирования 1% и теоретические спектры для различных положений одиночного атома Mn в решетке оксида цинка. Было рассмотрены позиции замещения галлия, междоузлий или азота. Ясно, что марганец в позиции азота – очень маловероятная модель. Однако, огромная разница с экспериментом показывает чувствительность методики к локальной атомной структуре около марганца. Предкраевая особенность существует только для марганца в позиции галлия. Относительные интенсивности особенностей В и С также сильно отличаются для обеих моделей замещения междоузлия. Модель замещения Mn в позицию Ga дает наилучшее согласие с экспериментом, однако энергия минимума D и форма пиков В и С не совершенна.



**Рисунок 7.** Экспериментальный спектр XANES за K-краем Mn в образце GaN:Mn с концентрацией легирования 1% (линия “a”) и теоретические спектры для различных позиций одиночного атома Mn в решетке GaN: линия “b” - замещения Ga, линия “d” - замещение азота, и замещения тетраэдрического междоузлия с ближайшим окружением из атомов азота или галлия, линии “c” и “d”, соответственно.

В расчетах XANES спектров важно выбрать достаточно большую область около поглощающего атома. В нашем случае она была  $6\text{\AA}$ , что соответствует 90 атомам. Кроме того, изменения структурных параметров в разумных пределах для дальних сфер влияет слабо на форму спектра XANES. Мы выбрали следующие параметры локальной атомной структуры (см. рисунок 8):

- $p_1$  – расстояние до 2х атомов кислорода из первой координационной сфере
- $p_2$  – расстояние до других 2х атомов кислорода из первой координационной сфере
- $p_3$  – расстояние до второй координационной сферы
- $p_4$  – угол, определяющий структурный беспорядок



**Рисунок 8.** Предложенные структурные параметры. Атом марганца окружен 4мя атомами азота, которые образуют тетраэдр (на рисунке). Подробнее описано в тексте.

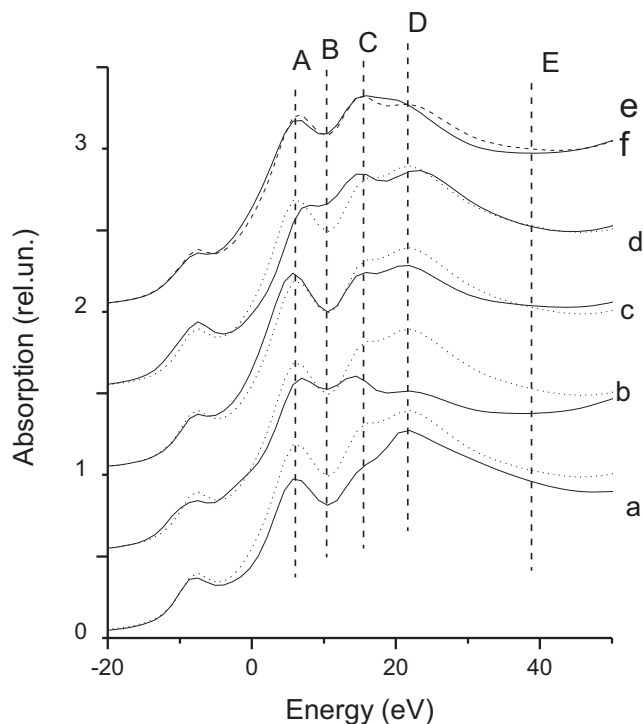
Пределы варьирования были следующие (относительно кристаллического GaN): 10% для расстояний и  $20^0$  для угла. Из сравнения теоретических спектров, приведенных на рисунке 9, форма спектра сильно чувствительна к длинам связей. Позиция минимума E движется в сторону больших энергий для увеличения межатомных расстояний, и, наоборот, её энергия уменьшается для больших межатомных расстояний. Интенсивность пика D уменьшается, а особенностей A и C возрастает с увеличением межатомных расстояний. Интенсивность минимума D зависит только от расстояния до второй координационной сферы. Форма пика D и E обладает сильной угловой зависимостью. Сильная чувствительности спектра рентгеновского поглощения к изменениям структурных параметров означает, что в таких данных действительно содержится информация о локальной атомной структуре. Используя пошаговое построение полинома, мы получили следующий его вид, который достаточно точно воспроизводит расчеты методом полного многократного рассеяния для любых значений структурных параметров в заданных пределах варьирования:

$$\begin{aligned} \mu_i(p_1 + \delta p_1, \dots, p_4 + \delta p_4) = & \mu(p_1, \dots, p_4) + \sum A_n \delta p_n + \sum B_{nm} \delta p_n \delta p_m + \\ & + \sum C_{1nm} \delta p_1 \delta p_n \delta p_m + C_{234} \delta p_1 \delta p_n \delta p_m + \sum_{n \neq 1} C_{11n} \delta p_1^2 \delta p_n + \sum_{n \neq 2} C_{22n} \delta p_2^2 \delta p_n + \\ & + D_{1234} \delta p_1 \delta p_2 \delta p_3 \delta p_4 \end{aligned}$$

для каждого значения по энергии и  $n, m=1, 2, 3, 4$ .

На рисунке 10 показаны теоретические спектры для оптимизированной структуры и экспериментальная кривая. Интерполированный спектр от рассчитанного ab-initio отличаются очень слабо, что подтверждает точность интерполяции. Результаты EXAFS<sup>36</sup> совпадают с полученными из анализа XANES.

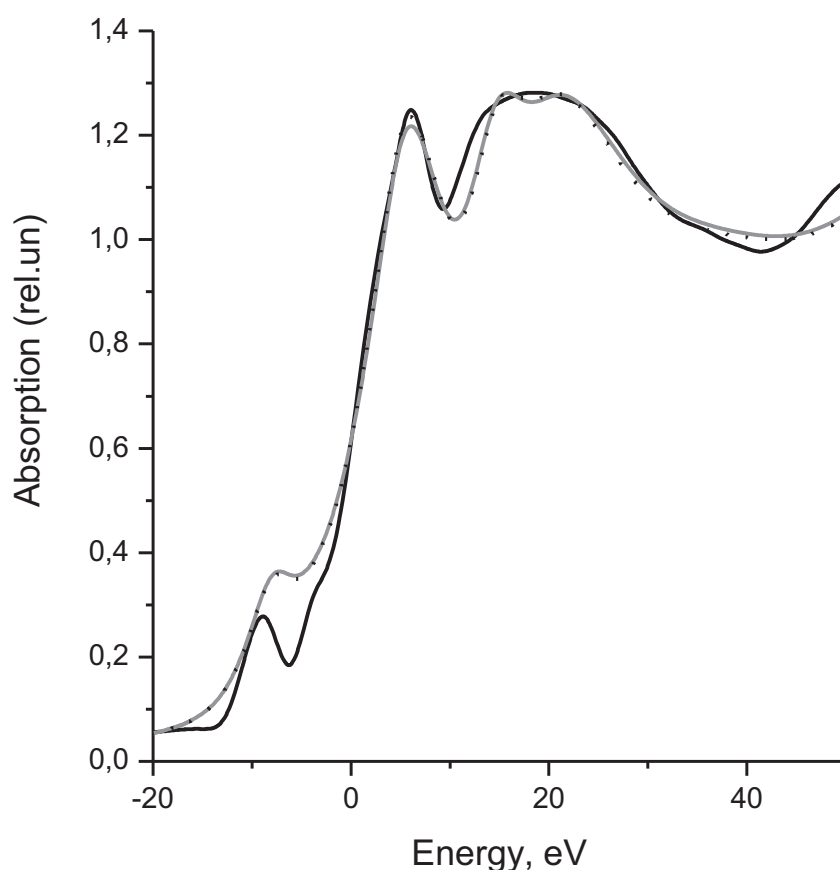
В случае 4х структурных параметров нам потребовалось только 38 расчетов ab-initio (конечно это число в первую очередь зависит от пределов варьирования), тогда как в MXAN число таких расчетов равно числу точек в пространстве структурных параметров, которые необходимы для минимизации отклонения теоретического спектра от экспериментального (обычно это число около 1000 или больше).



**Рисунок 9.** Расчитанные ab-initio спектры XANES за K-краем Mn для различных наборов структурных параметров. Пунктирная линия соответствует стартовой структуре (Mn в позиции замещения Ga, все структурные параметры такие же как около Ga в кристаллическом GaN), штриховая линия соответствует набору “f”, сплошные линии соответствуют наборам структурных параметров, приведенных в таблице 3

**Таблица 3.** Наборы структурных параметров соответствующие расчетам на рисунке 9. Расстояния в Å, углы в градусах.

Набор параметров	$p_1$ (Mn-N, Mn-N)	$p_2$ (Mn-N, Mn-N)	$p_3$ (Mn-Ga)	$P_4$ (angle)
Стартовая структура	1.93	1.93	3.15	0
a	1.83	1.83	2.99	0
b	2.12	2.12	3.46	0
c	2.12	1.93	3.15	0
d	1.93	1.93	3.46	0
e	2.03	2.03	3.31	20
f	2.03	2.03	3.31	0



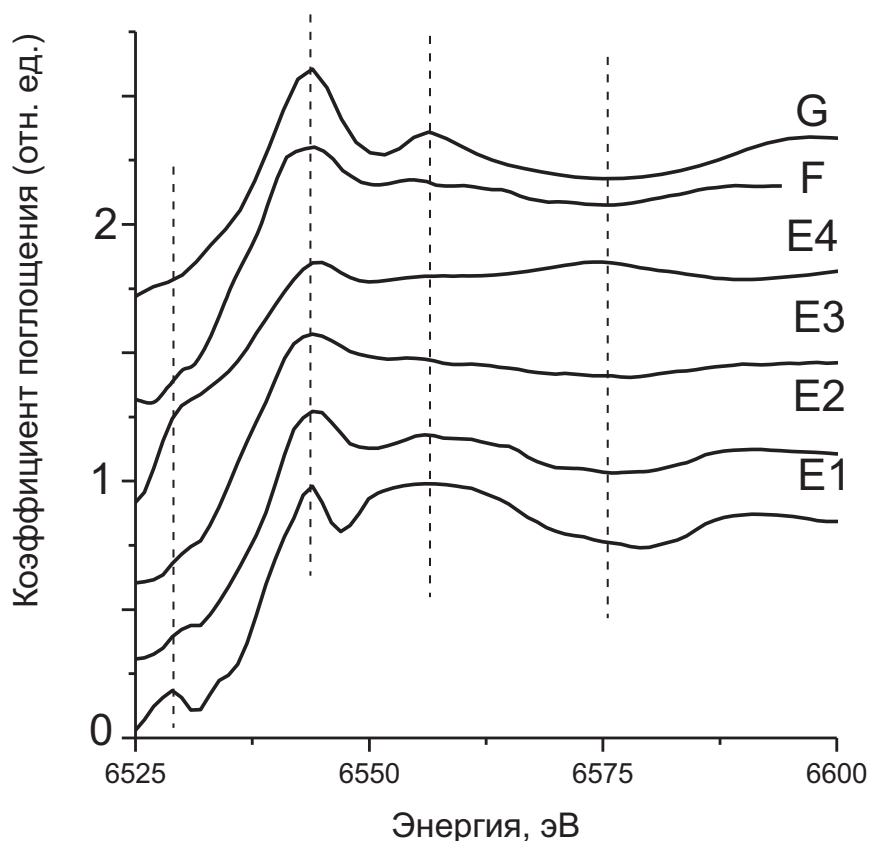
**Рисунок 10.** Экспериментальный спектр XANES за К-краем Mn (сплошная черная линия), рассчитанный ab-initio спектр (сплошная серая линия) и интерполированный (пунктирная черная линия) для оптимизированной модели (Mn в позиции цинка). Рассчитанная и интерполированная кривые так близки, что их трудно отличить друг от друга на простым взглядом.

**Таблица 4.** Сравнение параметров локальной атомной структуры около марганца в GaN:Mn и в около Ga в кристаллическом GaN.

Структурный параметр	GaN:Mn	Структурный параметр	GaN
Расстояние Mn-N	2.03 Å ±0.02Å	Расстояние Ga-N	1.93 Å
Расстояние Mn-N	2.03 Å ±0.02 Å	Расстояние Ga-N	1.93 Å
Расстояние Mn-Ga	3.18 Å ±0.03 Å	Расстояние Ga-Ga	3.15 Å
Угол	0°±5°	Угол	0°

### Исследование системы GaN:Mn с различными концентрациями марганца

В нашем случае было установлено, что число основных компонент для серии образцов GaN:Mn с различными концентрациями легирования равно трём. При повышении концентрации Mn могут встречаться как отдельные одиночные атомы в решетке GaN, так и кластеры металлического марганца. Этим экспериментам соответствовали первые две основные компоненты. Какой фазе марганца соответствует третья (неизвестная) компонента “a priori” известно не было. Весовые коэффициенты (концентрации) каждой из компонент даны в таблице 5. Для описания третьей компоненты было предложено несколько моделей. Наилучшее согласие с экспериментом дало использование соединения  $Mn_2N$ , со структурой, взятой из литературы<sup>37</sup>. Соответствующие спектры приведены на рисунке 11. Методом анализа основных компонент показано, что кривые E2 и E3 являются линейной комбинацией кривых E1, E4 и F. Теоретический спектр G соединения  $Mn_2N$  обладает хорошим согласием со спектром неизвестной компоненты F.



**Рисунок 11.** Экспериментальные спектры К – края Mn в тонких пленках  $Ga_{1-x}Mn_xN$  с  $x=0,010$ ,  $x=0,025$  и  $x=0,100$  (линии E1, E2 и E3, соответственно), и К край Mn в металлическом марганце (E4), F – выделенный из них спектр неизвестной компоненты. Методом анализа основных компонент показано, что кривые E2 и E3 являются линейной комбинаций кривых E1, E4 и F. Теоретический спектр G соединения  $Mn_2N$  обладает хорошим согласием со спектром неизвестной компоненты F.

Образец	Весовые коэффициенты (концентрации) каждой из компонент		
	Одиночные атомы Mn в решетке GaN	Mn <sub>2</sub> N	Металлический Mn
Ga <sub>0.990</sub> Mn <sub>0.010</sub> N	100%	0%	0%
Ga <sub>0.975</sub> Mn <sub>0.025</sub> N	35%	63%	2%
Ga <sub>0.900</sub> Mn <sub>0.100</sub> N	2%	77%	21%

**Таблица 5.** Результаты применения метода анализа основных компонент.

Таким образом, количественный анализ XANES спектров К - края Mn показал, что с ростом концентрации марганца в тонких плёнках Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>N марганец образует следующие соединения: для наименьших концентраций характерны одиночные атомы Mn в решетке GaN, большая часть атомов марганца замещает атомы галлия, и около 20% занимают тетраэдрические междоузлия. Межатомные расстояния вокруг иона Mn немного увеличиваются по сравнению с кристаллическим GaN. При повышении концентраций марганца образуются преимущественно кластеры Mn<sub>2</sub>N и металлического марганца.

## Выводы

Точное определение локальной атомной структуры около атомов марганца важно для понимания магнитных свойств разбавленных магнитных полупроводников. В недавно разработанной теории магнетизма для DMS<sup>16</sup>, учитывающей эффект Ян-Теллера и спин-орбитальное взаимодействие с решеткой, искажения матрицы (кристаллической решетки ZnO или GaN) играет важную роль при взаимодействии магнитных ионов (в нашем случае – Mn). В рамках этого подхода симметрия первой координационной сферы около магнитного иона крайне важна. Полученные результаты, в случае оксида цинка, говорят о том, что симметрия около марганца близка к кубической (в силу того что расстояния до всех атомов кислорода первой координационной сферы одинаковы и равны 2.02Å). В этом случае спины будут упорядочиваться по-другому, чем в неискаженной гексагональной решетке оксида цинка. Это будет усложнять магнитное упорядочение. Более того, теоретически предсказанные методом функционала плотности магнитные моменты на атомах марганца варьируются от 2.5μ<sub>B</sub> до 4μ<sub>B</sub><sup>38</sup>, в зависимости от концентрации дефектов, тогда как обычно наблюдаемые в эксперименте значения в десять раз меньше<sup>39</sup>. Локальное разупорядочение в первой координационной сфере может объяснять это явление.

В случае GaN:Mn новый метод количественного анализа XANES спектров показывает, что сохраняется кубическая симметрия решетки GaN и нет беспорядка в ближайшем окружении атомов марганца. Получены следующие межатомные расстояния Mn-N = 2.03Å и Mn-Ga = 3.18Å. Погрешности определения структурных параметров меньше чем при анализе EXAFS спектров: примерно одинаковые для атомов из первой координационной сферы и 0.03Å для второй координационной сферы, (в EXAFS обычно около 0.10Å). Это объясняется многократным рассеянием фотоэлектрона в XANES области, в отличие от однократного в EXAFS части спектра. Показано, что образуются включения металлического марганца при повышении его концентрации в GaN.



Таким образом, установлена трехмерная локальная атомная структура около магнитных атомов в двух сходных системах, которая подтверждается теоретическими расчетами и может быть использована в дальнейших объяснениях природы магнетизма в разбавленных магнитных полупроводниках. Показано, что метод многомерной интерполяции может быть использован не только для металлоорганических соединений, для которых был изначально разработан, но и для других материалов с неточно известной структурой: дефекты и включения в твердых телах, вещество в экстремальных условиях, активные центры белков и т.д.

### Приложение 1. Метод многомерной интерполяции спектров

Основная идея метода многомерной интерполяции это построение интерполяционного полинома, который достаточно точно воспроизводит теоретический спектр рентгеновского поглощения для любого набора параметров в заданных пределах варьирования. Для построения полинома используется следующее разложение:

$$\mu_i(E, p_1 + \delta p_1, p_2 + \delta p_2, \dots, p_n + \delta p_n) = \mu(E, p_1, p_2, \dots, p_n) + \sum_n A_n(E) \delta p_n + \sum_{m,n} B_{m,n}(E) \delta p_m \delta p_n + \dots$$

где  $\mu_i(E)$  – интерполированный спектр,  $\mu(E)$  – рассчитанный методом многократного рассеяния коэффициент поглощения,  $(p_1, p_2, \dots, p_n)$  – начальный набор структурных параметров и  $\delta p_n$  – приращение параметра  $p_n$ .

Зависящие от энергии коэффициенты  $A_n(E)$ ,  $B_{mn}(E)$ ,... могут быть получены из результатов ab-initio расчётов  $\mu(E, p_1', p_2', \dots, p_n')$  для определённых значений структурных параметров  $(p_1', p_2', \dots, p_n')$ , называемых узлами интерполяции, решая линейную систему уравнений  $\mu_i(E, p_1', p_2', \dots, p_n') = \mu(E, p_1', p_2', \dots, p_n')$ . Во многих случаях небольшое число слагаемых разложения необходимо, чтобы точно описать изменения в спектрах. При этом используется пошаговая стратегия построения интерполяционного полинома, позволяющая проверять погрешность интерполяции. Точность интерполяционного полинома проверяется на некоторых контрольных точках. Если разница между рассчитанным ab-initio спектром рентгеновского поглощения и интерполированным велика, то эта контрольная точка на следующем шаге построения используется как узел интерполяции. Для сравнения интерполированного  $\mu_i(E)$  и экспериментального  $\mu_{\text{exp}}(E)$  спектра используется критерий

среднеквадратичного отклонения:  $F = \frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} [\mu_i(E) - \mu_{\text{exp}}(E)]^2 dE$  с нормировкой всех

спектров  $\frac{1}{E_2 - E_1} \int_{E_1}^{E_2} \mu^2(E) dE = 1$ . Подробное описание метода многомерной интерполяции

спектров можно найти в работе<sup>40</sup>.

### Приложение 2. Метод анализа основных компонент

Для анализа процессов, происходящих при повышении концентрации ионов Mn в GaN, был использован метод анализа основных компонент. Он состоит в следующем: пусть матрица **A** из n экспериментальных спектров имеет следующий вид:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mu_{11} \mu_{12} \dots \mu_{1n} \\ \mu_{21} \mu_{22} \dots \mu_{2n} \\ \dots \dots \dots \dots \\ \mu_{m1} \mu_{m2} \dots \mu_{mn} \end{pmatrix}$$

Здесь  $\mu_{ij}$  – значение коэффициента поглощения  $j$  – го спектра при определенном значении энергии  $E_i$ . Если эти спектры являются линейной комбинацией  $l$  спектров ( $l < n$ ) то матрицу  $\mathbf{A}$  можно представить в виде:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mu_{11}^* \mu_{12}^* \dots \mu_{1l}^* \\ \mu_{21}^* \mu_{22}^* \dots \mu_{2l}^* \\ \dots \dots \dots \dots \\ \mu_{m1}^* \mu_{m2}^* \dots \mu_{ml}^* \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \chi_{11} \chi_{12} \dots \chi_{1n} \\ \chi_{21} \chi_{22} \dots \chi_{2n} \\ \dots \dots \dots \dots \\ \chi_{l1} \chi_{l2} \dots \chi_{ln} \end{pmatrix}$$

где  $\mathbf{B} = (\mu_{ij}^*)$  – матрица абстрактных спектров, линейная комбинация которых даёт экспериментальные спектры, и  $\mathbf{C} = (\chi_{ij})$  – матрица весовых коэффициентов  $i$  – го абстрактного спектра в  $j$  – ом экспериментальном. Спектры называются абстрактными т.к. могут быть отрицательными, а весовые коэффициенты могут быть больше единицы, т.е. не иметь физического смысла. Однако, матрицы  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{C}$  выбираются неоднозначно, т. к. справедливо равенство:  $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{D} \times \mathbf{D}^{-1} \times \mathbf{C}$ , где  $\mathbf{D} \times \mathbf{D}^{-1} = \mathbf{E}$ . Матрицу  $\mathbf{B}' = \mathbf{B} \times \mathbf{D}$  можно рассматривать как новую (выбранную другим способом) матрицу спектров, а матрицу  $\mathbf{C}' = \mathbf{D}^{-1} \times \mathbf{C}$  как новую матрицу весовых коэффициентов. Элементы матрицы  $\mathbf{D}$  выбираются таким образом, чтобы “абстрактные” спектры были неотрицательными, нормированными, весовые коэффициенты лежали в пределах от 0 до 1. Таким образом, абстрактные спектры преобразуются в реальные физические.

Однако, в силу случайных погрешностей эксперимента, равенство  $\mathbf{A} = \mathbf{B} \times \mathbf{C}$  выполняется лишь приближенно. Для определения истинного числа  $l$  основных компонент использовалась оценка функции внутренних ошибок<sup>41</sup>, которая позволяет определить, какое число компонент действительно связано с реальными спектрами, а не с шумом эксперимента.

## Список литературы

- 1 S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnár, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, D. M. Treger // Science (2001) 294, 1488
- 2 Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma // Rev. Mod. Phys. (2004) 76, 323
- 3 T. Dietl et al Science 287 1019 (2000)
- 4 D'ACAPITO *et al.* PHYSICAL REVIEW B **73**, 035314 (2006)
- 5 G. Martínez-Criado, A. Somogyi, S. Ramos, J. Campo, R. Tucoulou, M. Salome, and J. Susini, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann // Appl Phys Lett (2005) 86 , 131927
- 6 Granville *et al.* J. Appl. Phys. **100**, 084310 (2006)
- 7 S. Dhar, O. Branat, A. Trampert, K. J. Friedland, Y. J. Sun, K. H. Ploog // Phys. Rev. B (2003) 67, 165205.
- 8 Sarigiannidou E., Wilhelm F., Monroy E. et al. // Physical Review B. 2006 V.74 041306
- <sup>9</sup> M. Van Schilfgaarde and O. N. Myrasov, Phys. Rev. B (2001) 63, 233205

- 
- <sup>10</sup> M. Berciu and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* (2001) 87, 107203
- <sup>11</sup> G. Martínez-Criado, A. Somogyi, S. Ramos, J. Campo, R. Tucoulou, M. Salome, and J. Susini, M. Hermann, M. Eickhoff, and M. Stutzmann // *Appl Phys Lett* (2005) 86 , 131927
- <sup>12</sup> E. Sarigiannidou, F. Wilhelm, E. Monroy, R. M. Galera, E. Bellet-Amalric, A. Rogalev, J. Goulon, J. Cibert, and H. Mariette *PHYSICAL REVIEW B* **74**, 041306, 2006
- <sup>13</sup> *Journal of Crystal Growth* 251 (2003) 331–336 P.P. Chen, H. Makino, J.J. Kim, T. Yao
- <sup>14</sup> H. Chou, C.P. Lin, J.C.A. Huang, H.S. Hsu, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 245210.
- <sup>15</sup> V. Bryksa, W. Nolting, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 064417.
- <sup>16</sup> G.F. Dionne, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 09C509.
- <sup>17</sup> O. Mounkachi, et al., *Physica A* (2009), doi:10.1016/j.physa.2009.04.035.
- <sup>18</sup> S. Granville, F. Budde, B. J. Ruck, H. J. Trodahl G. V. M. Williams, A. Bittar, M. Ryan, J. Kennedy and A. Markwitz, J. B. Metson, K. E. Prince, J. M. Cairney, M. C. Ridgway // *J. Appl Phys* (2006) 100, 084310
- <sup>19</sup> M. Sato, H. Tanida, K. Kato, T Sasaki, Y Yamamoto, S Sonoda, S Shimizu, H. Hori // *Jpn J. Appl Phys* (2002) 41, 4513.
- <sup>20</sup> O. Sancho-Juan, A. Cantarero, G. Martínez-Criado, D. Olguín, N. Garro, A. Cros, M. Salomé, J. Susini, S. Dhar, K. Ploog // *Phys Stat Sol b* (2006) 243, 1692
- <sup>21</sup> A. Titov, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, H. Mariette, J. Cibert, A. E. Merad, G. Merad, M. B. Kanoun, E. Kulatov, Yu. A. Uspenskii // *Phys Rev B* (2005) 72, 115209
- <sup>22</sup> X. Biquard, O. Proux, J. Cibert, D. Ferrand, H. Mariette, R. Giraud, and B. Barbara // *J. Superconduct* (2003) 16, 127
- <sup>23</sup> Delta Longa S, Arcovito A, Girasole M, Hazemann J L and Benfatto M, *Phys Rev Lett* 87 155501
- <sup>24</sup> Novikov et al, *J. Vac Sci Technol B* **23**, 1294 (2005).
- <sup>25</sup> Ankudinov A.L., Ravel B., Rehr J.J., Conradson S.D. // *Physical Review B*. 1998 V.58 7565
- <sup>26</sup> Joly Y. // *Physical Review B*. 2001 V.63 125120
- <sup>27</sup> Smolentsev G., Soldatov A. // *Journal of Synchrotron Radiation* 2006 V. 13 p. 19-29
- <sup>28</sup> Ressler T., Wong J., Roos J., Smith I.L. // *Environmental Science and Technology* 2000 V.34 p. 950-958
- <sup>29</sup> Beauchemin S., Hesterberg D., Beauchemin M. // *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 2002 V.66 p. 83-91
- <sup>30</sup> G. te Velde and E.J.Baerends, *Phys Rev B* 44 (1991) 7888.
- <sup>31</sup> Wei Xu, Yingxue Zhou, Xinyi Zhang, Dongliang Chen, Yaning Xie, Tao Liu, Wensheng Yan, Shiqiang Wei, *Solid State Communications* 141 (2007) 374–377
- <sup>32</sup> A.V. Soldatov, G. Smolentsev, A. Kravtsova, G. Yalovega, M.C. Feiters, G.A. Metselaar, Y. Joly, *Rad. Phys. Chem.* (2006) 75, 1866-1868
- <sup>33</sup> G. Smolentsev, A.V. Soldatov, M.C. Feiters, *Phys Rev B* (2007) 75, 144106
- <sup>34</sup> G. Smolentsev, A.V. Soldatov, Y. Joly, S. Pascarelli, G. Aquilanti // *Rad. Phys. Chem.* (2006) 75, 1571-1573
- <sup>35</sup> Wei Xu, Yingxue Zhou, Xinyi Zhang, Dongliang Chen, Yaning Xie, Tao Lie, Wensheng Yan, Shiqiang Wei, *Sol. State Comm.* 141 (2007) 374–377.
- <sup>36</sup> Bo He, Xinyi Zhang, Shiqiang Wei, Hiroyuki Oyanagi, Sergei V. Novikov, Kevin W. Edmonds, C. Thomas Foxon, Gui'en Zhou, Yunbo Jia // *Appl Phys Lett* (2006) 88 051905

- 
- <sup>37</sup> Aoki M., Yamane H., Shimada M., Kajiwara T.// Materials Research Bulletin 2004 V.39 p.827-832
- <sup>38</sup> D. Iusan, B. Sanyal, O. Eriksson, Phys. Rev. B 74 (2006) 235208.
- <sup>39</sup> M. Ungureanu, H. Schmidt, H. von Wenckstern, H. Hochmuth, M. Lorenz, M. Grundmann, M. Fecioru-Morariu, G. Guntherodt, Thin Solid Films 515 (2007) 8761\_8763.
- <sup>40</sup> Смоленцев Г.Ю., Солдатов А.В. Рентгеновская спектроскопия – анализ наноразмерной структуры вещества. Ростов – на – Дону: Мини - Тайп, 2006, 88с.
- <sup>41</sup> Malinowski E.R. Factor analysis in chemistry. New York: John Wiley & Sons. 1991. 20.1/203