

INSTYTUT FIZYKI
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Poszukiwanie funkcjonalności
spintronicznych w strukturach GaN
zawierających Mn lub Fe**

Karolina Kalbarczyk

Praca doktorska wykonana w Środowiskowym Laboratorium
Badań Kriogenicznych i Spintronicznych

PROMOTOR
prof. dr hab. Maciej Sawicki

Warszawa 2023

Podziękowania

Pragnę serdecznie podziękować prof. dr. hab. Maciejowi Sawickiemu, mojemu promotorowi, za opiekę nad przebiegiem pracy naukowej oraz wszechstronną pomoc przy realizacji rozprawy doktorskiej

Zespołowi prof. Alberty Bonanni z Uniwersytetu w Linz za przygotowanie za pomocą metody MOVPE warstw zawierających (Ga,Mn)N i GaN:Fe oraz ich wszechstronną charakteryzację strukturalną

Dr Katarzynie Gas za przygotowanie warstw (Ga,Mn)N metodą MBE, wykonanie pomiarów magnetycznych, osadzanie wysokiej jakości warstw izolującego tlenku metodą ALD oraz merytoryczne wsparcie podczas prac badawczych i procesu przygotowywania rozprawy

Dr. Markowi Foltynowi za naukę litografii elektronowej oraz usilne starania i nieocenioną pomoc w przygotowaniu mostków powietrznych

Dr Magdalenie Majewicz oraz dr. Dariuszowi Sztenkielowi za pomoc w realizacji pomiarów struktur GaN:Fe przy wykorzystaniu technik modulacyjnych

Dr. hab. Krzysztofowi Dybko serdecznie dziękuję za pomoc przy przeprowadzaniu pomiarów transportowych złącza Schottkiego do (Ga,Mn)N

Mgr. inż. Piotrowi Nowickiemu za wskazówki technologiczne, pomoc na etapie napyłania metalizacji oraz motywację i wiarę w moje możliwości, gdy mi samej jej brakowało

Pragnę również serdecznie podziękować Arturowi Boberowi za wyrozumiałość, cierpliwość i okazane wsparcie

Dziękuję Wszystkim Koleżankom i Kolegom z Instytutu Fizyki PAN za miłą atmosferę w pracy, za pozytywne, i tej mniej pozytywne rozmowy

oraz ...

Osobne podziękowania składam moim bliskim, w szczególności Rodzicom, którzy zawsze byli dla mnie wsparciem i dbali abym mogła realizować swoje pasje.

Dziękuję Tomaszowi Zabłotnemu, mojemu partnerowi, za cierpliwość, ciągłe wsparcie oraz merytoryczną pomoc w przygotowaniu oprawy graficznej. Bez Ciebie by się nie udało, dziękuję!

Spis treści

SPIS SKRÓTÓW	1
1. WSTĘP – CEL I MOTYWACJA PRACY	2
2. FUNKCJONALNOŚCI SPINTRONICZNE	4
2.1. GIGANTYCZNY MAGNETOOPÓR (GMR).....	4
2.2. MAGNETOOPÓR TUNELOWY (TMR)	6
2.3. SPINOWY EFEKT HALLA	8
2.4. PRZENIESIENIE SPINOWEGO MOMENTU PĘDU (STT).....	10
2.5. FILTR SPINOWY	12
2.6. EFEKT PIEZOELEKTROMAGNETYCZNY W GaN Z Mn	14
3. PODSTAWOWE INFORMACJE DOTYCZĄCE BADANYCH KRYSTAŁÓW	15
3.1. AZOTEK GALU - GaN	15
3.1.1. Struktura krystalograficzna	15
3.1.2. Struktura pasmowa	19
3.1.3. Właściwości GaN	21
3.2. (Ga,Mn)N	23
3.3. GaN DOMIESZKOWANY JONAMI ŻELAZA	27
3.4. METODY EPITAKSJALNE WZROSTU STRUKTUR KRYSTALICZNYCH	30
3.4.1. Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE	30
3.4.2. Epitaksja z wiązek molekularnych MBE.....	31
4. APARATURA POMIAROWA	33
4.1. MAGNETOMETR SQUID MPMS-XL FIRMY QUANTUM DESIGN.....	33
4.2. WZMACNIACZE HOMODYNOWE SR 830 I SR 860	39
4.3. UKŁAD DO CHARAKTERYZACJI MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH 4200-SCS FIRMY KEITHLEY	42
4.4. REAKTYWNE TRAWIENIE JONOWE	43
4.5. CHEMICZNE OSADZANIE Z FAZY GAZOWEJ CVD	44
4.6. TECHNIKA OSADZANIA WARSTW ATOMOWYCH ALD	46
4.7. SKANINGOWY MIKROSKOP ELEKTRONOWY NEON 40 FIRMY ZEISS– OBRAZOWANIE ORAZ LITOGRAFIA	47
4.8. PROCEDURA PRZYGOTOWANIA PRÓBKII DO POMIARÓW	54
5. WYNIKI DOŚWIADCZALNE	61
5.1. BADANIE STRUKTUR ZAWIERAJĄCYCH WARSTWĘ (Ga,Mn)N	61
5.1.1. (Ga,Mn)N – warstwy MOVPE, podejście 1	62
5.1.2. (Ga,Mn)N – warstwy MOVPE, podejście 2	72
5.1.3. (Ga,Mn)N – warstwy MOVPE, podejście 3	76
5.1.4. (Ga,Mn)N – warstwy MBE.....	82
5.2. BADANIE STRUKTUR ZAWIERAJĄCYCH FERROMAGNETYCZNE NANOKRYSTAŁY BOGATE W Fe	96
5.2.1. Bezpośrednie pomiary magnetyczne.....	100
5.2.2. Pomiary elektryczne	109
6. PODSUMOWANIE.....	123
DOROBK NAUKOWY	127
BIBLIOGRAFIA	129

Spis skrótów

AFM - mikroskop sił atomowych (ang. Atomic Force Microscope)

ALD - technika osadzania warstw atomowych (ang. Atomic Layer Deposition)

CVD - chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. Chemical Vapour Deposition)

DMS - półprzewodniki magnetyczne (ang. Diluted Magnetic Semiconductors)

EDS - spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii (ang. Energy-dispersive X-ray spectroscopy)

FM - ferromagnetyzm (ang. ferromagnet/ferromagnetic)

GMR - gigantyczny magnetoopór (ang. Giant magnetoresistance)

HEMT - tranzystor o wysokiej ruchliwości elektronów (ang. high electron mobility transistor)

HRTEM - transmisyjna mikroskopia elektronowa wysokiej rozdzielczości (ang. High-resolution transmission electron microscopy)

IF PAN - Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk (ang. Institute of Physics, Polish Academy of Sciences)

IPA - izopropanol (ang. Isopropyl alcohol)

MBE - epitaksja z wiązek molekularnych (ang. molecular beam epitaxy)

PAMBE - epitaksja z wiązek molekularnych wspomagana plazmowo (ang. plasma-assisted MBE)

MIBK - metyloizobutyloketon

MMA - polimetakrylan metylu - kwas metakrylowy

MOVPE - epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (ang. metal-organic vapour phase epitaxy)

MTJ - magnetyczne złącze tunelowe (ang. magnetic tunnel junction)

PEME - efekt piezoelektromagnetyczny (ang. piezoelectromagnetic effect)

PMMA - poli(metakrylan metylu)

RIE - reaktywne trawienie jonowe (ang. reactive ion etching)

STT - przeniesienie spinowego momentu siły (ang. spin transfer torque)

SQUID - nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (ang. superconducting quantum interference device)

TDD - gęstość dyslokacji przenikających (ang. threading dislocation density)

TMR - tunelowy magnetoopór (ang. Tunnel magnetoresistance)

1. Wstęp – cel i motywacja pracy

Spintronika jest młodą dziedziną fizyki, której rozwój związany jest z potencjalnymi zastosowaniami w kilku technologiach. Jej postęp został zainicjowany poprzez odkrycie zjawiska gigantycznego magnetooporu [Baibich_1988, Binash_1989]. Główną ideą jest wykorzystanie własności elektronu, jaką jest spin oraz manipulacja prądem spolaryzowanym spinowo. Uwzględnienie spinowego stopnia swobody pozwala definiować i przewidywać nowe efekty oraz funkcjonalności. Generowanie prądów spinowo spolaryzowanych jest możliwe poprzez wykorzystanie oddziaływania spinu na właściwości transportowe elektronów. Po raz pierwszy ten efekt został wskazany przez Motta [Mott_1936]. Ewolucja spintroniki, poczynając od efektu GMR, eksponowała inne zjawiska związane z kontrolą i manipulowaniem prądem spolaryzowanym spinowo.

Podczas przeprowadzania doświadczeń w celu przygotowania rozprawy jako macierzysty półprzewodnik wykorzystywany był azotek galu (GaN). Jest on, obok krzemu (Si), jednym z ważniejszych materiałów wykorzystywanych w elektronice. Dzięki unikalnym właściwościom urządzenia oparte na GaN mają doskonałe parametry w porównaniu z urządzeniami przygotowanymi na bazie Si. Szerzej charakterystyka GaN została opisana w rozdziale 3.

Półprzewodniki magnetyczne (nazywane rozcieńczonymi półprzewodnikami magnetycznymi – ang. diluted magnetic semiconductors DMS) łączą właściwości magnetyczne i półprzewodnikowe. Charakteryzują się przerwą wzbronioną oraz silnymi właściwościami magnetycznymi, w tym uporządkowaniem magnetycznym. Tego typu materiały otrzymuje się poprzez zastąpienie pewnej liczby jonów pierwiastka z macierzystego półprzewodnika przez jony pierwiastka metalu przejściowego (ang. transition metal – TM) lub ziemi rzadkiej. Właściwości magnetyczne jonów tych pierwiastków wynikają z niezapełnionych powłok 3d (dla metali przejściowych) i 4f (dla ziem rzadkich). Charakterystyczną cechą takich materiałów jest to, że niektóre z tych materiałów wykazują namagnesowanie spontaniczne, w stosunkowo wysokich temperaturach, jednak odbiegających jeszcze istotnie od temperatury pokojowej.

Tematem wiodącym niniejszej rozprawy jest poszukiwanie właściwości spintronicznych w azotku galu domieszkowanym w sposób wysoce kontrolowany jonami manganu lub żelaza. Badane struktury składały się z warstw magnetycznych i niemagnetycznych o grubości od kilku nanometrów do kilku mikrometrów. Podjęto się prób generowania prądu spinowego poprzez efekt filtrowania spinowego w strukturach, w których strukturalnie i magnetycznie jednorodny ferromagnetyczny (Ga,Mn)N miał pełnić rolę filtru spinowego. Zaplanowano wykorzystać tu efekt tunelowania zależnego od spinu poprzez ferromagnetyczną barierę (Ga,Mn)N. Drugim układem materiałowym badanym w tej pracy był GaN domieszkowany Fe. Specyfiką GaN:Fe jest silna tendencja do formowania ferromagnetycznych wytrąceń nanokrystalicznych związków bogatych w Fe. Impulsem do zajęcia się tym materiałem było, po pierwsze, odkrycie efektu piezoelektromagnetycznego w paramagnetycznym (Ga,Mn)N [Sztenkiel_2016], a po drugie, opracowanie metody przestrzennie uporządkowanego i powtarzalnego formowania oraz stabilizacji heksagonalnych nanokryształów ϵ -Fe₃N w matrycy GaN [Navarro-Quezada_2020]. W części drugiej niniejszej rozprawy opisano cały szereg działań w celu wykazania możliwości wpływania na wielkość anizotropii magnetycznej nanokryształów ϵ -Fe₃N przy pomocy zewnętrznie przykładanego pola elektrycznego wykorzystując odwrotny efekt piezoelektryczny. Prace doświadczalne przeprowadzone w ramach przygotowania niniejszej rozprawy zostały wykonane w większości samodzielnie lub przy aktywnym uczestnictwie autorki.

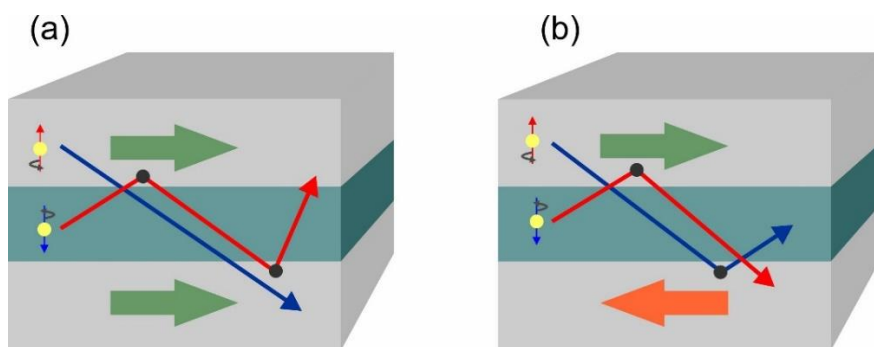
Początkowe rozdziały rozprawy skupiają się na informacjach literaturowych potrzebnych do ogólnego naświetlenia podjętej tematyki. Drugi rozdział zawiera podstawowy opis znanych funkcjonalności spintronicznych obserwowanych w magnetycznych układach wielowarstwowych. W trzecim omówione zostały cechy charakterystyczne badanych materiałów, ich struktura krystalograficzna, pasmowa oraz interesujące dla tej rozprawy ich właściwości. Informacje zawarte zostały w podrozdziałach odpowiednio dla GaN, GaN domieszkowanego jonami manganu oraz GaN domieszkowanego jonami żelaza. Czwarty rozdział zawiera opis wykorzystywanej aparatury pomiarowej, układów pomiarowych oraz szczegółów procesów służących wytworzeniu badanych struktur. Rozdział piąty rozprawy zawiera opis oraz analizę uzyskanych wyników eksperymentalnych. Rozprawę kończy krótkie podsumowanie rezultatów pracy.

2. Funkcjonalności spintroniczne

Aby móc wykorzystać potencjał spinu jako nośnika w przyszłych technologiach, należy zrozumieć podstawowe efekty, na których opiera się spintronika. W tym rozdziale omówione zostaną kluczowe funkcjonalności, takie jak gigantyczny magnetoopór (GMR), tunelowy magnetoopór (TMR), spinowy efekt Halla, przeniesienie spinowego momentu pędu (STT), filtry spinowe oraz wstrzykiwanie spinu.

2.1. Gigantyczny magnetoopór (GMR)

Zjawisko gigantycznego magnetooporu jest efektem związanym z przełączaniem między kanałami spinowymi przy zmianie orientacji magnetycznej układu. W przypadku zmiany konfiguracji magnetycznej warstw z antyrównoległej (bez pola magnetycznego) na równoległą (w obecności pola magnetycznego), prąd elektryczny płynący przez te warstwy w płaszczyźnie ulega zwiększeniu (opór elektryczny maleje), przy zachowaniu stałego napięcia.



Rysunek 1: Mechanizm efektu GMR. Opór elektryczny w konfiguracji równoległej (a) jest znacznie mniejszy niż opór w konfiguracji antyrównoległej (b).

Efekt ten jest obserwowany niezależnie, czy pole magnetyczne jest skierowane prostopadle do płaszczyzny warstw, czy znajduje się w tej samej płaszczyźnie i jest skierowane równoległe lub prostopadle do kierunku przepływu prądu. Podczas pierwszych badań struktur wielowarstwowych składających się z magnetycznych warstw Fe przedzielonych niemagnetyczną warstwą Cr umieszczonych w zewnętrznym polu magnetycznym rzędu kilku tesli zmiana oporu wynosiła około

50%. Opisana zmiana oporu elektrycznego nazywana jest efektem gigantycznego magnetooporu (GMR). Fizyczny mechanizm, który prowadzi do efektu GMR, jest wynikiem przełączania między kanałami spinowymi w układzie w odpowiedzi na zmiany konfiguracji magnetycznej. Gdy w konfiguracji równoległej jeden z kanałów spinowych jest dobrze przewodzący, a drugi słabo przewodzący, to w konfiguracji antyrównoległej oba kanały przewodzą słabo ponieważ elektron o określonej orientacji spinu, jeśli nie w jednej to w drugiej warstwie, ulega silnemu rozpraszaniu [Camley_1989]. Przechodząc z konfiguracji antyrównoległej do konfiguracji równoległej, dochodzi do "zwarcia" w jednym z kanałów spinowych. Pokazuje to, że efekt GMR nie jest zależny od oddziaływania wymiennego między warstwami magnetycznymi, a zaobserwować go można nawet w strukturach w których takie oddziaływanie nie występuje [Barnaś_1990]. W obecności wystarczająco silnego pola magnetycznego, w którym obie magnetyzacje są zwrócone wzdłuż pola, podczas zmiany jego kierunku dochodzi najpierw do odwrócenia momentu magnetycznego w warstwie magnetycznie miękkiej (materiale ferromagnetycznym dla którego natężenie koercji jest mniejsze niż 1000 A/m), a następnie odwraca się moment magnetyczny warstwy magnetycznie twardej (materiale ferromagnetycznym dla którego natężenie koercji jest większe niż 10 kA/m). Opór elektryczny układu wzrasta w przypadku osiągnięcia konfiguracji antyrównoległej. Możliwe jest umocowanie momentu magnetycznego jednej warstwy do antyferromagnetycznego podłoża dzięki anizotropii wymiennej, w wyniku czego moment magnetyczny drugiej warstwy obraca się zgodnie z przyłożonym polem magnetycznym. Główną cechą takich układów, zwanych zaworami spinowymi, jest potrzeba dużo mniejszego pola magnetycznego wymaganego do przełączenia między konfiguracjami niż w strukturach z oddziaływaniem wymiennym [Dieny_1991].

Możliwość zmiany konfiguracji magnetycznej, a co za tym idzie – oporu, w małych polach magnetycznych ma szczególne znaczenie praktyczne. Wymagane pole magnetyczne jest porównywalne z polem wytwarzanym przez komórki pamięci w nośnikach informacji. Efekt ten pozwala na zastosowanie zaworów spinowych w głowicach odczytujących informacje z dysków twardych, a tym samym zastąpienie użytkowanych głowic opierających się na tzw. anizotropowym magnetooporze. Głowice wykorzystujące efekt GMR są znacznie mniejsze i bardziej czułe, co z kolei pozwala na zwiększenie gęstości zapisu o kilka rzędów wielkości. W 1997 roku firma IBM dokonała pionierskiego wprowadzenia tego efektu do komercyjnego urządzenia,

stając się pierwszą organizacją, która z powodzeniem zastosowała go w praktyce. Albert Fert i Peter Grünberg zostali wyróżnieni Nagrodą Nobla z fizyki dnia 9 października 2007 roku za niezależne odkrycie efektu gigantycznego magnetooporu (GMR) [Fert_1995, Grünberg_1992].

Wyniki badań potwierdziły, że prąd elektryczny płynący prostopadle do płaszczyzny warstw nie tylko nie przeszkadza w wystąpieniu efektu GMR, ale wręcz potęguje go. Także gdy zamiast niemagnetycznej warstwy metalicznej wykorzystana zostanie warstwa izolatora, efekt będzie występował, jednak konfiguracja magnetyczna ma wpływ na transport tylko gdy prąd płynie prostopadle do warstwy. Przepływ prądu elektrycznego w takiej sytuacji jest umożliwiony poprzez kwantowy efekt tunelowy, który pozwala na przenikanie ładunków przez barierę energetyczną między dwoma obszarami, pomimo ich niewystarczającej energii do pokonania tej bariery w sensie klasycznym [Jullière_1975, Yuasa_2004].

2.2. Magnetoopór tunelowy (TMR)

W latach 60 ubiegłego wieku N. F. Mott wprowadził model dwukanałowego transportu elektronowego [Mott_1964]. Pewne zachowania metalicznych ferromagnetyków wyjaśnił owym rozdzieleniem elektronów o spinie większościowym i mniejszościowym na niezależne kanały transportowe. Dekadę później właściwości dwóch kanałów spinowych po raz pierwszy zostały przedstawione przez M. Jullière'a [Jullière_1975], który badał transport elektronowy przez złącze Fe/GeO/Co w temperaturze 4.2 K. Wykazał on, że gdy wzajemna orientacja namagnesowania Fe i Co jest równoległa, opór całej struktury jest mniejszy niż w przypadku, gdy warstwy te wykazują względem siebie namagnesowanie antyrównoległe. Względna zmiana oporu wynosiła wtedy około 14%, co nie przyciągnęło uwagi [Jullière_1975]. Efekt ten nazwany został magnetooporem tunelowym (ang. Tunneling Magnetoresistance – TMR) i opisuje go równanie:

$$\text{TMR} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P}, \quad (2.1)$$

gdzie R_P oznacza opór mierzony w przypadku równoległej orientacji namagnesowania, natomiast R_{AP} to opór zmierzony w przypadku orientacji

antyrownoległej.

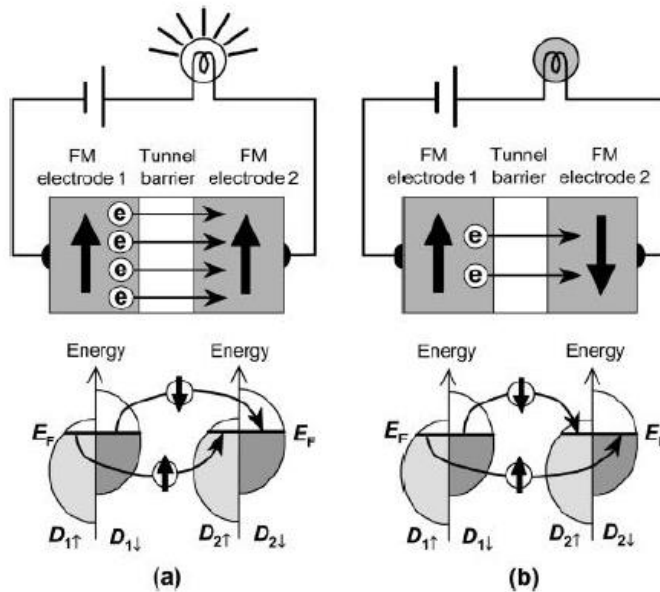
Możliwe jest indywidualne przełączanie kierunku namagnesowania warstw ferromagnetycznych za pomocą przyłożonego pola magnetycznego. Gdy orientacja namagnesowań jest równoległa, prawdopodobnie elektrony będą „chętniej” tunelować przez warstwę izolatora, niż w przypadku orientacji przeciwnej (antyrownoległej).

Jullière przyjął, że elektrony tunelujące z elektrody magnetycznej są spolaryzowane spinowo, a polaryzacja ta zdefiniowana jest jako:

$$P = \frac{\nu_{\uparrow}(\epsilon_F) - \nu_{\downarrow}(\epsilon_F)}{\nu_{\uparrow}(\epsilon_F) + \nu_{\downarrow}(\epsilon_F)}, \quad (2.2)$$

gdzie $\nu_{\uparrow}(\epsilon_F)$ to gęstość stanów na poziomie Fermiego dla elektronów o spinie większościowym, a $\nu_{\downarrow}(\epsilon_F)$ dla elektrony o spinie mniejszościowym.

Schemat przedstawiający zjawisko TMR zamieszczono na rysunku 2.



Rysunek 2: Schemat działania zjawiska tunelowego magnetooporu w magnetycznym złączu tunelowym: (a) gdy namagnesowania w warstwach ustawione są równoległe, (b) gdy namagnesowania w warstwach ustawione są antyrownoległe. $D_{1\downarrow}$ ($D_{2\downarrow}$) oznacza gęstość stanów na poziomie Fermiego dla spinów większościowych, natomiast $D_{1\uparrow}$ ($D_{2\uparrow}$) dla spinów mniejszościowych, odpowiednio na 1 i 2 elektrodzie [Yuasa_2007] © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Zgodnie z Rys. 2, gdy momenty magnetyczne w obu elektrodach ustawione są antyrownoległe, gęstości stanów na poziomie Fermiego dla elektronów o tym samym spinie są różne, zatem prąd tunelowy nośników większościowych jest niewielki,

natomiast opór układu znaczny. Gdy ustawienie jest równoległe, wtedy gęstość stanów elektronów o spinie większościowym jest porównywalna w obu elektrodach. Efektem jest duża wartość prądu tunelowego oraz mały opór złącza.

Przyjmując, iż polaryzacja elektronów podczas tunelowania nie zmienia się oraz oznaczając polaryzację spinową warstwy Fe jako P_1 i polaryzację spinową warstwy Co jako P_2 , Jullière postawił równanie:

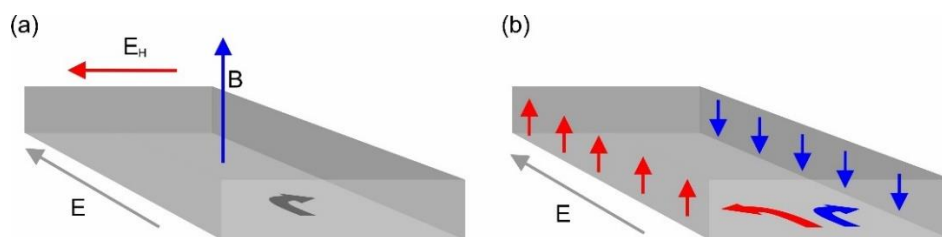
$$\text{TMR} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2}, \quad (2.3)$$

pozwalające na wyznaczenie magnetooporu złącza zależnego od polaryzacji spinowej elektrod magnetycznych. Dziś równanie to nazywane jest równaniem Jullière.

Odkrycie oraz wdrożenie efektu GMR spowodowało ponowne zainteresowanie tunelowym magnetooporem (TMR) – efektem występującym w magnetycznych złączach tunelowych. Złącza te zbudowane są na bazie warstw ferromagnetycznych rozdzielonych warstwą izolatora. Efekt wykorzystuje się w głowicach czytających nowoczesnych dysków twardych, które działają w oparciu o złącza tunelowe. Magnetyczne złącza tunelowe są również używane w celach detekcyjnych. Obecnie są powszechnie wykorzystywane w czujnikach położenia oraz czujnikach prądu w różnorodnych zastosowaniach w sektorach motoryzacyjnym, przemysłowym i konsumenckim. Czujniki o wyższej efektywności zastępują czujniki Halla w wielu przypadkach z powodu swojej lepszej wydajności [CrocusTech_2022].

2.3. Spinowy efekt Halla

W układach uporządkowanych magnetycznie elektrony o przeciwnie skierowanych spinach w trakcie ruchu w polu elektrycznym doświadczają odchylenia w przeciwnych kierunkach. Powoduje to wystąpienia niezrównoważonego ładunku przestrzennego na brzegach próbki, czyli pojawienia się napięcia hallowskiego (Rys 3a). W przypadku układów, które nie są spolaryzowane spinowo nie pojawi się napięcie hallowskie, lecz na brzegach próbki pojawi się akumulacja spinowa. Ten efekt nazywany jest spinowym efektem Halla (Rys 3b).



Rysunek 3: (a) Klasyczny efekt Halla, (b) spinowy efekt Halla.

Spinowy efekt Halla pierwszy raz został zaobserwowany doświadczalnie przez grupę D.D. Awschaloma w 2004 roku [Kato_2004]. Próbka arsenku galu typu n została umieszczona w mikroskopie Kerra. Wiązka laserowa spolaryzowana liniowo zorientowana była wzdłuż osi z, natomiast wiązka odbita miała oś polaryzacji obróconą w stosunku do osi polaryzacji wiązki padającej o pewien kąt proporcjonalny do wypadkowej magnetyzacji GaAs. Wynikiem była zależność kąta Kerra od zewnętrznego pola magnetycznego skierowanego prostopadle do pola elektrycznego oraz równoległe do płaszczyzny badanej warstwy. W wyniku precesji Hanle'a polaryzacja spinowa zanika wraz ze wzrostem pola magnetycznego [Dyakonov_2008]. Otrzymany wynik był potwierdzeniem założeń teoretycznych dotyczących spinowego efektu Halla.

Spinowy efekt Halla pokazuje, że do wygenerowania prądu spinowego nie jest wymagany materiał ferromagnetyczny. Zostanie on również zaobserwowany w układach niemagnetycznych pod warunkiem występowania w nich oddziaływania spin-orbita, co można uzyskać przez odpowiednie domieszkowanie. Może również wystąpić przy braku zewnętrznego pola magnetycznego, gdy zachodzić będzie oddziaływanie spin-orbita. Po przyłożeniu odpowiednio silnego zewnętrznego pola magnetycznego w kierunku prostopadłym do orientacji spinów, będą one precesować wokół kierunku pola magnetycznego natomiast spinowy efekt Halla zniknie. Obecność pola magnetycznego wraz z działaniem bezpośredniego i odwrotnego spinowego efektu Halla prowadzą do zmiany oporu układu.

Zarówno zwykły jak i spinowy efekt Halla są powszechnie stosowane w celu generacji, detekcji lub wstrzykiwania prądów spinowych do innego materiału. Wykorzystując spinowy efekt Halla po raz pierwszy został zmierzony spinowy efekt Seebecka [Uchida_2008], a także zrealizowany pierwszy spinowy tranzystor polowy [Wunderlich_2010].

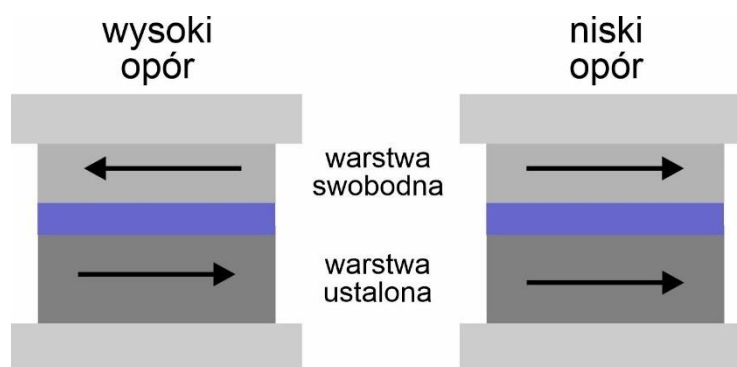
Bazując na wiedzy, iż prąd elektryczny może być generowany poprzez gradient temperatury, badania związane z generowaniem i wstrzykiwaniem prądu spinowego oparły się również o efekty termoelektryczne. W efekcie potwierdzone zostało, że w wyniku różnicy temperatur pomiędzy końcami układu ferromagnetycznego generowane jest zarówno napięcie elektryczne jak i napięcie spinowe [Uchida_2008, Hatami_2009]. Pokazuje to, iż efekt Halla jest nie tylko kierunkiem badań, lecz także narzędziem badawczym umożliwiającym generację prądów spinowych oraz spinowej polaryzacji.

2.4. Przeniesienie spinowego momentu pędu (STT)

Efekt przeniesienia spinowego momentu pędu obserwowany jest gdy prąd elektryczny przepływa przez warstwę magnetyczną. Wtedy spinowy moment pędu elektronów może spowodować powstanie momentu siły, który zmodyfikuje orientację warstwy magnetycznej.

W obecności dodatkowego pola magnetycznego w układzie, przez który przepływa spinowo spolaryzowany prąd, stwierdzono występowanie precesji momentu magnetycznego w zakresie częstotliwości mikrofalowej. Zmiana stanu magnetycznego opiera się na oddziaływaniu wymiany.

Efekt STT występuje w zaworach spinowych i magnetycznych złączach tunelowych. Magnetyczne złącze tunelowe (MTJ) jest strukturą zbudowaną z warstw magnetycznych oddzielonych cienką warstwą izolatora.



Rysunek 4: Schemat zaworu spinowego/magnetycznego złącza tunelowego. W zaworze spinowym występuje metaliczna warstwa oddzielająca (niebieski), natomiast w magnetycznych złączach tunelowych warstwę tę stanowi izolator.

Rysunek 4 ilustruje warstwę ustaloną – warstwę magnetyczną o stałej orientacji magnetycznej, której magnetyzacja jest zablokowana i nie ulega zmianie, warstwę swobodną – również warstwę magnetyczną, jednak tu magnetyzacja może ulec zmianie pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego, oraz warstwę izolatora. Prąd elektryczny przepływający przez ustaloną warstwę magnetyczną może wygenerować prąd spolaryzowany spinowo. Gdy ten prąd spolaryzowany spinowo przepłynie przez kolejną, swobodną warstwę efekt STT spowoduje obrót magnetyzacji w warstwie swobodnej.

Efekt STT bywa uważany za efekt odwrotny do GMR, ponieważ stan magnetyczny struktury związany z GMR wpływa na jej właściwości transportowe, natomiast właściwości transportowe mogą wpływać na stan magnetyczny układu poprzez STT. Mimo, iż Berger [Berger_1978] już w latach '70 ubiegłego wieku położył podwaliny pod zrozumienie efektu STT, do jego zbadania konieczne było odkrycie efektu GMR dostarczającego skutecznego sposobu wykrywania efektu STT w eksperymentach [Tsoi_1998, Sun_1999, Myers_1999, Wegrowe_1999]. Ostatecznie koncepcja została sformalizowana niezależnie przez Bergera i Slonczewskiego w 1996 r. [Berger_1996, Slonczewski_1996]. W kolejnych latach efekt STT zaobserwowano eksperymentalnie w magnetycznych wielowarstwowych [Tsoi_1998, Myers_1999], magnetycznych złączach tunelowych [Sun_1999, Huai_2004], przyrządach półprzewodnikowych [Chiba_2004, Yamanouchi_2004] oraz pojedynczych warstwach ferromagnetycznych w których występowało sprzężenie spin-orbita [Chernyshev_2009].

Natężenie prądu tunelowego płynącego przez złącze zależy od różnicy między stanami magnetyzacji w warstwach swobodnej i ustalonej. Gdy magnetyzacje warstw są skierowane w tym samym kierunku, wygenerowany zostanie większy prąd tunelowy. Natomiast gdy magnetyzacje warstw są skierowane przeciwnie, prąd tunelowy będzie mniejszy. Pomiar prądu tunelowego może posłużyć do odczytu informacji zapisanej w strukturze MTJ.

Efekt STT znalazł zastosowanie w wielu obszarach nauki i technologii np. magnetycznych pamięciach o dostępie swobodnym lub nanooscylatorach (ang. Spin Transfer Nano Oscillator). W przypadku nanooscylatorów efekt wykorzystywany jest

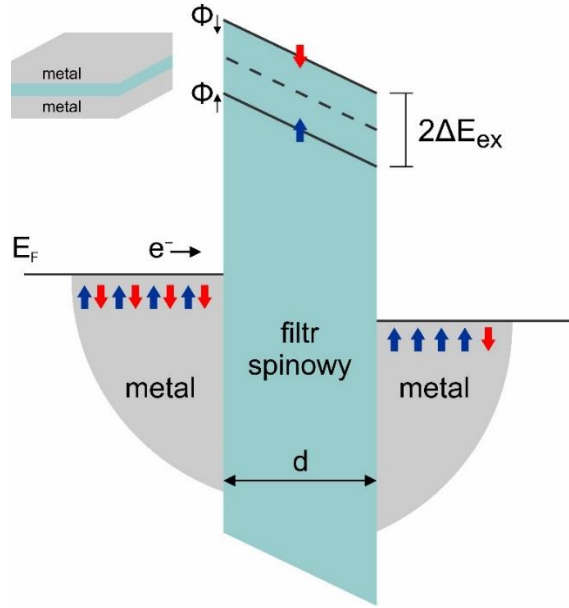
do generowania oscylacji spinowych w magnetycznych strukturach, co znalazło zastosowanie w dziedzinie spintroniki i spinowej mikrofalowej technologii. Oscylatory spinowe mają potencjał do zastosowań w precyzyjnych zegarach, magnetometrii czy transmisji danych.

2.5. Filtr spinowy

W konwencjonalnych złączach tunelowych polaryzacja spinowa prądu wynika z nierównowagi spinowej gęstości stanów elektronów przewodnictwa w pobliżu poziomu Fermiego. Innym sposobem wygenerowania prądu spolaryzowanego spinowo jest tunelowanie przez barierę wrażliwą na orientację spinu. W przypadku półprzewodnika magnetycznego siarczku europu(II) (EuS), stosowanego jako bariera, prawdopodobieństwo tunelowania dla elektronów ze spinem w górę jest znacznie większe niż prawdopodobieństwo tunelowania dla elektronów ze spinem w dół. Rozszczepienie wymienne pasma przewodnictwa ($2\Delta E_{ex}$) prowadzi do powstania dwóch wysokości bariery dla elektronów o spinie w górę i w dół:

$$\Phi_{\downarrow,\uparrow} = \Phi_0 \pm \Delta E_{ex}, \quad (2.4)$$

gdzie Φ_0 oznacza średnią wysokość bariery w temperaturze powyżej T_C . Dla wspomnianego powyżej EuS bariera dla elektronów o spinie w dół ($\Phi_{\downarrow}$) jest wyższa niż dla elektronów ze spinem w górę ($\Phi_{\uparrow}$). Ponieważ prawdopodobieństwo tunelowania zależy wykładniczo od wysokości bariery, prąd z polaryzacją spinową w górę może być znacznie większy niż prąd z polaryzacją spinową w dół, w efekcie dając prąd o silnej polaryzacji spinowej. Zjawisko to nazywane jest efektem filtra spinowego (Rys. 5):



Rysunek 5: Schemat działania efektu filtrowania spinowego. Niespolaryzowane elektrony z elektrody niemagnetycznej tunelują przez filtr spinowy. Rozszczepienie wymiany tworzy barierę o niższej wysokości dla elektronów o spinie w górę oraz wyższą dla elektronów o spinie w dół, tym samym generując prąd spolaryzowany spinowo.

Gęstość prądu J zmienia się wykładniczo wraz z grubością bariery d oraz jej wysokością $\Phi_{\downarrow,\uparrow}$ [Simmons_1963, Brinkman_1970]:

$$J_{\downarrow(\uparrow)} \propto \exp(-\Phi_{\downarrow(\uparrow)}^{1/2} d). \quad (2.5)$$

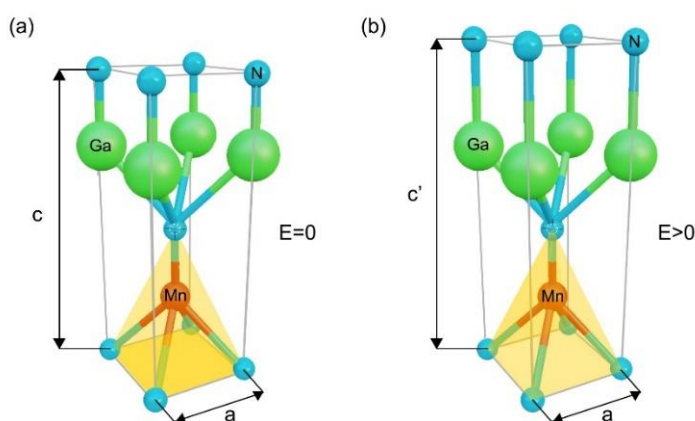
W związku z tym nawet niewielka różnica między wysokościami bariery dla spinu w górę i spinu w dół skutkuje znacznie większym prawdopodobieństwem tunelowania elektronów o spinie w górę dając polaryzację prądu P :

$$P = \frac{J_{\uparrow} - J_{\downarrow}}{J_{\uparrow} + J_{\downarrow}}. \quad (2.6)$$

W przypadku zastosowania jako bariery materiału antyferromagnetycznego, którego porządek magnetyczny zmienia się na ferromagnetyczny w zewnętrznym polu magnetycznym, pojawia się zależne od pola rozszczepienie wymienne pasma przewodnictwa. Efektem jest filtrowanie spinowe, w którym polaryzacja jest zależna od zewnętrznego pola magnetycznego – przy jego braku P jest równe zero i rośnie wraz z polem osiągając niemal 100% dla 1 T. W związku z występowaniem w takich materiałach uporządkowania magnetycznego w niskich temperaturach, dopiero w nich pojawia się efekt filtrowania spinowego.

2.6. Efekt piezoelektromagnetyczny w GaN z Mn

Zastosowanie efektów związanych z piezoelektrycznością szeregu materiałów staje się coraz powszechniejsze w badaniach spintronicznych. GaN należy do materiałów wykazujących właściwości piezoelektryczne. Parametrem określającym wielkość tego efektu jest wartość współczynnika d_{33} określającego wielkość względnego wydłużenie materiału pod wpływem pola elektrycznego. Dla GaN wartość ta jest raczej niewielka, wynosi zaledwie około 3 pm/V. Jest ona jednak dostatecznie duża by spowodować taką zmianę wydłużenia wurcytowej struktury GaN wzdłuż osi c , co w pewnej przesadzie przedstawia rys. 6, że odpowiadające tej zmianie modyfikacje orbitali d^4 manganowej domieszki Mn^{3+} dają mierzalne zmiany jednojonowej anizotropii magnetycznej tego jonu. Efekt zmiany anizotropii magnetycznej jonów Mn^{3+} w GaN był tematem intensywnych prac badawczych prowadzonych w moim macierzystym Środowiskowym Laboratorium Badań Kriogenicznych i Spintronicznych IF PAN wraz z zespołem prof. A. Bonanni z Institute of Semiconductor and Solid State Physics Uniwersytetu Johannesa Keplera w Linzu [Sztenkiel_2016]. Zarejestrowanie zmian namagnesowania wywołanych przyłożeniem typowych wielkości pola elektrycznego, rzędu kilku MV/cm, wymagało opracowania zmodyfikowanej (modulacyjnej) metody detekcji namagnesowania wykorzystującej zmienne napięcie jako źródło pola elektrycznego i detekcję fazoczułą. Przedstawiona jest ona w rozdziale 3.1 a wykorzystana była w doświadczeniach opisanych w rozdziale 5.2.1.



Rysunek 6: Schematyczna ilustracja wydłużenia wurcytowego kryształu GaN pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego E . Wywołane odwrotnym efektem piezoelektrycznym deformacja azotowego tetraedru w który stanowi najbliższe otoczenie jonu Mn skutkuje zmianą jego anizotropii jednojonowej.

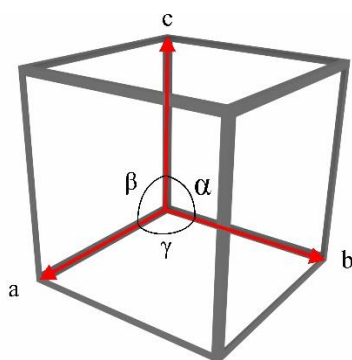
3. Podstawowe informacje dotyczące badanych kryształów

W rozdziale opisane zostaną materiały wykorzystywane w niniejszej rozprawie. W kolejnych rozdziałach będą to odpowiednio: azotek galu (GaN), azotek galu domieszkowany manganem ((Ga,Mn)N) oraz azotek galu domieszkowany żelazem (GaδFeN). Opis będzie zawierał podstawowe informacje nt. struktury krystalicznej oraz pasmowej, a także charakterystycznych właściwości transportowych i magnetycznych.

3.1. Azotek galu - GaN

3.1.1. Struktura krystalograficzna

Wszystkie struktury krystalograficzne, również azotek galu, zbudowane są z atomów periodycznie powtarzających się w przestrzeni sieci. Najmniejszą jednostką opisującą konfigurację atomów w kryształach jest komórka elementarna, której schemat ilustruje rysunek 7.



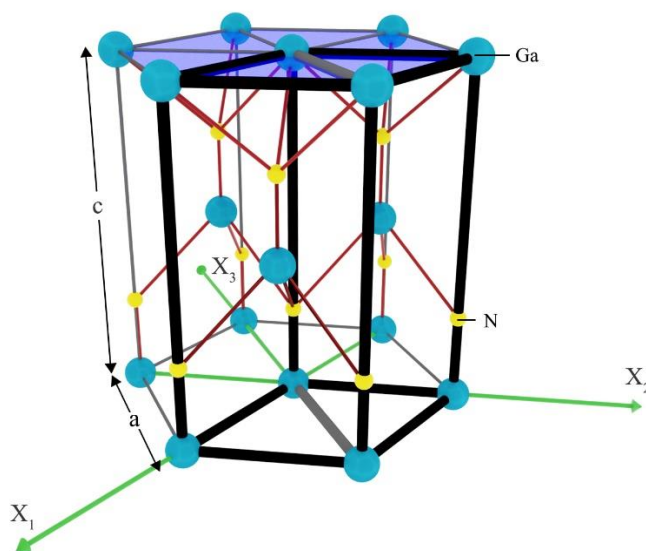
Rysunek 7: Schemat komórki elementarnej w strukturze krystalograficznej z oznaczonymi wektorami $\vec{a}$, $\vec{b}$ i $\vec{c}$ oraz kątami α , β i γ .

Każdą sieć możemy opisać za pomocą sześciu parametrów: wektorów sieci $\vec{a}$, $\vec{b}$ i $\vec{c}$ wskazujących kierunki w komórce oraz kątów α , β i γ znajdującymi się między wektorami. Dokonując translacji komórki elementarnej o wektory równe całkowitym wielokrotnościom wektorów sieci otrzymuje się całą sieć krystaliczną.

Azotek galu posiada dwa politypy sieci krystalicznej tj. może występować w strukturze wurcytu (układ heksagonalny) oraz w strukturze blendy cynkowej (układ kubiczny). Ponieważ ostatnia struktura jest niestabilna oraz trudna w otrzymywaniu [Okumura_1991] podczas badań we współczesnej optoelektronice i elektronice wykorzystuje się GaN o strukturze wurcytu. Strukturę wurcytu charakteryzują przedstawione zależności parametrów sieciowych:

$$|\vec{a}| = |\vec{b}| \neq |\vec{c}|, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ \quad (3.1)$$

Heksagonalna struktura sieci GaN została zobrazowana na rysunku 8:



Rysunek 8: Struktura krystalograficzna GaN. Prymitywna komórka elementarna została oznaczona pogrubioną linią. Różnymi kolorami oznaczono atomy galu oraz azotu. Parametry sieci oznaczono: $a = |\vec{a}| = |\vec{b}|$, $c = |\vec{c}|$. Atom galu otoczony jest czterema atomami azotu i vice versa. Płaszczyzna c została oznaczona fioletowym kolorem.

Taka struktura azotku galu charakteryzuje się najbliższym otoczeniem o strukturze tetraedrycznej, co oznacza że każdy jon w kryształce posiada czterech najbliższych sąsiadów. Najbliższymi sąsiadami każdego anionu (jonu N) są cztery kationy (jony Ga) i vice versa.

Kierunki w krystalografii opisywane są wskaźnikami [uvw] umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, natomiast płaszczyzny w kryształce definiuje się za pomocą wskaźników Millera (hkl) umieszczonych w nawiasach okrągłych. Jeżeli wskaźnik jest ujemny, nad liczbą umieszcza się znak minus. Dla struktury heksagonalnej używa

się czterech wskaźników Millera-Bravais'a ($hkil$), ponieważ w płaszczyźnie podstawy komórki elementarnej znajdują się trzy osie x_1 , x_2 i x_3 ułożone pod kątem 120° względem siebie, co zostało oznaczone na rysunku 8. Wskaźnik i bywa pomijany lub zastępowany kropką w oznaczeniu płaszczyzn krystalograficznych, ponieważ można go łatwo obliczyć z zależności $i = -(h+k)$. Uproszczony zapis przyjmuje postać ($hk.l$). Istotnym z punktu widzenia niniejszej pracy doktorskiej jest fakt, iż kierunek $[0001]$ równoległy do heksagonalnej osi kryształu nazywa się kierunkiem c , a także oś heksagonalną nazywa się osią c . Płaszczyznę (0001) często nazywa się płaszczyzną c .

W sieci krystalicznej płaszczyzny równoległe do siebie oraz identyczne pod względem upakowania atomowego tworzą tzw. rodzinę płaszczyzn sieciowych oznaczanych nawiasami klamrowymi $\{hkil\}$. Przykładem mogą być płaszczyzny gęstego upakowania $(01\bar{1}0)$, $(1\bar{1}00)$ i $(10\bar{1}0)$, które tworzą rodzinę $\{10\bar{1}0\}$. Płaszczyzny te w azotku galu nazywamy płaszczyznami m , od „*mirror planes*”, ponieważ są płaszczyznami łatwej łupliwości a przełom kryształu wzdłuż tych płaszczyzn tworzy lustrzane, gładkie powierzchnie.

W przypadku sieci krystalicznej wurcytu nie występuje symetria inwersji, więc kierunki $[000\bar{1}]$ i $[0001]$ nie są sobie równoważne. Jest to przyczyną polarności azotku galu w kierunku osi c oraz istnienia spontanicznej polaryzacji elektrycznej skierowanej w kierunku przeciwnym do kierunku $[0001]$. Omawiana polarność zdeteminowana jest poprzez kierunek wiązania galu i azotu wzdłuż osi c . Wiązaniem utrzymującym atomy azotu i galu w strukturze, jest wiązanie kowalencyjne typu sp^3 . Ponieważ nie wszystkie wiązania w strukturze są tej samej długości, prowadzi to do niejednorodnego rozkładu ładunku elektrycznego. Podczas tworzenia wiązania poprzez uwspólnienie elektronów, mają one tendencję do zbliżania się w kierunku atomów azotu. Obszar w pobliżu azotu staje się naładowany ujemnie, natomiast obszar wokół galu – dodatnio. Efektem jest powstanie dipola elektrycznego wzdłuż wiązania gal-azot. Ponieważ występuje on bez obecności zewnętrznego pola elektrycznego efekt ten nazywamy polaryzacją spontaniczną

Przyjmuje się, że wektor $[0001]$ przebiega od atomu galu do atomu azotu, zatem wyróżnia się dwie odmienne orientacje przestrzeni c – stronę galową (0001) oraz stronę azotową $(000\bar{1})$.

Wykorzystując parametry sieci krystalicznej można określić wymiary komórki elementarnej. W azotku galu komórkę elementarną opisują dwa parametry: jeden w płaszczyźnie podstawy (parametr a) oraz drugi w kierunku prostopadłym do płaszczyzny podstawy (parametr c). Parametry te zostały oznaczone na rysunku 8. Wartości parametrów sieci w temperaturze 300 K wynoszą: $a = 3.18936 \text{ \AA}$, $c = 5.1855 \text{ \AA}$ [Adachi_2009, Sochacki_2019].

Dodatkowym parametrem charakteryzującym kryształy o strukturze wurcytu, jest długość wiązania kation-anion w kierunku [0001]. Zazwyczaj długość ta wyrażona jest przez współczynnik u w jednostkach parametru sieci c , co oznacza że długość wiązania wynosi $u \cdot c$. Współczynnik u można wyrazić za pomocą parametrów sieci wykorzystując zależność: $u = \frac{1}{3} \cdot \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4}$ [Schulz_1977]. W przypadku idealnej struktury wurcytu współczynnik u_{ideal} jest równy $\frac{3}{8}$, natomiast dla azotku galu jest o 0.002 – 0.003 większy niż wartość u_{ideal} [Morkoć_2008]. Innym ważnym parametrem jest stosunek $\frac{c}{a}$, który dla idealnej struktury wurcytu wynosi $\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.63$. Tak jak dla większości materiałów, tak i GaN charakteryzuje się mniejszą wielkością tego parametru, co oznacza że komórka elementarna jest lekko spłaszczona w kierunku c .

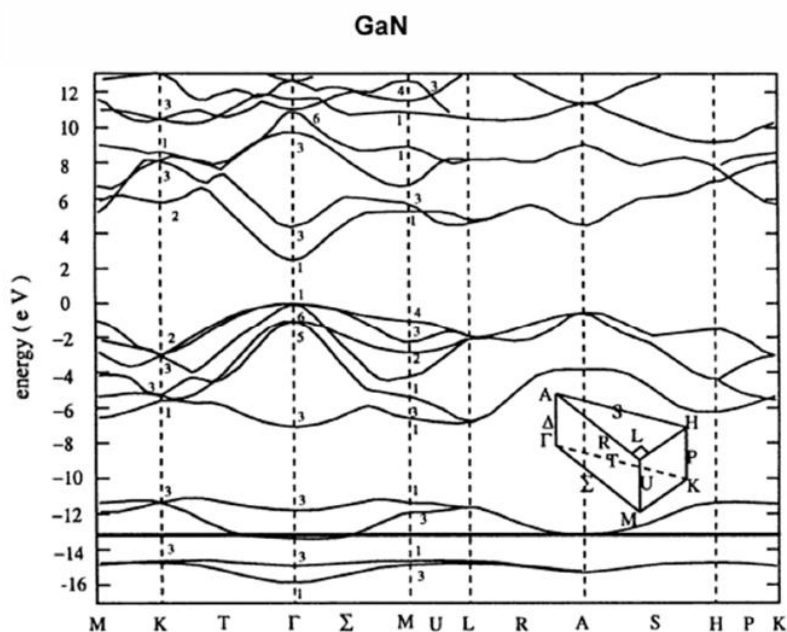
Sieć krystaliczna azotku galu przedstawiana jest również jako dwie wzajemnie przenikające się sieci heksagonalne, a każda z nich składa się tylko z jednego rodzaju atomów – galu lub azotu. Podejście to umożliwia wprowadzenie pojęcia podsieci azotowej i galowej. W GaN podsieci przesunięte są wzdłuż osi c w stosunku do siebie o wielkość $\frac{3}{8}c$.

Wszelkie odchylenia od idealnej struktury krystalograficznej traktowane są jako defekty. Ze względu na wymiary można je podzielić na: zerowymiarowe (defekty punktowe), jednowymiarowe (defekty liniowe), dwuwymiarowe (defekty powierzchniowe) i trójwymiarowe (defekty objętościowe). Defekty liniowe określane są również jako dyslokacje, których wyróżniamy trzy typy: krawędziowe, śrubowe i mieszane. W przypadku GaN wzrastanego w kierunku [0001] zwraca się głównie uwagę na dyslokacje śrubowe leżące wzdłuż tego kierunku. Gęstość dyslokacji przenikających (ang. threading dislocation density - TDD) jest ważnym parametrem charakteryzującym warstwy krystalograficzne. W przypadku GaN wartości TDD

mogą wynosić od 10^2 do 10^{10} cm^{-2} . Jakość osadzonej warstwy zależy od użytego podłoża. Po zastosowaniu zwykłego podłoża szafirowego wartość TDD wynosi około 10^{10} cm^{-2} .

3.1.2. Struktura pasmowa

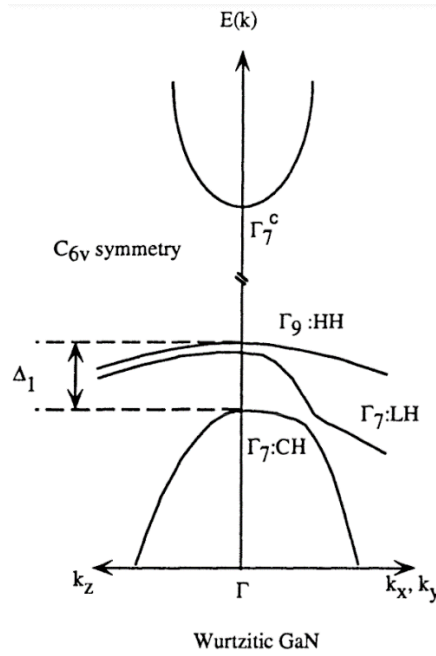
Struktura pasmowa pozwala na charakterystykę półprzewodnika określającą jego potencjał w zastosowaniach praktycznych, szczególnie podczas wykorzystania w urządzeniach elektronicznych. Jest ona wyznaczana w zależności od struktury zewnętrznych powłok elektronowych atomów kryształu. W przypadku struktury pasmowej GaN główną rolę odgrywają elektrony 3d atomów galu, przekrywające się z poziomami 2s atomów azotu. Wyznaczoną strukturę ilustruje rysunek 9.



Rysunek 9: Struktura pasmowa azotku galu. Used with permission of Springer, from [Morkoć_1999]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Azotek galu jest półprzewodnikiem o prostej przerwie energetycznej o szerokości 3.5 eV [Bloom_1971]. W punkcie Γ pasmo przewodnictwa formowane jest z atomowych powłok s, a pasmo walencyjne jest liniową kombinacją powłok p^3 . Pasmo walencyjne pod wpływem pola krystalicznego rozszczepia się na górne

i dolne. Pod wpływem oddziaływania spin-orbita górne pasmo ulega rozszczepieniu na pasmo ciężkich dziur i lekkich dziur [Morkoć_1999] co zobrazowano na rysunku 10:



Rysunek 10: Pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne GaN w punkcie Γ pierwszej strefy Brillouina. Used with permission of Springer, from [Morkoć_1999]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc.

Przedstawione dane zostały obliczone przy założeniu temperatury 0 K. Aby możliwe było przeprowadzenie szerszej analizy zjawisk występujących w półprzewodnikach przydatną jest temperaturowa zależność szerokości przerwy energetycznej. Zależność tę można wyznaczyć z równania Varshni [Varshni_1967]:

$$E_g = E_0 - \frac{T^2 \alpha}{T + \beta}, \quad (3.2)$$

gdzie E_0 oznacza wartość szerokości przerwy energetycznej w temperaturze T równej 0 K, α jest stałą równą 0.909 meV/K, natomiast β jest stałą o wartości 830 K [Vurgaftman_2003].

3.1.3. Właściwości GaN

Azotek galu jest niezwykle interesującym półprzewodnikiem, posiadającym właściwości które czynią go preferowanym materiałem do zastosowań w optoelektronice oraz elektronice.

GaN posiadający prostą przerwę energetyczną, którą można sterować za pomocą składu chemicznego, wykorzystywany jest w wytwarzaniu emiterów światła widzialnego tj. diody elektroluminescencyjnej (ang. Light-Emitting Diodes - LED) i diody laserowej (ang. Laser Diodes - LDs). Diody na bazie azotku galu mogą wydajnie emitować światło w bardzo szerokim zakresie widmowym - od ultrafioletu [Vurgaftman_2003] do podczerwieni [Wu_2002]. W tego typu emiterach, światło jest wynikiem rekombinacji elektronów zlokalizowanych w pobliżu dna pasma przewodnictwa i dziur z obszaru maksimum pasma walencyjnego. Dla prostej przerwy energetycznej proces rekombinacji następuje w sposób bezpośredni i wymaga tylko dwóch elementów: elektronu i dziury.

Struktury azotkowe znajdują obecnie coraz szersze zastosowanie w szeregu urządzeń elektronicznych np. tranzystorach czy przełącznikach wysokich mocy i częstotliwości.

Innymi zaletami GaN jest relatywnie wysoka przewodność termiczna, wysoka ruchliwość nośników ładunku, a także wysoka wytrzymałość elektryczna. Wartość przewodności termicznej w temperaturze pokojowej mieści się w zakresie 150-270 W/mK [Rounds_2018] i silnie zależy od koncentracji domieszek. Właściwości te stwarzają możliwość wykorzystania azotku galu w urządzeniach wysokich częstotliwości i wysokich mocy - tranzystorach typu HEMT (High Electron Mobility Transistor) [Yi-Feng_Wu_2001], tranzystorach wertykalnych [Hu_2018] lub przełącznikach [Pearson_1999].

Ponieważ azotek galu jest półprzewodnikiem o prostej i szerokiej przerwie energetycznej, koncentracja samoistnych nośników przy temperaturze równej 1000 K wynosi około 10^{10} cm^{-3} . Oznacza to, że wkład przewodnictwa samoistnego do przewodnictwa w temperaturze poniżej 1000 K może być zaniedbywany. Aby

uzyskać przewodnictwo w temperaturach zbliżonych do temperatury pokojowej należy azotek galu domieszkować.

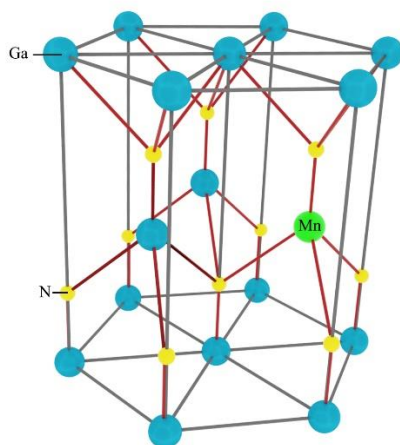
Domieszkowanie intencjonalne jest jednym z ważniejszych zagadnień w technologii półprzewodnikowej. Proces ten daje możliwość wpływania na właściwości elektryczne materiału. Kontrolowane wprowadzanie domieszek daje możliwość zmiany koncentracji swobodnych nośników w szerokim zakresie, co jest niezwykle pożądane w technologii przyrządów półprzewodnikowych. W przypadku GaN domieszkowanie na typ n realizowane jest poprzez wbudowanie w pozycji galu atomów Ge lub jak w strukturach wykorzystywanych w niniejszej pracy – Si. Wbudowany krzem tworzy płytkie stany donorowe o energii 30-40 meV poniżej dna pasma przewodnictwa [Tokuda_2010]. Możliwe jest sterowanie koncentracją elektronów swobodnych za pomocą domieszkowania Si w zakresie od 10^{17} do 10^{19} cm^{-3} . Poza tym zakresem zależność wbudowanego krzemu oraz koncentracji swobodnych elektronów nie jest liniowa [Morkoć_2008]. W temperaturze 300 K masa efektywna dla elektronów wynosi $0.2m_0$ [Bougrov_2001]. Duża masa efektywna dziur ($0.8m_0$ w temperaturze pokojowej) [Pankove_1975], a co za tym idzie – ich mała ruchliwość, są przyczyną trudności w uzyskaniu wysokiego przewodnictwa dziurowego.

Półprzewodniki o wysokiej oporności są istotnym elementem wykorzystywany we współczesnej elektronice np. do budowy tranzystorów HEMT. Otrzymanie wysokooporowych kryształów GaN możliwe jest poprzez dodanie np. domieszki Mn podczas wzrostu.

Heterostruktury omawiane w tej pracy zostały wykonane na bazie azotku galu, tj. oprócz czystego GaN w strukturze znajdują się warstwy GaN wzbogacone o mangan lub żelazo.

3.2. (Ga,Mn)N

(Ga,Mn)N jest rozcieńczonym półprzewodnikiem magnetycznym, historycznie nazywanym „półprzewodnikiem półmagnetycznym” (ang. dilute magnetic semiconductor – DMS), w którym poprzez chemiczne osadzanie część jonów galu została zastąpiona magnetycznymi jonami Mn.



Rysunek 11: Krystalograficzna struktura wurcytu (Ga,Mn)N

Mangan charakteryzuje się najwyższą rozpuszczalnością ze wszystkich metali przejściowych zarówno w półprzewodnikach III-V, jak i II-VI. Wysokie poziomy koncentracji Mn połączone z niezerowym momentem magnetycznym wprowadzonym do macierzystego kryształu skutkują bardzo istotnymi i nietrywialnymi nowymi właściwościami tych materiałów [Kossut_2010, Furdyna_2011], z których najistotniejszym z punktu widzenia opisywanych w tej rozprawie badań jest powstawanie fazy ferromagnetycznej.

Ogólnie, myśląc o ferromagnetyzmie (FM) w półprzewodnikach półmagnetycznych uwaga naturalnie kieruje się w stronę tzw. modelu Zenara ferromagnetyzmu w DMS opracowanego przez T. Dietla i współpracowników [Dietl_2000]. W modelu tym swobodne (tzw. „wędrówne”) nośniki ładunku pośredniczą w przekazie informacji magnetycznej pomiędzy zlokalizowanymi momentami magnetycznymi podstawieniowych jonów magnetycznych. Temperatura ferromagnetycznego

sprzęgania się tych jonów zależy liniowo od koncentracji jonów magnetycznych i gęstości stanów elektronowych na powierzchni Fermiego oraz kwadratowo od wartości całki wymiany jon magnetyczny – nośnik ładunku. W typowych materiałach DMS amplituda sprzężenia jon-nośnik jest około pięciokrotnie większa dla dziur, tak więc występowanie fazy FM w DMS w typowych temperaturach osiąganych w laboratoriach, tj. powyżej 1.5 K, oczekiwane jest dla materiałów typu p. Materiały takie określa się obecnie mianem rozcieńczonych półprzewodników ferromagnetycznych (ang. Dilute Ferromagnetic Semiconductor). Zgodnie z wynikami zaprezentowanymi w [Dietl_2000, Dietl_2001] szczególnie wysokie wartości temperatury Curie T_C , wręcz przekraczające temperaturę pokojową, oczekiwano właśnie w GaN z Mn. Jednakże, pod warunkiem, że koncentracja Mn będzie wynosiła co najmniej 5% a koncentracja swobodnych dziur wyniesie nie mniej niż $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. O ile w GaAs z Mn są to warunki dość łatwe do spełnienia i spełniono je przez wiele grup badawczych [np. Wang_2005], to w GaN są one jak dotąd niemożliwe do spełnienia. O ile można wprowadzić do GaN stosunkowo dużo Mn, nawet 35% [Granville_2010], dzieje się to kosztem wygenerowania ogromnej ilości donorowych defektów punktowych. Wyjściowy materiał jest typu n i wykazuje właściwości antyferromagnetyczne, typowe dla pozostałych materiałów DMS. Innym problemem jest formowanie się podczas wzrostu innych faz krystalograficznych, z reguły są to nanokryształy związków bogatych w Mn [Zajac_2003]. Nadają one całości pewien charakter ferromagnetyczny (i to często nawet w bardzo wysokich temperaturach [Sasaki_2002, Sonoda_2005]), jednak zaobserwowany ferromagnetyzm spowodowany jest wtedy obecnością wytrąceń bogatych w Mn. Mogą to być ferromagnetyczne nanokryształy o wysokiej lub bardzo wysokiej wartości temperatury Curie lub antyferromagnetyczne o podobnie wysokich wartościach temperatury Néela. Materiały te nie spełniają zatem wymagań warstwy jednorodnej, wolnej od faz wtórnych, gdyż sprzężenie magnetyczne ograniczone jest jedynie do obszaru wytrącenia/nanokryształu i w zasadzie jego obecność tylko w niewielkim stopniu wpływa na właściwości czy funkcjonalności bazowego półprzewodnika (tu: GaN). Tym niemniej należy zauważyć, że poszukiwanie funkcjonalności w takich materiałach pozostaje ważnym zadaniem badawczym [Bonanni_2009, Dietl_2015]. Materiałem takim jest między innymi GaN:Fe. Materiał ten jest tematem badań opisanych w niniejszej rozprawie w rozdziale 3.3.

Drugą istotną przeszkodą czyniącą, jak na razie, mechanizm Zenera nieoperatywnym w GaN są problemy technologiczne z domieszkowaniem GaN na typ p, a wymagane tu gęstości dziur wydają się obecnie wręcz nieosiągalne, tym bardziej w obecności dużej, kilkuprocentowej koncentracji Mn [Narita_2020]. Problem jest potęgowany przez stwierdzoną doświadczalnie tendencję do aglomeracji atomów Mg (podstawowy pierwiastek dający stany akceptorowe w GaN) w najbliższym otoczeniu jonów Mn [Devillers_2012]. Słowem, w obecności Mn magnez tworzy silnie związane kompleksy $Mn-Mg_k$ ($k \leq 3$), a nie tworzy stanów wodoropodobnych. Problemu nie rozwiązują również techniki wzrostu separujące przestrzennie obszary wzbogacone o Mn i Mg [Gas_2021]. Reasumując, mechanizm wymiany pośredniczonej poprzez swobodne nośniki nie znajduje zastosowania w (Ga,Mn)N, tym niemniej ferromagnetyzm w tym materiale jest możliwy, ale w bardzo niskich temperaturach.

Wysiłek doświadczalny wielu grup badawczych dotyczący otrzymania (Ga,Mn)N wykazującego właściwości magnetyczne w całej objętości został dość obszernie opisany w pracach [Dietl_2014] i [Gas_2018]. W toku wieloletnich badań zostało stwierdzone, że, w zależności od warunków wzrostu, jony Mn w GaN znajdują się w trzech najbardziej typowych konfiguracjach: przeważająca większość w stanie Mn^{3+} , stan mieszany Mn^{3+}/Mn^{2+} oraz przewaga Mn^{2+} [Biquard_2003, Giraud_2004, Titov_2005, Titov_2006, Sonoda_2006, Granville_2008, Bonanni_2011]. Mangan w półprzewodnikach III-V jest najczęściej zjonizowanym akceptorem Mn^{2+} (stan d^5) [Zając_2001] lub akceptorem neutralnym. Stan Mn^{2+} opisany jest liczbami kwantowymi $S = 5/2$ i $L = 0$. Stan ten znajdujemy w GaN z Mn który jest silnie domieszkowanych na typ n. Moment magnetyczny pochodzi tu jedynie od spinu, co umożliwia opisanie zachowania magnetycznego z pomocą funkcji Brillouina. W azotkach, materiałach szerokopasmowych, akceptor neutralny występuje jako Mn^{3+} (stan d^4), opisany jest liczbami kwantowym $S = 2$ i $L = 2$. Ze względu na powszechność występowania pewnej ilości defektów donorowych poziom Mn^{2+}/Mn^{3+} leżący po środku przerwy energetycznej wylapuje nośniki prądu, nadając materiałowi właściwości izolujące. Kryształy objętościowe GaN:Mn o koncentracji Mn rzędu $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, otrzymywane z wykorzystaniem metody epitaksji z fazy gazowej halogenków są tak wyśmienitymi izolatorami, że brane są pod uwagę jako podłoża o znaczeniu komercyjnym do otrzymywania planarnych struktur

azotkowych [Iwińska_2019]. W związku z obecnością lokalizacji Andersona-Motta oraz Hubbarda-Motta nośników znajdujących się w paśmie domieszkowym $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, półizolujący charakter warstw (Ga,Mn)N utrzymuje się do najwyższych stężeń manganu [Bonanni_2011, Yamamoto_2013]. W tych warunkach sprzężenie wymienne między jonami Mn^{3+} realizowane jest przez krótko zasięgowe oddziaływanie nadwymiany, które dla jonów Mn^{3+} w GaN przyjmuje charakter ferromagnetyczny [Anderson_1950, Goodenough_1958, Kanamori_1959, Blinowski_1996]. Dodatkowo, oddziaływanie to zachowuje swój ferromagnetyczny charakter dla wszystkich sąsiadów. Obliczenia modelowe potwierdzają ten wynik do 16-go najbliższego sąsiada włącznie [Stefanowicz_2013, Simserides_2014]. Prowadzi to do przejścia do fazy ferromagnetycznej w bardzo niskich temperaturach. Dokładniej, właściwości ferromagnetyczne obserwuje się poniżej 12 K dla próbek o największych osiągalnych koncentracjach Mn wynoszących około 12% [Stefanowicz_2013].

Z drugiej strony, pomimo wykazywania przekonujących charakterystyk ferromagnetycznych, takich jak pętla histerezy magnetycznej, krótkozasięgowy charakter sprzężenia i niska koncentracja jonów magnetycznych powoduje, że (Ga,Mn)N nie zalicza się do typowych materiałów ferromagnetycznych jakie znane są z podręczników. Wymienione powyżej cechy powodują że sprzężenie ferromagnetyczne ma charakter perkolacyjny [Bonanni_2021], jest więc raczej słabe, sztywność magnetyczna (Ga,Mn)N jest niska. Materiał wykazuje właściwości ferromagnetyczne dla tak niskich koncentracji jak kilka procent, czyli dużo poniżej granicy perkolacji (ta wynosi ok. 17% dla najbliższych sąsiadów), dzięki dodatniemu znakowi całki wymiany z pozostałym jonami w układzie. Mogą się więc tworzyć w (Ga,Mn)N ferromagnetyczne ścieżki perkolacyjne biegnące przez całą próbkę, są one jednak dużo bardziej wrażliwe na wzbudzenie termiczne – (Ga,Mn)N charakteryzuje się niskimi wartościami namagnesowania w słabych polach (pozostałością magnetyczną), bo efektywnie tylko niewielka część jonów Mn ma w swoim najbliższym otoczeniu inne jony Mn, z którymi może wiązać się silnie. Namagnesowanie pozostałościowe (Ga,Mn)N w $T = 2$ K nawet w najlepszych próbkach w zasadzie nie przekracza 40% nasycenia w silnych polach, podczas gdy we flagowym rozcieńczonym półprzewodniku ferromagnetycznym (Ga,Mn)As wartość ta zbliża się często do 100% [Sawicki_2018]. Przykład niskotemperaturowych

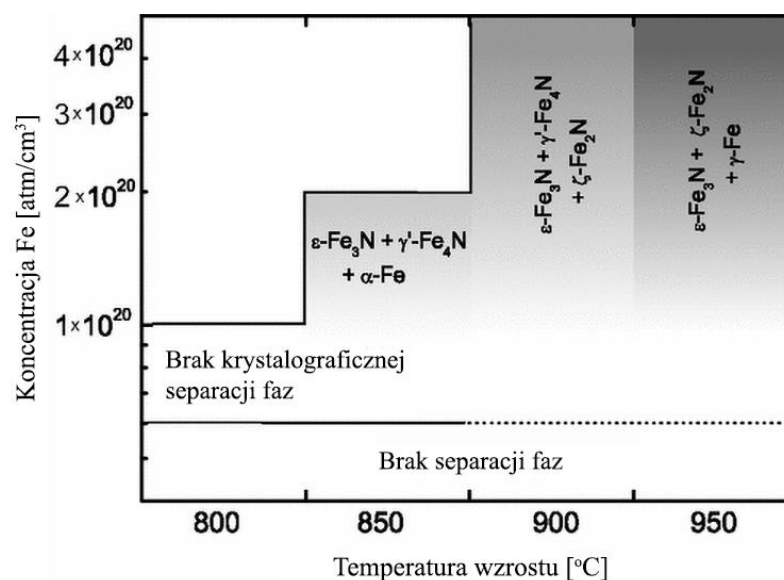
właściwości ferromagnetycznego (Ga,Mn)N przedstawiony jest na rys. 51 w rozdziale 5.1.4. Reasumując, krótkozasięgowa nadwymiana tylko w niewielkim stopniu polaryzuje ferromagnetycznie jony Mn w (Ga,Mn)N, co oznacza że pod względem magnetycznym atomy Mn w (Ga,Mn)N zachowują w dużym stopniu swój jednojonowy charakter w tym silną anizotropię magnetyczną, charakterystyczną cechą jonów Mn^{3+} w GaN [Gosk_2005, Wołoś_2004, Sztenkiel_2016, Sztenkiel_2020].

Pomimo istnienia istotnych trudności w uzyskaniu jednofazowego (strukturalnie i magnetycznie) (Ga,Mn)N opracowano metody syntezy takiej właśnie, „czystej”, formy tego materiału [Stefanowicz_2010, Kunert_2012, Gas_2018]. Kunert i in. w badanych warstwach (Ga,Mn)N wykazali jednorodne rozmieszczenie jonów Mn, potwierdzając to pomiarami spektroskopii elektronów Augera i spektroskopii mas jonów wtórnych [Kunert_2012]. Badania z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały losowy rozkład Mn, choć charakter rozkładu zależał istotnie od parametrów wzrostu. Jednorodny rozkład jonów Mn w miejscach podstawieniowych potwierdzony został przez Piskorską-Hommel i in. za pomocą badania rozpraszania wstecznego Rutherforda (ang. Rutherford Backscattering Spectrometry) [Piskorska-Hommel_2015]. Dodatkowo badania dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły liniowy wzrost parametru sieci c wraz ze wzrostem koncentracji manganu [Kunert_2012].

3.3. GaN domieszkowany jonami żelaza

Jon żelaza może istnieć w azotku galu w różnych stanach ładunkowych: neutralnym Fe^{3+} (stan d^5) lub ujemnym Fe^{2+} (stan d^6). Stan Fe^{3+} opisany liczbami kwantowymi $S = 5/2$ i $L = 0$ daje paramagnetyzm opisany funkcją Brillouin’a. Zgodnie z badaniami elektronowego rezonansu paramagnetycznego i podatności magnetycznej [Bonanni_2007] w strukturach z koncentracją Fe mniejszą niż 0.4% większość jonów żelaza przyjmuje stan Fe^{3+} . W przypadku obecności odpowiednio dużej liczby elektrycznie aktywnych donorów następuje przekształcenie jonów Fe^{3+} w Fe^{2+} . W tym reżimie obserwuje się podatność magnetyczną Curie oraz elektronowy rezonans paramagnetyczny jonu Fe^{3+} . Obecność jonów Fe^{2+} skutkuje obecnością paramagnetyzmu Van Vlecka [Twardowski_1985].

Domieszkowanie GaN żelazem wydawało się zatem alternatywną drogą do uzyskania ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej, gdyż podstawieniowe jony Fe w GaN zachowują konfigurację $3d^5$, a więc wnoszą najwyższą wartość momentu magnetycznego dla metalu przejściowego $3d$. W tym przypadku na przeszkodzie staje bardzo niska rozpuszczalność Fe w GaN, nieprzekraczająca 0.4% [Bonanni_2007]. Każda ilość żelaza ponad tę wartość graniczną wydziela się tworząc nanokryształy związków zawierających Fe, Ga i N. Dokładniej, syntetyzowana jest matryca GaN:Fe o właściwościach paramagnetycznych (właściwych konfiguracji spinowej $3d^5$) oraz ferro- lub antyferromagnetyczne nanokryształy związków bogatych w Fe. Badania doświadczalne wykazały, iż na ostateczną budowę struktury krystalicznej tych nanokryształów wpływa technika wzrostu oraz parametry osadzania, szczególnie temperatura. Pozwala to na kontrolę ich powstawania [Bonanni_2008, Rovezzi_2009] oraz umożliwia sterowanie głębokością od powierzchni próbki na jakiej się one wydzielają. Parametr sieci wytworzonych struktur wzrasta wraz ze stosunkiem prekursorów Ga/(Fe+N). Z publikowanych badań naukowych wynika, iż krytyczna temperatura tworzenia nanokryształów bogatych w żelazo wynosi 850 °C [Navarro-Quezada_2012, Navarro-Quezada_2010], co ilustruje rysunek 12.



Rysunek 12: Diagram fazy (Ga,Fe)N jako funkcja temperatury wzrostu [Navarro-Quezada_2010]. Reprinted figure with permission from [Navarro-Quezada_2010] Copyright (2010) by the American Physical Society

Obecność nanokryształów bogatych w Fe prowadzi do silnej odpowiedzi ferromagnetycznej nawet powyżej temperatury pokojowej [Bonanni_2007,

Bonanni_2008]. Analiza HRTEM (transmisyjna mikroskopia elektronowa wysokiej rozdzielczości) i EDS (spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii) pozwoliły na identyfikację chemiczną podstawowych rodzajów nanokryształów obecnych w GaN:Fe:

- α -Fe
- ϵ -Fe₃N
- γ -Fe₄N
- ζ -Fe₂N.

Uważa się, że formowanie nanokryształów ϵ -Fe₃N w GaN:Fe (najczęściej w odległości od 20 do 250 nm od powierzchni swobodnej warstwy) związane jest z podstawianiem się jonów żelaza w miejsce galu w GaN. Nanokryształy ϵ -Fe₃N dziedziczą również heksagonalną strukturę azotku galu. Jest to najbardziej stabilna faza Fe_xN odpowiedzialna za ferromagnetyczny charakter warstw [Bonanni_2007, Bonanni_2008]. Różnica parametrów sieci między ϵ -Fe₃N i GaN jest najmniejsza spośród różnic dla innych stabilnych faz, więc energia tworzenia ϵ -Fe₃N jest minimalna w porównaniu z innymi fazami Fe_{1-x}N_x [Eck_1999]. Badania doświadczalne wykazały, iż nanokryształy te nie są rozmieszczone jednorodnie w warstwie GaN [Li_2008].

Zakłada się, że ϵ -Fe₃N w pobliżu powierzchni ma tendencję do przekształcania się w α -Fe w wyniku odparowania azotu na powierzchni wzrostu. Ten rodzaj nanokryształów powstaje nie głębiej niż 20 nm od powierzchni.

Innym rodzajem nanokryształów wykazujących zachowanie ferromagnetyczne są nanokryształy γ -Fe_{4-x}N o kubicznej strukturze krystalograficznej (fcc) [Navarro-Quezada_2010]. Charakteryzują się sferoidalnym kształtem oraz jednorodnym rozkładem w płaszczyźnie [Navarro-Quezada_2012]. Cechuje je duża polaryzacja spinowa elektronów [Kokado_2006, Tsunoda_2009], co czyni je potencjalnie dobrym materiałem do wytwarzania magnetycznych głowic zapisujących oraz jako materiał umożliwiający wstrzykiwanie spinu w półprzewodniku [Ando_2011]. Ten typ nanokryształów tworzy się w niskich temperaturach i zawiera mniej azotu niż ϵ -Fe₃N [Jack_1952]. Wykazano, że gdy temperatura wzrostu przekracza 900 °C następuje rozkład fazy fcc [Navarro-Quezada_2010].

Kolejny rodzaj nanokryształów - $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ – obserwowany jest dopiero gdy temperatura wzrostu przekroczy 900 °C, a pozostałe fazy zostają wygaszone. Struktura krystalograficzna wykazuje heksagonalne upakowanie (hcp) [Jacobs_1995]. Obserwuje się podobieństwo struktury nanokryształów $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$ i $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$, które sugeruje prawdopodobieństwo bezpośredniej konwersji fazy z $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ do $\zeta\text{-Fe}_2\text{N}$.

Oczekiwano, że przy odpowiedniej kontroli rozpuszczalności jonów magnetycznych i wynikającą z tego tendencją do formowania się nanokryształów poprzez inżynierię poziomu Fermiego, szczególnie podczas wzrostu [Gonzalez_Szwacki_2011] możliwe będzie szerokie zastosowanie GaN z Fe w spintronice, nanoelektronice [Katayama-Yoshida_2007] oraz do zapisu magnetycznego [Kim_1972, Coey_1999, Takahashi_2000].

3.4. Metody epitaksjalne wzrostu struktur krystalicznych

Najpopularniejszymi metodami otrzymywania bardzo wysokiej jakości warstwowych struktur półprzewodnikowych, i jednocześnie wykorzystanych do otrzymania wyjściowych materiałów do przygotowania struktur których badania są opisane w niniejszej rozprawie, są epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych (MOVPE – Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy) oraz epitaksja z wiązek molekularnych (MBE – Molecular Beam Epitaxy).

3.4.1. Epitaksja z fazy gazowej z użyciem związków metaloorganicznych MOVPE

Metodę MOVPE opracowali i rozwinęli w latach 80-tych Amano i Akasaki otrzymując nanokrystaliczne warstwy azotku galu [Amano_1986]. Metoda ta polega na transporcie reagentów w fazie gazowej, w warunkach silnej nierównowagi termodynamicznej, osadzanych na rozgrzanym podłożu krystalicznym. Temperatura wzrostu i użycia reagentów uzależnione są od zaplanowanego składu chemicznego i rodzaju domieszkowania. Dzięki zastosowaniu odpowiednio wysokiej temperatury wzrostu ruchliwość atomów na powierzchni jest wystarczająca aby wzrost odbywał się poprzez płynięcie stopni atomowych. Jednocześnie temperatura nie powinna

przekroczyć temperatury granicznej, powyżej której dochodzi do rozpadu warstwy. Podczas wzrostu materiałów azotkowych wysoka temperatura wykorzystywana jest również ze względu na silne wiązanie pomiędzy wodorem i azotem w cząsteczce amoniaku, które musi zostać zerwane. Standardowo używaną temperaturą podczas wzrostu warstw GaN jest 1000 °C. We wzroście struktur wykorzystywanych w niniejszej pracy źródłem galu jest trójmetylek galu (TMGa), natomiast źródłem azotu jest amoniak (NH₃). Domieszkowanie warstw odbywa się z wykorzystaniem jako źródła krzemu – silanu (SiH₄), aluminium – trójmetylku aluminium (TMAI), manganu – manganocenu (MnCp₂) oraz jako źródła żelaza – ferrocenu (Cp₂Fe).

W tej metodzie wzrost odbywa się przy obniżonym do około 10⁻⁴ - 3·10⁻⁴ Pa ciśnieniu. Podczas ściśle kontrolowanego procesu reagenty z gazem nośnym, którym są wodór i/lub azot, są wprowadzane w górnej części reaktora. W pobliżu podgrzanego podłoża, umieszczonego na grafitowej podstawie, związki metaloorganiczne i amoniak ulegają rozpadowi i osadzeniu na przygotowanym podłożu tworząc kolejne warstwy struktury. W celu usunięcia niewykorzystanych, rozłożonych związków metaloorganicznych oraz nadmiaru gazu nośnego wykorzystywany jest wylot, umieszczony w dolnej części reaktora. Regulując ilość dostarczanych reagentów oraz stosunek reagentów grupy V do reagentów grupy III można sterować prędkością wzrostu, natomiast regulując ilość danego związku metaloorganicznego i/lub temperaturę wzrostu można sterować składem poszczególnych warstw. Grubość warstw kontrolowana jest przy użyciu reflektometrii laserowej. Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę wzrostu górna granica koncentracji Mn przy której otrzymuje się chemicznie i krystalograficznie jednorodne warstwy (Ga,Mn)N to około 3.3% [Stefanowicz_2010, Bonanni_2011, Sawicki_2012].

3.4.2. Epitaksja z wiązek molekularnych MBE

Drugą z wykorzystywanych metod do otrzymywania struktur na bazie GaN jest MBE. W tej metodzie stosuje się bardzo wysoką próżnię z ciśnieniem rzędu 10⁻⁸ Pa, a sam wzrost ma miejsce w temperaturach niższych niż w przypadku MOVPE, około 600 – 700 °C [Gas_2018]. Charakterystyczną cechą dla tego rodzaju epitaksji jest

możliwość precyzyjnego monitorowania procesu wzrostu w czasie rzeczywistym, wykorzystując między innymi dyfrakcję wysokoenergetycznych elektronów (ang. Reflection High Energy Electron Diffraction).

Źródła pierwiastków w postaci stałej podgrzewane są w komórkach efuzyjnych, skąd są odparowywane i tworzone są z nich wiązki molekuł. Wiązki kierowane są na podłoże i ze względu na długą drogę swobodną oraz wysoką próżnię dopiero tam zaczynają oddziaływać między sobą. W okolicy podłoża kierowany jest także azot, będący w formie amoniaku lub plazmy azotowej. W strukturach wykorzystywanych w moich badaniach zastosowano plazmowe źródło atomowego azotu (ang. Plasma-Assisted MBE – PAMBE), co umożliwiło wytwarzanie azotkowych warstw półprzewodnikowych dorównujących jakością otrzymanym metodą MOVPE. Zaletą takiego źródła azotu jest brak zanieczyszczeń warstw wodorem, a podstawową zaletą samej metody MBE jest możliwość otrzymywania jednorodnych warstw (Ga,Mn)N z koncentracjami Mn sięgającymi 12% [Kunert_2012, Stefanowicz_2013, Janicki_2017, Gas_2018].

4. Aparatura pomiarowa

W niniejszym rozdziale opisana zostanie aparatura pomiarowa wykorzystywana podczas prac badawczych. Głównymi urządzeniami były nadprzewodnikowy interferometr kwantowy (ang.: Superconducting Quantum Interference Device – SQUID) oraz wzmacniacz homodynowy dwufazowy (ang.: Lock-in amplifier). Dodatkowo opisane zostaną inne urządzenia oraz procedury umożliwiające przygotowanie badanego materiału.

4.1. Magnetometr SQUID MPMS-XL firmy Quantum Design

Obecnie najbardziej znaną metodą pomiaru pól magnetycznych jest metoda wykorzystująca zjawiska kwantowe zachodzące w nadprzewodniku. Jest to możliwe dzięki badaniom nad złączami Josephsona, podczas których w roku 1964 po raz pierwszy zaobserwowano w obwodzie nadprzewodzącym kwantowy efekt interferencyjny. Wykazano, iż prąd krytyczny I_c obwodu ze złączem Josephsona jest funkcją przechodzącego przez pierścień strumienia magnetycznego o okresie równym kwantowi strumienia Φ_0 . W przyrządzie dochodzi do interferencji funkcji falowej opisującej nadprzewodnictwo i posiadającej właściwości jak funkcje falowe w mechanice kwantowej. Interferencja ta powstaje w związku ze zmianami fazy funkcji falowej wywołanymi przez pole magnetyczne w zamkniętym obwodzie nadprzewodnika.

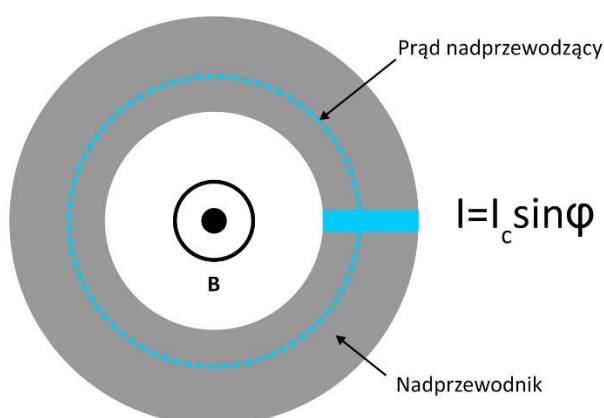
Powyższe odkrycie i związane z nim wnioski wykorzystano do opracowania detektora SQUID – nadprzewodnikowego interferometru kwantowego. Nadprzewodnikowy interferometr kwantowy z czujnikiem SQUID zalicza się do najczulszych urządzeń do pomiaru właściwości magnetycznych. Magnetometry działające w oparciu o czujnik SQUID są powszechnie stosowane m.in. w badaniu nanocząstek, cienkich warstw metalicznych, związków międzymetalicznych, nadprzewodników i wielu innych układów.

Wyróżnia się dwa rodzaje magnetometrów z czujnikiem SQUID:

- DC-SQUID – polaryzowany prądem stałym, zawierający dwa złącza Josephsona
- RF-SQUID – polaryzowany sygnałem wielkiej częstotliwości, zawierający jedno złącze Josephsona

W Środowiskowym Laboratorium Badań Kriogenicznych i Spintronicznych SL-2, w którym wykonywałam pomiary, znajdują się dwa magnetometry MPMS wykorzystujące czujnik RF, dlatego ten rodzaj zostanie szerzej opisany [Adamczyk_2011].

Nadprzewodnikowy interferometr kwantowy RF-SQUID zbudowany jest z obwodu nadprzewodzącego z jednym złączem Josephsona (rys. 13).



Rysunek 13: Pierścień nadprzewodzący z jednym złączem Josephsona - RF-SQUID.

Nadprzewodzący pierścień znajduje się w polu magnetycznym o indukcji B oraz przepływa przez niego prąd określony przez pierwsze równanie Josephsona:

$$I = I_c \sin \varphi. \quad (4.1)$$

Gdy przez pętlę RF-SQUID płynie prąd, powstaje różnica faz φ funkcji falowych prądu nadprzewodzącego po obu stronach złącza, którą można wyrazić wzorem:

$$\varphi = -2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (4.2)$$

gdzie Φ_0 oznacza kwant strumienia elektromagnetycznego (fluxon) wyrażony wzorem $\frac{h}{2e}$ i równy $2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb, natomiast Φ jest całkowitą wartością strumienia magnetycznego przenikającego RF-SQUID i będącego sumą strumienia generowanego poprzez prąd nadprzewodzący, który krąży w pętli RF-SQUID oraz strumienia zewnętrznego Φ_x pochodzącego od indukcji B . Zależność tę przedstawia wzór:

$$\Phi = \Phi_x + LI = \Phi_x - LI_c \sin(2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}), \quad (4.3)$$

gdzie L oznacza indukcyjność pętli RF-SQUID.

Jeżeli wartość strumienia zewnętrznego rośnie, powoduje to również wzrost strumienia całkowitego. Gdy strumień zewnętrzny osiągnie wartość krytyczną, a na złączu Josephsona zaobserwowane zostanie napięcie, prąd w obwodzie RF-SQUID również może osiągnąć wartość krytyczną. W efekcie pierścień RF-SQUID przejdzie ze stanu nadprzewodzącego w rezystywny, natomiast wartość strumienia Φ między takimi przejściami będzie różnić się o Φ_0 . Jeśli wartość strumienia zewnętrznego będzie obniżana prąd w pewnym momencie znów osiągnie wartość krytyczną. W zależności od parametru β_{Lrf} oscylacje strumienia mogą mieć zmienny charakter. Wartość parametru stanowi wyznacznik podczas określania współczynnika histerezy złącza, co określa wzór:

$$\beta_{Lrf} = 2\pi \frac{LI_c}{\Phi_0}. \quad (4.4)$$

Gdy współczynnik β_{Lrf} jest większy od 1, wtedy na charakterystyce strumienia obserwuje się histerezę.

Według teorii obwodów elektrycznych dwa obwody elektryczne są sprzężone, gdy są połączone elektrycznym, przekazującym oddziaływanie układem. W opisywanej sytuacji RF-SQUID jest sprzężony magnetycznie z cewką pomiarową oraz cewką równoległego obwodu rezonansowego. Obwód ten połączony jest z generatorem wielkiej częstotliwości oraz generatorem pomocniczym niskiej częstotliwości, który wytwarza w SQUID strumień magnetyczny o wartości bliskiej Φ_0 . Jeśli strumień całkowity wzrośnie do wartości krytycznej, nastąpi obiegnięcie

pętli histerezy, pobranie porcji energii z obwodu RLC i obniżenie na nim napięcia o ΔU . Wartość napięcia jest proporcjonalna do obszaru histerezy, co oznacza że zależy od prądu krytycznego złącza oraz indukcyjności pętli. Napięcie w obwodzie rezonansowym umożliwia pomiar zewnętrznego strumienia magnetycznego i wyrażone jest wzorem:

$$U_T = \omega_{rf} L_T \frac{\Phi_C}{M_{rf}}. \quad (4.5)$$

Dzięki opisanym powyżej zjawiskom za pomocą czujnika RF-SQUID można mierzyć zewnętrzne szybkozmienne pole magnetyczne. Ważnym parametrem opisującym detektor RF-SQUID, decydującym o jego czułości, jest współczynnik konwersji strumienia na napięcie:

$$w_{rf} = \left(\frac{\partial U_T}{\partial \Phi_X} \right)_{I_{rf}=const} = \frac{\omega_{rf} L_T}{M_{rf}}, \quad (4.6)$$

gdzie L_T to indukcyjność własna cewki w obwodzie RLC skojarzonym z czujnikiem RF-SQUID, M_{rf} jest indukcyjnością wzajemną pętli RF-SQUID oraz cewki obwodu RLC, natomiast ω_{rf} oznacza pulsacje sygnału o częstotliwości radiowej.

Napięcie U_T jest wzmacniane kilka tysięcy razy i poddawane demodulacji amplitudy w detektorze obwiedni (ang. envelope detector). Detektor obwiedni jest układem nieliniowym zawierającym diodę połączoną szeregowo z dwójnikiem równoległym RC. Gdy dioda jest spolaryzowana w kierunku przewodzenia dochodzi do doładowania kondensatora do chwilowej wartości szczytowej zmodulowanego sygnału, natomiast gdy dioda jest spolaryzowana zaporowo następuje rozładowanie kondensatora o niewielką wartość napięcia. W taki sposób detektor śledzi zmiany obwiedni. Po detekcji amplitudy sygnał jest podawany na detektor faz, na którego wyjściu otrzymuje się napięcie proporcjonalne do różnicy faz sygnału z generatora niskiej częstotliwości oraz detektora amplitudy. Z detektora fazy sygnał podawany jest na układ całkujący, a następnie poprzez rezystor sprzężenia zwrotnego i obwód rezonansowy do SQUID wytwarzając strumień kompensujący. Układ pomiarowy działa w konfiguracji z zamkniętą pętlą magnetyczną ujemnego sprzężenia zwrotnego jako detektor zera, natomiast prąd w obwodzie sprzężenia zwrotnego jest liniową funkcją strumienia doprowadzonego do SQUID z badanego obiektu.

Sam czujnik RF-SQUID bezpośrednio nie mierzy strumienia pola magnetycznego. Sygnał pomiarowy przekazywany jest z sąsiedztwa próbki do głównego elementu magnetometru, jakim jest RF-SQUID, poprzez transformator strumienia indukcji pola magnetycznego. Jest nim dodatkowy obwód z nadprzewodnika mierzący przestrzenną zmianę pola. Transformator strumienia zbudowany jest z trzech cewek, z czego środkowa ma dwa razy więcej zwojów i nawinięta jest w przeciwnym do cewek bocznych kierunku. Strumień pola magnetycznego generowany przez próbkę wzbudza prąd w obwodzie, który przepływając przez transformator strumienia generuje strumień pola w czujniku RF-SQUID.

Wykorzystywany podczas badań magnetometr SQUID firmy Quantum Design typu MPMS XL 5 pozwala na pomiar w zakresie temperatur od 1.9 do 400 K z użyciem pola magnetycznego w zakresie $\pm 50\,000$ Oe (tj. ± 5 T).

Poniższa tabela nr 4.1 prezentuje, istotne z punktu widzenia doświadczenia, parametry urządzenia.

Zakres temperatury (K)	1.9 - 400
Dokładność temperatury (%)	± 1
Zakres pola magnetycznego (Oe)	$\pm 50\,000$
Pole reszkowe	<5 G (tryb oscylacyjny) <5 G (tryb no-overshoot)

Tabela 4.1: Parametry magnetometru SQUID Quantum Design MPMS XL 5, wykorzystywanego podczas pomiarów.

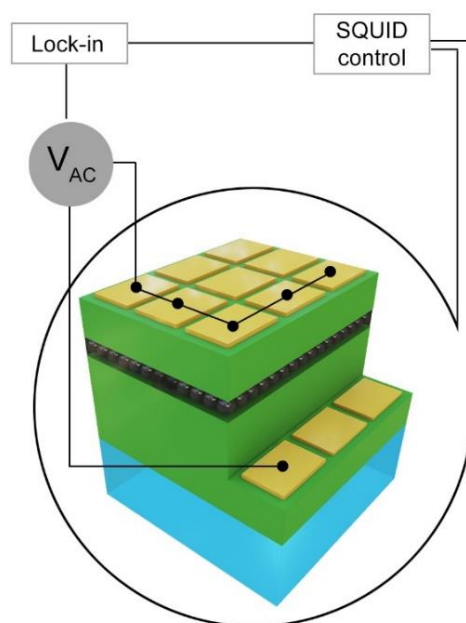
Urządzenie oferuje cztery różne metody zmiany pola magnetycznego w układzie pozwalając użytkownikowi na dostosowanie sterowania magnesem do konkretnych pomiarów. Tryby "No-Overshoot" oraz "Oscillate" są przydatne do rutynowych zmian pomiędzy dowolnymi początkowymi i końcowymi wartościami, podczas gdy opcja "Magnet Reset" zapewnia specjalną metodę eliminacji niemal całego namagnesowania reszkowego z nadprzewodzącego magnezu.

Kiedy używana jest metoda "No-Overshoot", pole magnetyczne jest zmieniane monotonicznie od pola początkowego do żadanego ustawienia pola. Na początku pole

zmienia się szybko, jednak w miarę zbliżania się do żądanej wartości szybkość zmiany maleje, aby uniknąć przekroczenia wartości docelowej. W przypadku stosowania metody „Oscillate” pole magnetyczne na przemian przekracza i obniża żadaną wartość, przy czym amplituda przekroczenia i obniżenia zmniejsza się w każdym cyklu. Proces ten minimalizuje relaksację w magnezie nadprzewodzącym po zmianie pola, ale jest nieodpowiedni w przypadku pomiaru próbek, które wykazują efekty histerezy magnetycznej. Największa stabilność pola osiągnąta jest w trybie „Oscillate”. Opcja "Magnet Reset" zapewnia mechanizm, dzięki któremu użytkownik może usunąć strumień magnetyczny uwięziony w uzwojeniach magnezu nadprzewodzącego po powrocie magnezu nadprzewodzącego do obszaru słabych pól, powiedzmy $|H| < 100$ Oe, z obszaru silnych pól, $|H| > 5\,000$ Oe. Szeroki opis efektów związanych z niepewnością co do prawdziwej wartości pola magnetycznego w komorze próbki magnetometrów SQUID jest zawarty w pracy [Sawicki_2011].

Pomiary testowo-charakteryzacyjne badanych próbek wykonywane były w sposób przewidziany przez producenta magnetometru (z modyfikacjami opisanymi w [Sawicki_2011]), nie będzie więc tu bardziej szczegółowo opisywana. Natomiast pomiary z wykorzystaniem bramkowania elektrycznego wykonano zupełnie inną techniką, opracowaną w zespole SL-2 IFPAN do badania efektu piezoelektromagnetycznego w (Ga,Mn)N [Sztenkiel_2016]

W pomiarach tych wykorzystywano magnetometr SQUID wraz ze wzmacniaczem homodynowym. W celu zwiększenia czułości wykrywania wpływu pola elektrycznego na odpowiedź magnetyczną przykładano do próbki sinusoidalne napięcie bramkujące a wyjście elektroniki SQUID-owej podano na wejście cyfrowego woltomierza typu Lock-in. Schemat prezentuje rysunek 14. W takiej konfiguracji woltomierz Lock-in dokonywał detekcji fazoczułej odpowiedzi magnetycznej próbki na przykładane zmienne napięcie bramki elektrycznej. Modyfikacja ta pozwala zwiększyć praktyczną czułość magnetometru do poziomu 10^{-9} emu. Ta metoda pomiarowa była wykorzystana do bezpośredniej magnetycznej detekcji wpływu pola elektrycznego na anizotropię magnetyczną ferromagnetycznych nanokryształów zawieszonych w matrycy GaN:Fe, opisanych w rozdziale 5.2.1



Rysunek 14: Schemat struktury oraz układu wykorzystywanego do pomiarów – magnetometru nadprzewodnikowego (SQUID) oraz wzmacniacza homodynowego połączonego z wyjściem elektroniki magnetometru.

Zarówno sygnał jak i szum rosły wraz z polem magnetycznym, jednak zwiększenie czasu akwizycji do 2h pozwoliło na rejestrowanie odpowiedniego stosunku sygnału do szumu w naszych warunkach eksperymentalnych. Cały układ skalibrowany został wykorzystując miedzianą cewkę sygnałową o znanych parametrach.

4.2. Wzmacniacze homodynowe SR 830 i SR 860

W przypadku pomiarów sygnałów analogowych informacja w dużej mierze zawarta jest w postaci sygnału, który może być łatwo zniekształcony przez obecność sygnału zakłócającego (szumu). „Szum” można zatem zdefiniować jako sygnał nie pochodzący z badanego źródła, który nakłada się na to, co jest oczekiwanym wynikiem badania, czasem wielokrotnie go przekraczając.

Wzmacniacz homodynowy (ang. „Lock-in”) jest przyrządem używanym do wykrywania i pomiaru bardzo małych sygnałów zmiennoprądowych (ang. AC), umożliwiając detekcję sygnału użytecznego nawet wtedy, gdy sygnał ten jest przesłonięty przez szum o wiele tysięcy razy większej amplitudzie.

Wzmacniacze typu lock-in wykorzystują technikę znaną jako detekcja fazoczuła (ang. phase-sensitive detection), w celu wyodrębnienia sygnału o określonej częstotliwości odniesienia i fazie.

Pomiary z wykorzystaniem wzmacniacza typu lock-in wymagają podania sygnału referencji, czyli sygnału zmiennego oscylującego z tą samą częstotliwością ω_R i fazą co poszukiwany sygnał w doświadczeniu.

Wykorzystując sygnał odniesienia, lock-in tworzy wewnętrzne odniesienie $V_R \sin(\omega_R t + \theta_R)$ przez które mnożony jest sygnał wejściowy za pomocą miksera. Mikser generuje iloczyn tych dwóch sygnałów V_{MI} :

$$V_{MI} = V_I V_R \sin(\omega_R t + \theta_I) \sin(\omega_R t + \theta_R) \quad (4.7)$$

lub

$$V_{MI} = \frac{1}{2} V_I V_R \cos(\theta_R - \theta_I) + \frac{1}{2} V_I V_R \sin(2\omega_R t + \theta_R + \theta_I). \quad (4.8)$$

gdzie V_I i V_R to odpowiednio amplitudy sygnału poszukiwanego i sygnału referencji.

Po zastosowaniu filtra dolnoprzepustowego, usuwającego składowe zmienne (tzw. „stałej czasu”), otrzymuje się napięcie o wartości wprost proporcjonalnej do amplitudy badanego sygnału oraz do cosinusa różnicy faz między wejściem a odniesieniem.

$$V_{MI + \text{filtr}} = \frac{1}{2} V_I V_R \cos(\theta_R - \theta_I) \quad (4.9)$$

W typowych wzmacniaczach homodynowych fazę tę dobiera się ręcznie – tak by zmaksymalizować $V_{MI + \text{filtr}}$. Wzmacniacz dwukanałowy typu lock-in rozwiązuje ten problem za pomocą dwóch mikserów, z wejściami odniesienia przesuniętymi w fazie o 90° . Wejście odniesienia do drugiego miksera to $V_R \sin(\omega_R t + \theta_R - \frac{\pi}{2})$. Na jego wyjściu otrzymuje się:

$$V_{M2} = \frac{1}{2} V_I V_R \cos(\theta_R - \theta_I - \frac{\pi}{2}) + \frac{1}{2} V_I V_R \sin(2\omega_R t + \theta_R + \theta_I - \frac{\pi}{2}). \quad (4.10)$$

Po filtrowaniu otrzymujemy:

$$V_{M2 + \text{filtr}} = \frac{1}{2} V_I V_R \cos(\theta_R - \theta_I - \frac{\pi}{2}) = \frac{1}{2} V_I V_R \sin(\theta_R - \theta_I) \quad (4.11)$$

Teraz amplituda i faza sygnału wejściowego mogą być określone automatycznie poprzez poniższe zależności:

$$R = (2/V_R) \sqrt{V_{M1+\text{filtr}}^2 + V_{M2+\text{filtr}}^2} \quad (4.12)$$

$$(\theta_R - \theta_I) = \tan^{-1} \left(\frac{V_{M2+\text{filtr}}}{V_{M1+\text{filtr}}} \right) \quad (4.13)$$

Podczas pomiarów wykorzystywane były dwa modele wzmacniaczy homodynowych firmy Stanford Research SR830 oraz SR860. Sygnał analogowy jest próbkowany za pomocą 16-bitowego przetwornika AC, a następnie przetwarzany przez cyfrowy procesor sygnałowy. W takich cyfrowych układach sygnał i referencja są reprezentowane przez sekwencje liczb. Mnożenie i filtrowanie są wykonywane cyfrowo przez układ cyfrowego przetwarzania sygnału. Wyniki przedstawiane są za pomocą wyświetlaczy panelowych, natomiast komunikacja z komputerem możliwa jest za pomocą interfejsów RS232 i GPIB.

Poniższa tabela 4.2 prezentuje, istotne z punktu widzenia eksperymentu, parametry urządzeń.

	SR830	SR860
Pasma	od 1 mHz do 102.4 kHz	od 1 mHz do 500 kHz
Impedancja wejściowa	10 MΩ/25 pF	10 MΩ/25 pF
Liczba kanałów	2	2
Czułość	od 2 nV do 1V	Od 1 nV do 1V
Rodzaj pomiaru	faza, amplituda	faza, amplituda
Stała czasowa	10 μs do 30 ks	1 μs do 30 ks

Tabela 4.2: Parametry wykorzystywanych wzmacniaczy homodynowych. Dane pochodzą ze strony producenta - firmy Stanford Research

4.3. Układ do charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych 4200-SCS firmy Keithley

Pomiary tzw. charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) należą do zespołu podstawowych zadań określających przydatność danej struktury do dalszych prac badawczych. Zintegrowany system Keithley 4200-SCS (Semiconductor Characterization System) wykorzystywany był do wyznaczania charakterystyk I-V (prąd – napięcie) oraz C-V (pojemność – napięcie) struktur badanych w tej pracy.

Charakterograf Keithley 4200-SCS dzięki dwóm kanałom zintegrowanego źródła i pomiaru może być stosowany do szerokiego zakresu charakteryzacji. Każdy kanał charakteryzuje się wysoką prędkością generowania napięcia z jednoczesnym pomiarem prądu i napięcia przy szerokości impulsu od 60 ns do 999 ms [4200-SC].

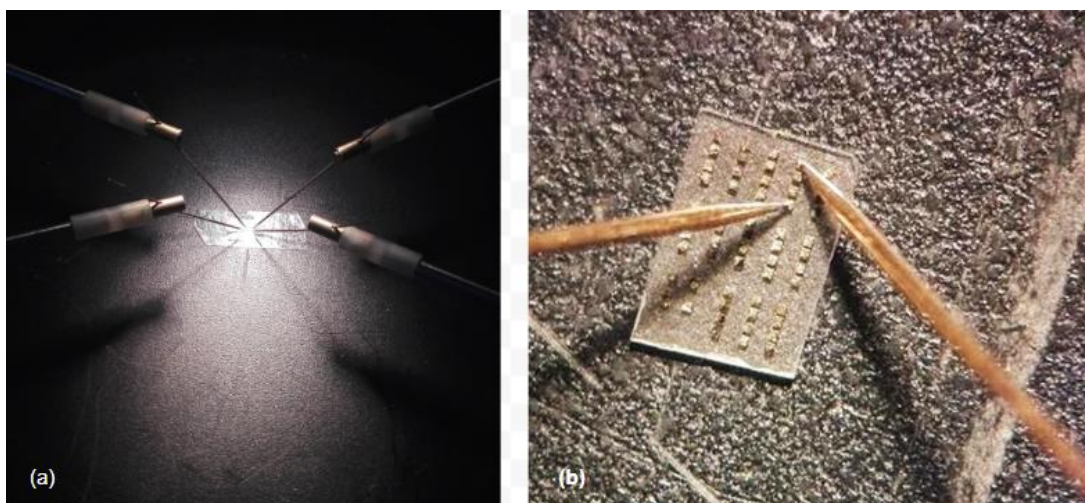
Przyrząd ten był podstawowym układem wykorzystywanym do charakteryzacji C-V struktur o postaci kondensatora płaskorównoległego oraz do pomiarów efektów bramkowania elektrycznego. Oprogramowanie przyrządu pozwala zarówno na zdejmowanie charakterystyk CV przy wysokim napięciu, jak i pomiary pojemności przy stałym napięciu DC.

W celu charakterystyki wytworzonych kontaktów badano ich opory. Do tego celu wykorzystano omawiany charakterograf Keithley 4200-SCS oraz połączone z nim mikromanipulatory firmy Micromanipulator, Model 110 widoczny na rysunku 15.



Rysunek 15: Mikromanipulator firmy Micromanipulator model 110.

Pojedynczy mikromanipulator zakończony był igłową sondą (rys. 16) umożliwiającą połączenie do kontaktów na próbce.



Rysunek 16: a) igłowe sondy zamieszczone na końcu manipulatora, zdjęcie z mikroskopu optycznego; (b) pomiar podstawowych cech badanej struktury z wykorzystaniem manipulatorów z igłową sondą, zdjęcie z mikroskopu optycznego.

4.4. Reaktywne trawienie jonowe

Metody mokrego i suchego trawienia umożliwiają trawienie metali, dielektryków, półprzewodników, a także światłoczułych materiałów organicznych (rezystów). Reaktywne trawienie jonowe (ang. reactive ion etching – RIE) jest typem trawienia suchego. Jest to proces użyteczny tam, gdzie niemożliwe jest wykorzystanie wytrawiania mokrego.

Metoda wykorzystuje połączenie reakcji fizycznych i chemicznych aby usunąć materiał z podłoża. Mechanizm chemiczny polega na reakcji wolnych rodników z materiałem trawionym, wytworzeniu lotnych produktów reakcji oraz odpompowaniu ich z reaktora. Mechanizm fizyczny polega na wybijaniu atomów lub cząsteczek trawionego materiału przez wysokoenergetyczne jony. W plazmowym reaktorze planarnym można wykorzystać oddziaływanie chemiczne i fizyczne. W tym celu stosuje się reaktywnie chemiczną plazmę wytwarzaną pod niskim ciśnieniem przez pole elektromagnetyczne lub wiązkę jonową [Zdanowski_1991].

Charakterystyczną cechą procesu reaktywnego trawienia jonowego jest zastosowanie nierównych elektrod: ujemna katoda jest wielokrotnie mniejsza, niż

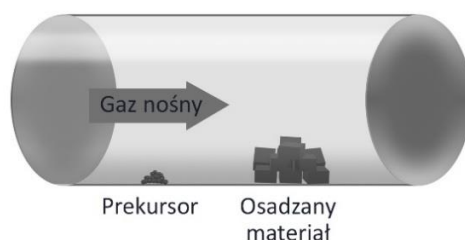
uziemia anoda. Podłoża umieszczone są na zasilanej elektrodzie i mają ujemny potencjał względem plazmy. Gaz wprowadzany jest przez otwory w górnej części i odprowadzany za pomocą odpowiedniego układu próżniowego. Silne pole elektryczne powstające blisko powierzchni elektrody powoduje przyspieszenie jonów znajdujących się w obszarze jego oddziaływania, które dzięki temu uzyskują znaczne energie. W metodzie trawienia RIE proces jest bardziej anizotropowy i mniej selektywny. Pozwala na kompromis między anizotropią trawienia a jego szybkością. Rodzaj i ilość wprowadzanego gazu są zależne od rodzaju procesu, a jego ciśnienie utrzymywane jest na poziomie między kilka a kilkaset militorrów. Poprzez zmianę składu gazu roboczego oraz odpowiedni dobór parametrów procesu i materiału maski, można uzyskać głębokie anizotropowe, kierunkowe lub izotropowe trawienie [Gryglewicz_2013, Gryglewicz_2014]. Metoda ta jest szczególnie użyteczna w przypadku takich materiałów jak GaN.

4.5. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD

Osadzanie chemiczne z fazy gazowej (ang. chemical vapour deposition – CVD) to proces wykorzystujący reakcje chemiczne indukowane elektrycznie lub termicznie na powierzchni z odczynnikami dostarczonymi w postaci gazowej. W klasycznych technikach CVD wykorzystujących proces termolizy prekursora na powierzchni podłoża, stosowane są dwa typy reaktorów pracujące w układzie: gorący reaktor/gorące podłoże, tzw. *hot-wall* i zimny reaktor/gorące podłoże, tzw. *cold-wall*. Metodę stosuje się do wytwarzania wysokiej jakości, wysokowydajnych materiałów, zwykle w próżni. Cienkie warstwy powstają w wyniku dysocjacji lub reakcji chemicznych jednego lub więcej gazowych reagentów (prekursorów) w aktywnym środowisku. Powierzchnia nie reaguje z gazami, służy jedynie jako dolna warstwa.

Proces można podzielić na etapy, z których najważniejsze to: transport par prekursora wraz z gazem nośnym do strefy osadzenia reaktora, adsorpcja prekursora na powierzchni substratu, procesy chemiczne zachodzące na powierzchni związane z zarodkowaniem warstwy i jej dalszym wzrostem, tworzenie produktów ubocznych, desorpcja produktów ubocznych oraz usuwanie z reaktora produktów ubocznych [Nanomateriały_UMK].

Schemat ideowy osadzania z fazy gazowej ilustruje rysunek 17.



Rysunek 17: Schemat ideowy osadzania z fazy gazowej.

W zależności od parametrów procesu – temperatury lub ciśnienia – metodę CVD można podzielić na różne rodzaje. Metody tradycyjne odbywają się w warunkach ciśnienia atmosferycznego lub obniżonego do 10-500 hPa. Wymagają najwyższej temperatury, powierzchnie powlekane rozgrzewane są od 900 do 1100 °C. Metody wspomagane to nowoczesne sposoby chemicznego osadzania warstw, wyróżnia je przede wszystkim możliwość wykonania procesu w niższych temperaturach. W różnych procesach uzyskane warstwy różnią się gęstością i pokryciem [Technolutions].

Jeśli wzrost na powierzchniach poziomych jest tak wysoki jak na powierzchniach pionowych, osadzenie jest zgodne. Jeśli osadzanie nie jest idealne, zgodność określana parametrem K jest mniejsza niż 1. Rysunek 18 ilustruje różne typy profili:



Rysunek 18: Możliwe rezultaty osadzania opisane za pomocą parametru zgodności K .

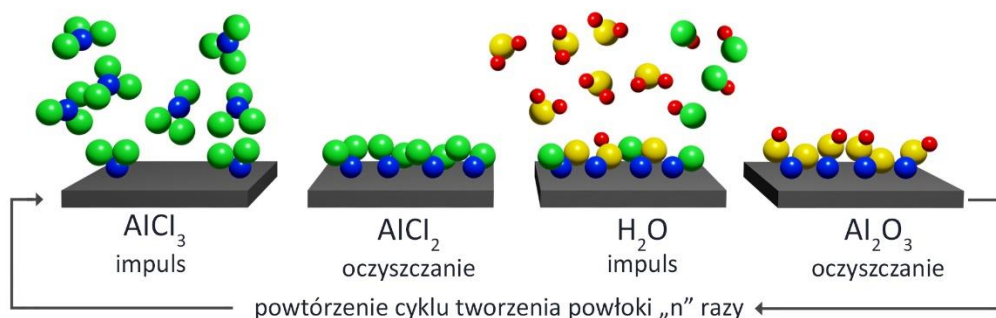
4.6. Technika osadzania warstw atomowych ALD

Technika osadzania warstw atomowych (ang. atomic layer deposition – ALD) jest rodzajem metody chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD) ultracienkich, wysoce jednolitych i konformalnych warstw materiałów.

Metoda ta doskonale sprawdza się w osadzaniu tlenków izolujących w strukturach elektronicznych i stanowi ważne narzędzie do syntezy nanomateriałów. Technologia pozwala na otrzymanie warstw monokrystalicznych, polikrystalicznych lub amorficznych w sposób kontrolowany [Suntola_1977, Suntola_1989, Godlewski_2012].

Polega na podawaniu najczęściej dwóch gazowych reagentów (prekursorów) do komory reakcyjnej. W przeciwieństwie do CVD, prekursory nigdy nie są obecne jednocześnie w reaktorze, ale są podawane w sekwencji szeregu następujących po sobie impulsów.

Osadzanie odbywa się w cyklach, a każdy z nich składa się z czterech etapów: pierwszy to podawanie pierwszego prekursora, drugim jest przedmuchiwanie komory gazem obojętnym (np. N_2), następnie podawanie drugiego prekursora i ostatecznie przedmuchiwanie komory gazem obojętnym [Martin_2010]. Celem kroku drugiego i czwartego jest usunięcie nieprzereagowanych resztek prekursorów oraz produktów ubocznych reakcji chemicznych, dzięki czemu prekursory w fazie gazowej nie mają ze sobą kontaktu poza warstwą adsorpcyjną. W procesie ALD gazy reaktywne reagują jedynie podczas kontaktu z powierzchnią podłoża, co oznacza, że wzrost przebiega przez kolejne warstwy atomowe "w górę" od powierzchni, a jednocześnie gazy reagują w sposób sekwencyjny, samoograniczający się i kontrolowany. Proces kończy się powstaniem jednej monowarstwy o grubości około $0.01 \div 0.3$ nm, gdy wszystkie wiązania na powierzchni zostaną zapełnione (Rys. 19). Ostatecznie maksymalna ilość materiału osadzonego po jednorazowym wystawieniu na działanie prekursorów określana jest przez naturę interakcji prekursor – powierzchnia. Praktycznie monowarstwa jest niepełna, co wynika z budowy cząsteczek mających kształt molekuł odbiegających od idealnej kuli. W wyniku tego w monowarstwie występują puste wiązania atomowe, zapełniane dopiero po kilku cyklach ALD [Godlewski_2011].



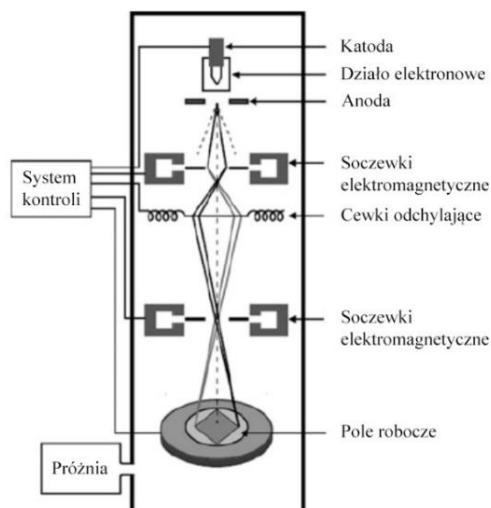
Rysunek 19: Osadzanie monowarstwy Al_2O_3 metodą ALD.

Warstwy ALD charakteryzuje się bardzo dobrą konformalnością niezależnie od ilości cykli, bardzo wysoką jednorodnością w całej swej objętości, oraz bardzo niską porowatością [Pinna_2012]. Zwiększając liczbę cykli, możliwe jest równomierne osadzenie wielu powłok na dowolnie złożonych i dużych powierzchniach. Możliwe jest również nakładanie warstw domieszkowanych [Technolutions, Devmatech]. W metodzie ALD możliwe jest stosowanie szerokiego zakresu temperatur podłoża, od 25 °C do ponad 500 °C, co wynika z reaktywności używanych zastosowanych prekursorów [Nalwa_2002].

4.7. Skaningowy mikroskop elektronowy Neon 40 firmy Zeiss– obrazowanie oraz litografia

Skaningowa mikroskopia elektronowa jest najpopularniejszą metodą mikroskopii elektronowej, posiadającą bezkonkurencyjną głębię ostrości, łatwość interpretacji oraz szerokie możliwości zastosowań. Opiera się na skanowaniu powierzchni próbki nanometrową, zogniskowaną wiązką elektronów, które oddziałują z atomami w próbce.

Schemat układu ilustruje rysunek 20:



Rysunek 20: Schematyczna budowy skaningowego mikroskopu elektronowego [Ul-Hamid_2018].
© IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

W celu utworzenia wiązki elektronów konieczne jest źródło elektronów oraz pole elektryczne, w którym w wyniku różnicy potencjałów elektrony zostają przyspieszone. Typowym źródłem jest wolframowe włókno katodowe wytwarzające elektrony w wyniku termoemisji lub emisji polowej, które rozpędzają się w wyniku przyciągania przez anodę. W przypadku wykorzystania zjawiska termoemisji w wyniku dostarczania energii cieplej elektron opuszcza pasmo przewodnictwa emitera. Gdy wykorzystane zostanie zjawisko emisji polowej używane jest działo z emisją polową, znajdujące się w bardzo dużym polu elektrycznym powodującym znaczne obniżenie energii wyjścia elektronu z emitera. Utworzona wiązka przepływa przez otwór w anodzie. Warunkiem koniecznym do powstania stabilnej wiązki jest próżnia, co najmniej 10^{-4} Pa [Kelsall_2008], co pozwala na wydłużenie drogi swobodnej elektronów oraz zabezpiecza przed wyładowaniami między anodą i katodą. Aby możliwe było uzyskanie obrazu, początkowo uformowana wiązka elektronów musi być rozbieżna. W mikroskopach elektronowych wykorzystuje się soczewki elektromagnetyczne, których zadaniem jest skupienie wiązki elektronów.

Elektrony po zderzeniu z atomami tracą energię kinetyczną i w efekcie mogą być całkowicie zaabsorbowane, ulec odbiciu, spowodować emisję promieniowania lub przeniknąć przez materiał. Zaabsorbowana przez materiał energia głównie zmienia się w ciepło. Zdolność odbijania elektronów przez atomy różnych pierwiastków w dużej mierze zależy od liczby atomowej, co informuje o zróżnicowaniu chemicznych.

Jednocześnie wraz ze zwiększaniem liczby elektronów odbitych, zmniejsza się liczba absorbowanych.

Gdy grubość materiału jest mała, część elektronów przenika na wylot. Elektrony tracą energię w wyniku oddziaływania z elektronami atomów materiału, mamy wtedy do czynienia z rozpraszaniem nieelastycznym, lub zmieniają swój kierunek bez zmiany energii na skutek oddziaływania z jądrami atomowymi, wtedy mówimy o rozpraszaniu elastycznym. Im większa grubość i gęstość materiału tym silniejsze rozpraszanie nieelastyczne. Intensywność wiązki elektronów zmniejszoną w skutek rozproszenia można wyznaczyć ze wzoru:

$$I = I_0 \exp(-c \cdot \rho \cdot d) \quad (4.14)$$

gdzie I_0 oznacza intensywność wiązki padającej, c to stała proporcjonalna do $\frac{Z}{A}$ zależna od napięcia przyspieszającego dla której Z – liczba atomowa, A – masa atomowa, ρ jest gęstością materiału, natomiast d oznacza jego grubość.

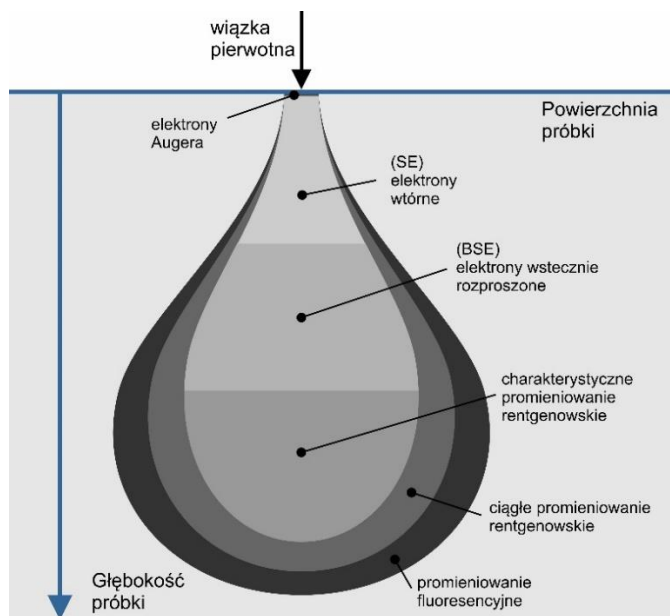
Dodatkowo występującym efektem jest koherentne uginanie wiązki na jądram atomowych należących do poszczególnych płaszczyzn atomowych co nazywane jest dyfrakcją. Kąt ugięcia jest związany między innymi z długością fali oraz odległością między płaszczyznami atomowymi i wyznacza się go z prawa Braggów:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (4.15)$$

gdzie n oznacza rząd ugięcia, λ to długość fali, d jest odległością międzypłaszczyznową, natomiast θ to kąt ugięcia wiązki, nazywany kątem Braggowskim, dochodzący do 3° . Uformowana wiązka elektronów jest odchylana przez cewki, a odchylenie wiązki tworzącej obraz jest zsynchronizowane z odchyleniem wiązki skanującej próbkę. Wykorzystując zmianę parametrów prądu w cewkach odchylających można kontrolować powiększenie otrzymywanego obrazu. Stosowane cewki mają również za zadanie ogniskować elektrony na próbce, dzięki czemu średnica wiązki może wynosić od 2 do 10 nm [Bozzola_1999].

Elektrony padające na materiał oddziałują z elektronami atomów materiału i powodują emisję elektronów odbitych, wtórnych, Augera oraz promieniowania rentgenowskiego oraz fluorescencyjnego.

Strefa oddziaływania między elektronami wiązki a próbką ma kształt gruszki i rozumiana jest jako objętość, w której 95% elektronów pierwotnych uległo rozproszeniu (Rys. 21).



Rysunek 21: Schemat ilustrujący oddziaływanie wiązki elektronów z materiałem.

Część elektronów pierwotnych rozproszonych wstecznie przy powierzchni próbki tworzy sygnał elektronów odbitych. W efekcie powstaje sygnał niskoenergetycznych elektronów wtórnych, będących najbardziej istotnym w elektronowej mikroskopii skaningowej. Elektronami wtórnymi nazywa się elektrony o energii mniejszej niż 50 eV. W związku z małą energią tylko elektrony wtórne emitowane blisko powierzchni próbki mają szansę ją opuścić i dotrzeć do detektora. Elektrony te są „czułe” na topografię powierzchni – więcej zostanie wyemitowane z wypukłości próbki, a niewiele z zagłębień tym samym uwidaczniając kontrast topograficzny.

Sygnał z powierzchni próbki (elektrony wtórne lub odbite) dociera do detektora, którego część stanowią scyntylator i fotopowielacz. Zjawisko scyntylacji pozwala na przekształcenie energii elektronów wtórnych w impulsy świetlne, wzmacniane przez fotopowielacz. Sygnał wychodzący z detektora reguluje jasność obrazu wyświetlanego na monitorze.

Skaningowy mikroskop elektronowy charakteryzuje się bardzo dobrą rozdzielczością. Nie uwzględniając efektów relatywistycznych elektrony przyspieszone w polu elektrycznym można opisać za pomocą fali de Broglie'a:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e \cdot e \cdot V}} \quad (4.16)$$

gdzie h to stała Plancka, m_e – masa spoczynkowa elektronu, e oznacza ładunek elementarny, natomiast V to napięcie pola elektrycznego. Rozdzielczość zależy w dużej mierze od rozmiaru wiązki skanującej, im mniejsza tym większą rozdzielczość można uzyskać.

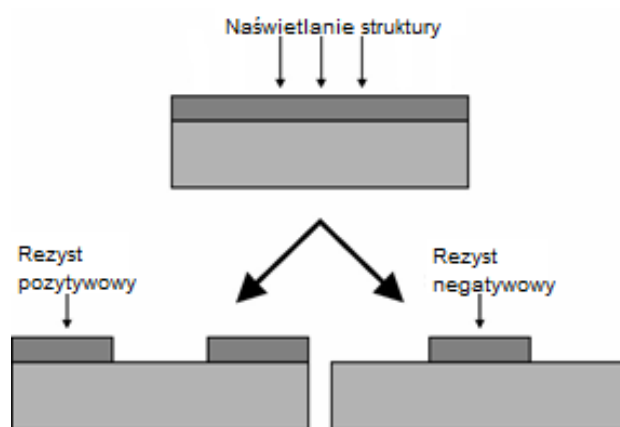
Podczas skaningowej mikroskopii elektronowej stosuje się napięcie przyspieszające z zakresu 5 – 20 kV. Większe napięcia pozwalają na otrzymanie informacji z większych głębokości próbki oraz badanie materiałów zawierających cięższe pierwiastki. Niskie napięcie przyspieszające umożliwia łatwą detekcję lekkich pierwiastków, których zawartość w próbce jest niska.

Skaningowy mikroskop elektronowy wykorzystuje się nie tylko do obrazowania powierzchni materiału, ale również do litografii wykorzystując wspomnianą wyżej przyspieszoną wiązką elektronów.

Systemy litografii wiązką elektronów klasyfikuje się na podstawie kształtu wiązki i metody jej odchylenia. W stosowanym skaningowym mikroskopie elektronowym wykorzystywana jest wiązka gaussowska, która jest wiązką skupioną w dół aby mieć możliwie małą średnicę. Profil intensywności w przekroju poprzecznym takiej wiązki może być przybliżony przez funkcję gaussowską. Dla tego rodzaju wiązki kształt tworzony jest z serii ekspozycji punktowych [Anwar_2018].

W procesie litografii elektronowej naświetlaniem określa się proces ekspozycji materiału na wiązkę elektronową skaningowego mikroskopu elektronowego. W modzie naświetlania sterowanie odchyleniem wiązki jest zautomatyzowane. Wiązka elektronowa jest kierowana tylko na te obszary powierzchni materiału na których ma zostać odwzorowany uprzednio zaprojektowany wzór.

Materiał wykorzystywany w celu odwzorowania wzoru jest cienką warstwą substancji elektronoczułej zwanej rezystem. Rezyst może być selektywnie usuwany tak, że chroni niektóre obszary podłoża i wystawia inne obszary na kolejne przetwarzanie, na przykład trawienie lub metalizację. Jest on wrażliwy na fotony lub elektrony, a ta wrażliwość powoduje zmianę właściwości chemicznych w miejscach wystawionych na działanie wiązki. Skutkuje to zmianą szybkości rozpuszczalności warstwy rezystu, co pozwala na uformowanie wzoru tzw. maski na powierzchni materiału. Istnieją dwie formy jakie mogą przybrać zmiany, decydujące o rodzaju rezystu: pozytywowym lub negatywowym [Zhou_2007]. Gdy elektrony oddziałują z pozytywowym rezystem, powodują rozszczepienia łańcuchów polimerowych tworzących rezyst. W efekcie naświetlone obszary są łatwiej rozpuszczalne w procesie wywoływania chemicznego. W przypadku rezystu negatywowego, padające elektrony powodują usieciowienie łańcuchów molekularnych [Reichmanis_1993], a naświetlone regiony stają się znacznie trudniej rozpuszczalne w wywoływaczu. Na rysunku 22 zilustrowano ostateczny profil rezystu dla dwóch jego rodzajów:



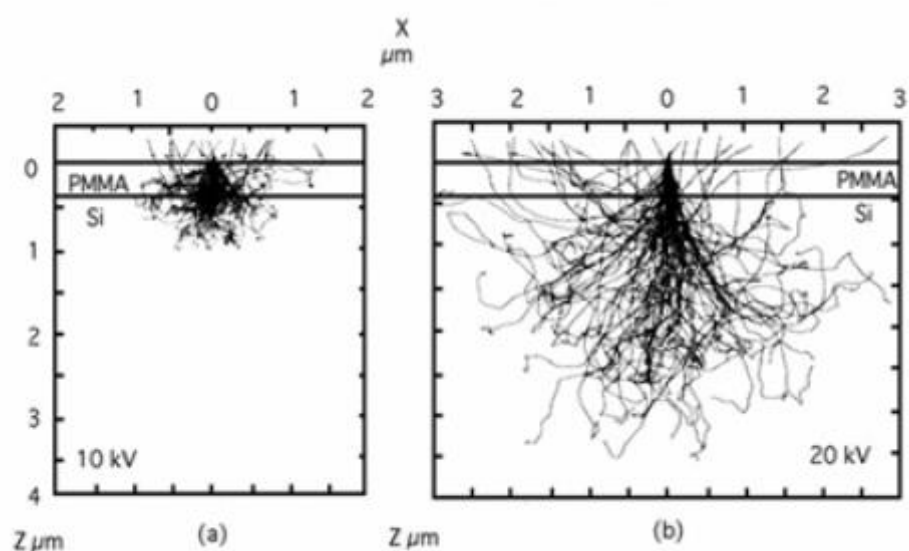
Rysunek 22: Diagram ukazujący różnice między wykorzystaniem rezystu pozytywowego i rezystu negatywowego [Ul-Hamid_2018]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Powierzchniowa gęstość ładunku, który dociera do powierzchni rezystu nazywana jest dawką, natomiast stosowanymi jednostkami jest C/m^2 . Zwiększanie dawki powoduje w przypadku rezystu pozytywowego wzrost liczby zerwanych wiązań polimerowych oraz rozpuszczalności rezystu.

Stopień zmian związanych z oddziaływaniem elektronów na rezyst zależy także od czynników takich jak liczba elektronów czy napięcie przyspieszające. Również

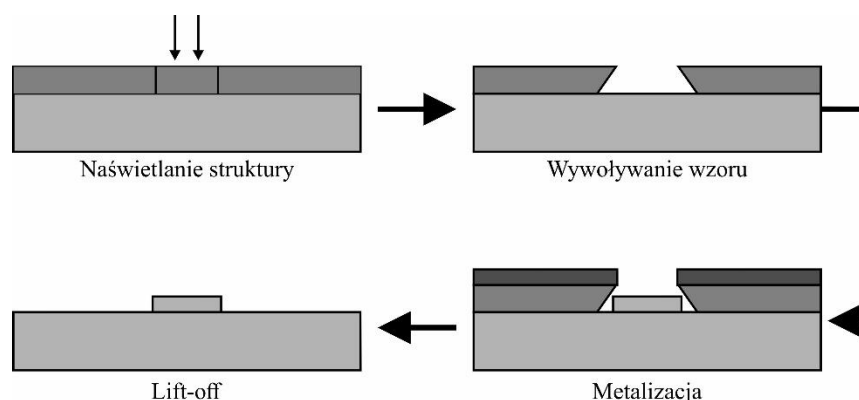
szybkość rozpuszczania oraz różnice w końcowej grubości rezystu mogą być kontrolowane przez zmianę stężenia wywoływacza oraz czasu wywoływania.

Wielkość napięcia przyspieszającego ma szczególne znaczenie w procesie naświetlania, gdyż bezpośrednio wpływa na energię elektronów oraz otrzymany wzór. Przy stosowaniu niskich napięć większość energii wiązki elektronowej absorbowana jest przez rezyst. Elektrony mogą być wielokrotnie rozpraszane na duże odległości co prowadzi do naświetlania obszarów znajdujących się w znacznej odległości od pożądanego miejsca naświetlania. Im większa energia wiązki, tym głębiej w materiale docierają elektrony (rys. 23), jednak wyższe napięcia pozwalają na uzyskanie lepszej rozdzielczości oraz mniejsze rozproszenie elektronów w warstwie rezystu [Geraint_1990].



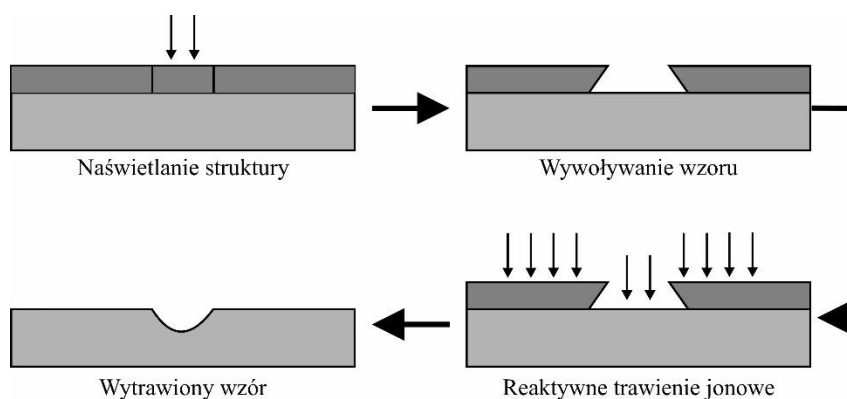
Rysunek 23: Głębokość wnikania wiązki elektronowej w materiał w zależności od zastosowanego napięcia przyspieszającego: (a) 10 kV, (b) 20 kV. Reproduced from [Kyser_1975], with the permission of AVS: Science & Technology of Materials, Interfaces, and Processing

Procesy litograficzne dzielimy w ogólności na dwa: addytywny zwany „lift-off”, oraz subtraktywny zwany „trawieniem”. Pierwszy z nich pozwala na wytworzenie wzoru na próbce poprzez naniesienie warstwy materiału. Proces ten polega na usunięciu rezystu wraz ze zbędną częścią materiału (metalizacji lub dielektryka) uprzednio naniesionego na powierzchnię z przygotowaną maską. Po umieszczeniu takiej próbki w roztworze rozpuszczającym rezyst na próbce pozostanie warstwa materiału odpowiadająca naświetlonemu wzorowi. Proces ten ilustruje rysunek 24:



Rysunek 24: : Schemat procesu lift-off w celu transferu wzoru z zastosowaniem metalizacji negatywowego [Ul-Hamid_2018]. © IOP Publishing. Reproduced with permission. All rights reserved

Podczas wykorzystania drugiej metody przenoszenia wzoru - trawienia – odsłonięte obszary są usuwane w procesie trawienia, podczas gdy rezyst zapobiega usunięciu pokrytych nim regionów. Czynnikiem trawiącym jest roztworem chemicznym mówimy o trawieniu mokrym, natomiast w przypadku użycia gazu lub plazmy jest to trawienie suche. Proces ten ilustruje rysunek 25:



Rysunek 25: Schemat transferu wzoru z zastosowaniem reaktywnego trawienia jonowego (RIE).

4.8. Procedura przygotowania próbki do pomiarów

Proces przygotowania próbki do pomiarów składał się z następujących etapów: oczyszczenie powierzchni, naniesienie rezystu, zdefiniowanie maski, wywołanie wzoru oraz transfer struktury.

Etap pierwszy polegał na oczyszczaniu próbki z pozostałości zabezpieczających oraz materiału organicznego zgodnie z opisem przedstawionym poniżej:

- 1) Opłukanie w alkoholu etylowym.
- 2) Umieszczenie w naczyniu z acetonem o temperaturze około 70°C na 20-30 minut.
- 3) Umieszczenie naczynia z ciepłym acetonem w płucze ultradźwiękowej na 5 minut.
- 4) Umieszczenie w naczyniu z izopropanolem o temperaturze około 40°C na 5 minut.
- 5) Opłukanie czystym izopropanolem.
- 6) Osuszenie powierzchni czystym azotem.
- 7) Pozostawienie do ochłodzenia w temperaturze pokojowej.

Między kolejnymi procesami powierzchnia próbki była również poddawana działaniu plazmy tlenowej celem usunięcia resztek organicznych z powierzchni. Działanie plazmy tlenowej, w zależności od ustawionej mocy urządzenia trwało od 30 sekund do 1 minuty.

Drugim etapem było naniesienie rezystu na powierzchnię próbki. Aby przygotowana maska pozwalała na wytworzenie ostrego profilu metalizacji lub trawienia, koniecznym było uzyskanie nachylenia ścianek rezystu widocznego na rysunku 24. W tym celu zastosowane zostały dwa typy rezystu – dolną warstwę stanowił bardziej czuły rezyst, górną natomiast rezyst o mniejszej czułości. Procedurę przeprowadzono zgodnie z poniższą kolejnością:

- 1) Wybór rezystu:
 - a) Pierwszy typ rezystu stanowił kopolimer polimetakrylan metylu – kwas metakrylowy zwany potocznie P(MMA 8.5 MAA), 6% w anizolu. Charakteryzuje się on wysoką czułością, jednak jego wadą jest niska rozdzielczość wykonanych masek. Rezyst ten wykorzystywano jako pierwszą warstwę.
 - b) Drugim rezystem był poli(metakrylan metylu) zwany PMMA 950K,

6% w anizolu, o wysokiej rozdzielczości ale niskiej czułości. Duża masa cząsteczkowa (ozn. 950K) gwarantuje poprawę rozdzielczości również przy niskim napięciu przyspieszającym.

- 2) Mieszanie rezystu na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej przez około 30 minut.
- 3) Umieszczenie próbki na stoliku wirówki (ang. spin-coater).
- 4) Naniesienie pipetą kropli rezystu na powierzchnię próbki.
- 5) Wybór odpowiedniego czasu i szybkości wirowania – dla obu typów rezystów szybkość wirowania wynosiła 6000 obrotów na minutę. W zależności od wymagań kolejnych etapów wytwarzania struktury proces powtarza się aż do osiągnięcia pożądanej grubości warstwy, jednak grubość ta nie narasta liniowo.
 - a) Opisany sposób rozprowadzenia warstwy przez czas równy 5s w przypadku pierwszego typu rezystu pozwalał na otrzymanie warstwy o grubości około 400 nm.
 - b) Podczas wykorzystywania drugiego typu rezystu, po rozwirowaniu przez czas równy 40 s, uzyskana została warstwa o grubości około 200 nm.
- 6) Suszenie rezystu każdorazowo po nałożeniu pojedynczej warstwy w celu odparowania organicznego rozpuszczalnika:
 - a) dla pierwszego typu rezystu poprzez wygrzewanie w temperaturze 155 °C przez 90 sekund.
 - b) dla drugiego typu rezystu poprzez wygrzewanie w temperaturze 170 °C przez 15 minut.

Podczas kolejnego etapu, którym było naświetlanie wybranego wzoru, wykorzystywano wysokie napięcie przyspieszające 30 kV. Taka wartość napięcia pozwalała na uzyskanie bardzo dobrej rozdzielczości, ponieważ wiązka elektronów jest słabo rozpraszana w warstwie rezystu. Jednocześnie trwałość materiału nie wymuszała specjalnych ograniczeń temperaturowych.

Piątym etapem było wywołanie naświetlonego wzoru. Również ten proces składa się z kilku kroków:

- 1) Wybór wywołacza – rezyst pozytywowo wywołany był w mieszaninie metyloizobutyloketonu i izopropanolu (MIBK/IPA) w proporcji 1:3 przez 55 sekund, rezyst negatywowo wywołany był w mieszaninie izopropanolu i wody w proporcji 7:3 przez 60 sekund.
- 2) Umieszczenie struktury w czystym izopropanolu na 60 sekund.
- 3) Płukanie w wodzie dejonizowanej.
- 4) Osuszenie czystym azotem.

Procedura ta była powtarzana na kolejnych etapach wytwarzania struktury i przebiegała analogicznie zarówno podczas przygotowania próbki do naniesienia metalizacji, reaktywnego trawienia jonowego (RIE) z wykorzystaniem BCl_3/Cl_2 jak i nanoszenia warstw izolujących tlenków z wykorzystaniem metod ALD i CVD [Basak_2000].

Proces metalizacji przebiegał zgodnie ze schematem przedstawionym poniżej:

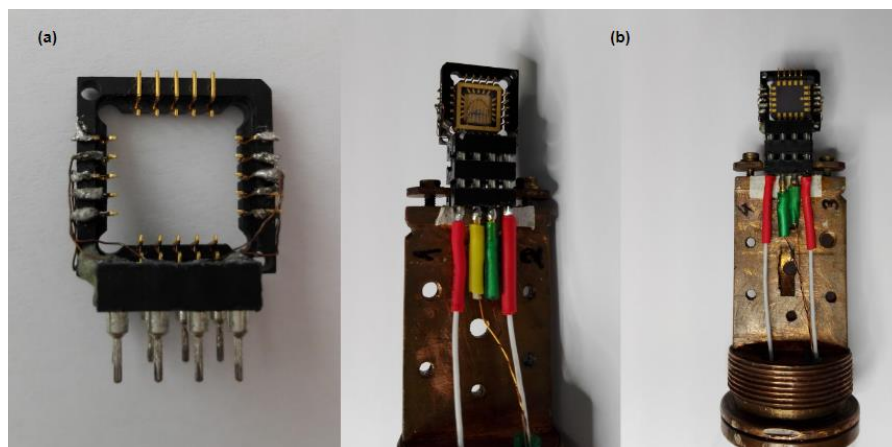
- 1) Umieszczenie próbki posiadającej przygotowaną maskę w napyłarce wysokopróżniowej; uzyskanie próżni sięgającej 10^{-6} Pa.
- 2) Napylenie 15 nm tytanu (Ti), który wspomaga przyleganie materiału napyłonego po nim.
- 3) Opcjonalnie napylenie 60 nm aluminium (Al), mającego za zadanie obniżyć pracę wyjścia.
- 4) Napylenie 100-150 nm złota (Au).

Ostatnim etapem wykonywania wzoru jest usunięcie rezystu, będące ostatecznym transferem struktury (w metodzie lift-off):

- 1) Umieszczenie próbki w ciepłym (około 70 °C) acetonie do momentu całkowitego usunięcia całej nadmiarowej warstwy osadzonego materiału znajdującej się na powierzchni rezystu.
- 2) Płukanie czystym izopropanolem.
- 3) Suszenie czystym azotem.

Dwusondowe pomiary oporu dawały z reguły wysokie wartości, a sam pomiar był niestabilny, co mogło być spowodowane niejednorodnością materiału na kontaktach. Dobos i in. w publikacjach wykazuje, że wygrzewanie kontaktów Ti/Au wywołuje dyfuzję Au w kierunku warstwy GaN przez warstwę Ti, natomiast kontakt staje się omowym po wygrzaniu dopiero w temperaturze 400 °C. Autor zauważa, że odkształcenie i degradacja kontaktów spowodowana jest temperaturą wygrzewania 900 °C [Dobos_2011]. Zhu i in. przedstawił badania wygrzewania kontaktów metalicznych w szerokim zakresie temperatur [Zhu_2019]. Według niego temperatura wygrzewania w zakresach od 400 °C do 550 °C oraz od 600 °C do 700 °C, pozwala uzyskać kontakty omowe. Obie prace stwierdzają, że wygrzewanie w atmosferze azotu zapewnia lepszą morfologię powierzchni niż w przypadku próżni. Opierając się na tych doniesieniach, jako etap przygotowania struktury wprowadzono wygrzewanie metalicznych kontaktów w temperaturze 750 °C przez 30 sekund w atmosferze azotu o objętościowym natężeniu przepływu 12 slm (ang. standard liter per minute). Proces ułatwiał pomiary, które stały się stabilne, jednak utrudniał wykonanie połączenia elektrycznego do kontaktu metalicznego na strukturze. W efekcie wymagało to wykonania kolejnej maski litograficznej i dodatkowego osadzenia warstwy złota w celu poprawienia jakości powierzchni.

Końcowym etapem przygotowującym strukturę do przeprowadzenia właściwych pomiarów elektrycznych było zamocowanie próbki w specjalnym uchwycie pomiarowym (przedstawionym na Rys. 26a) lub na ośmio-nóżkowej podstawie (typowej podstawie pod układy scalone: DIL8).



Rysunek 26: Uchwyt na próbkę (a), na późniejszych etapach umieszczany na uchwycie pomiarowym (b).

Połączenia między strukturą a podstawką wykonywano przy pomocy złotych drucików o średnicy od 15 do 25 μm . Stosowano dwie metody kontaktowania: ręcznie z użyciem elektrycznie przewodzącej żywicy ze srebrnym wypełniaczem (typ: 8331D MG Chemicals) lub wykorzystując półautomatyczny spajacz tzw. „bonder”, tj. przyrząd pozwalający wykonać połączenie elektryczne pomiędzy dwoma polami kontaktowymi, tu: znajdującymi się na próbce i na podstawce/uchwycie pomiarowym.

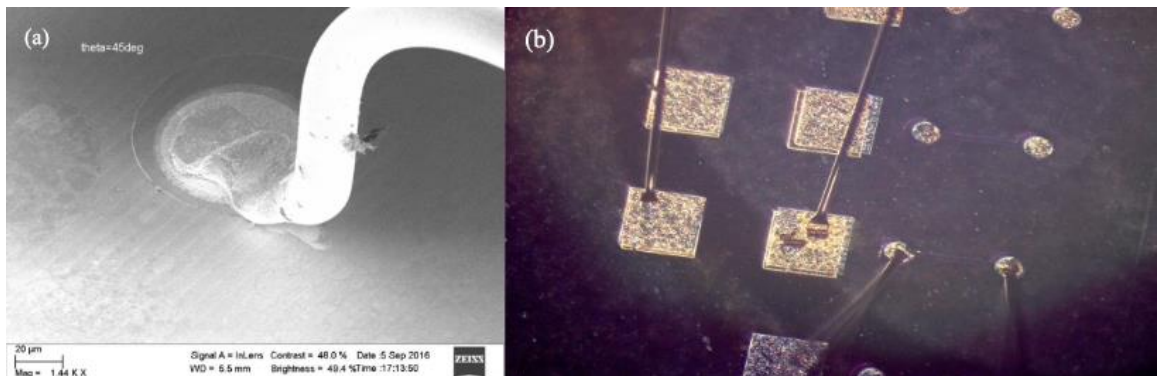
Pierwsza metoda opierała się na poniższym schemacie:

- 1) Oczyszczenie powierzchni metalicznych kontaktów poprzez umieszczenie próbki w izopropanolu na 3 minuty oraz osuszenie czystym azotem.
- 2) Przygotowanie złotego drucika do przytwierdzenia.
- 3) Przyklejenie próbki na uchwycie lub podstawce.
- 4) Naniesienie igłą mikroskopową niewielkiej ilości żywicy na powierzchnię pola kontaktowego.
- 5) Umieszczenie w żywicy jednego z końców złotego drucika.
- 6) Naniesienie żywicy srebrnej na miejsce podłączenia drucików na podstawce.
- 7) Umieszczenie w żywicy na podstawce drugiego końca złotego drucika.
- 8) Utwardzenie żywicy w temperaturze 80 $^{\circ}\text{C}$ przez 30 – 45 minut, w zależności od grubości nałożonej warstwy.

Druga metoda, podczas której wykorzystywano bonder Wire Bonder HB10 z firmy TPT, wykorzystuje technologię ultradźwiękowego zgrzewania złotego drutu o średnicy 25 μm do odpowiednich pól kontaktowych metodą kulkową, tzw. „ballwedge”:

- 1) Oczyszczenie powierzchni metalicznych kontaktów poprzez umieszczenie próbki w izopropanolu na 3 minuty oraz osuszenie czystym azotem.
- 2) Umieszczenie próbki na podstawce urządzenia.

- 3) Ustawienie złotego drutu na odpowiedniej pozycji – nad miejscem wykonania połączenia elektrycznego.
- 4) Opuszczenie głowicy bondującej oraz rozpoczęcie procesu, w trakcie którego drucik jest dociskany do powierzchni kontaktu za pomocą ultradźwięków, co powoduje ogrzanie drutu i powierzchni kontaktu tworząc połączenie widoczne na rysunku 27.



Rysunek 27: Połączenie wykonane do kontaktu metalicznego za pomocą półautomatycznego bondera. Zdjęcie (a) wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, (b) wykonano za pomocą mikroskopu optycznego.

5. Wyniki doświadczalne

W rozdziale tym przedstawiony jest opis i wynik prac badawczych ukierunkowanych na wykazanie właściwości spintronicznych struktur azotkowych zawierających albo jednorodnie strukturalnie i magnetycznie GaN z Mn, oznaczany ze względu na stosunkowo duże, ponad 2%, koncentracje podstawieniowego Mn jako (Ga,Mn)N, albo w GaN:Fe w którym wykorzystując specjalnie opracowane mody wzrostu otrzymano wytrącenia nanokryształów bogatych w Fe o jednorodnej orientacji przestrzennej i zgodnie z nią anizotropii magnetycznej.

Część pierwsza tego rozdziału opisuje prace nad uzyskaniem efektu filtrowania spinowego z wykorzystaniem tunelowania zależnego od spinu poprzez barierę tunelową (Ga,Mn)N w strukturze GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si/GaN. Ze względu na niskotemperaturowy charakter sprzężenia ferromagnetycznego w (Ga,Mn)N efektywne działanie takiego filtra jest ograniczone do bardzo niskich temperatur.

W części drugiej podjęta została próba wykazanie funkcjonalności spintronicznych wspomnianych powyżej nanokryształów ferromagnetycznych zawieszonych w matrycy GaN. Te konkretne struktury obiecują znacznie zwiększoną temperaturę pracy w porównaniu do jednofazowego (Ga,Mn)N.

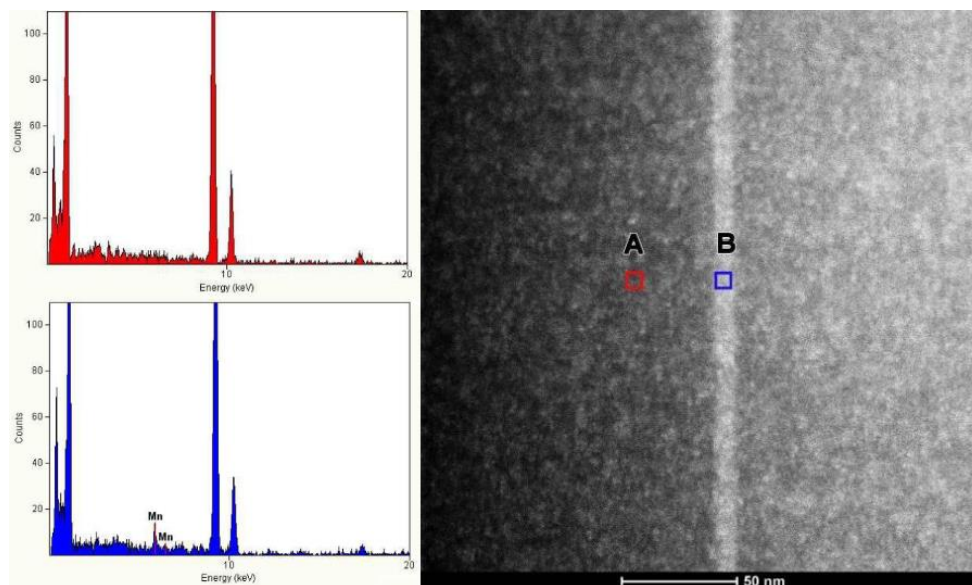
5.1. Badanie struktur zawierających warstwę (Ga,Mn)N

Efektywne wstrzykiwanie wysoce spolaryzowanych spinowo elektronów do półprzewodnika jest niezbędne do powstania elektroniki opartej na spinie. Wstrzykiwanie spinu poprzez tunelowanie jest obiecującym mechanizmem, ponieważ na proces tunelowania nie wpływa niedopasowanie przewodnictwa pomiędzy ferromagnetykiem FM lub ferromagnetycznym półprzewodnikiem a półprzewodnikiem. Proces został szeroko opisany przez duet naukowców – T. Santos i J. Moodera [Santos_2004]. Wykazano, iż efekt polaryzacji spinowej można osiągnąć wykorzystując ferromagnetyczną barierę tunelową, w której rozszczepienie wymienne pasma przewodnictwa tworzy różne wysokości bariery tunelowej – niższą dla elektronów ze spinem skierowanym w górę (spin-up) i wyższą

dla elektronów ze spinem skierowanym w dół (spin-down). Ponieważ prąd tunelowy wzrasta wykładniczo wraz z obniżaniem wysokości bariery, ferromagnetyczna bariera tunelowa skutecznie odfiltruje elektrony spin-down z niespolaryzowanego prądu, dając w ten sposób prąd spolaryzowany spinowo. W niniejszym rozdziale opisano poszukiwania powyższego efektu wykorzystując do tego cienką warstwę (Ga,Mn)N jako materiał barierowy.

5.1.1. (Ga,Mn)N – warstwy MOVPE, podejście 1

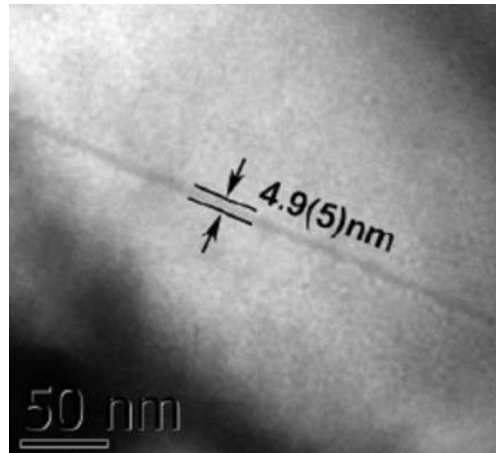
Próbki przygotowano w zespole prof. Alberty Bonanni na Uniwersytecie Johanna Keplera w Linzu. Materiał został osadzony na podłożu szafirowym w płaszczyźnie *c*. Proces wykonano w reaktorze AIXTRON 200RF za pomocą metaloorganicznej epitaksji z fazy gazowej (MOVPE) z wykorzystaniem TMGa, MnCp₂, NH₃ i SiH₄ jako prekursorów odpowiednio dla Ga, Mn, N i Si, oraz z H₂ jako gazem nośnym. Po azotowaniu podłoża szafirowego, niskotemperaturowa warstwa nukleacyjna była osadzana w temperaturze 540 °C i wygrzewana w 1040 °C. Po osadzeniu warstwy buforowej GaN o grubości około 1 µm, w temperaturze 1000 °C naniesiona została 150 nm warstwa GaN:Si, następnie w temperaturze 850 °C warstwa (Ga,Mn)N o grubości 5 lub 7.5 nm, aby zakończyć heterostrukturę warstwą 150 nm GaN:Si naniesioną w temperaturze 1000 °C. Ostatecznie uzyskane zostały wysokiej jakości struktury GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si. Spektroskopia rentgenowska z dyspersją energii EDS potwierdziła zawartość manganu w warstwie monokrystalicznej (Ga,Mn)N na poziomie około 3% (rys. 28). Wynik ten osiągnięto poprzez ustawienie przepływu MnCp₂ na poziomie 490 standardowych centymetrów sześciennych na minutę.



Rysunek 28: Wyniki pomiarów EDS wskazujące, iż w warstwie $(\text{Ga,Mn})\text{N}$ stwierdzona została obecność manganu. Nie znaleziono jego obecności w innych warstwach.

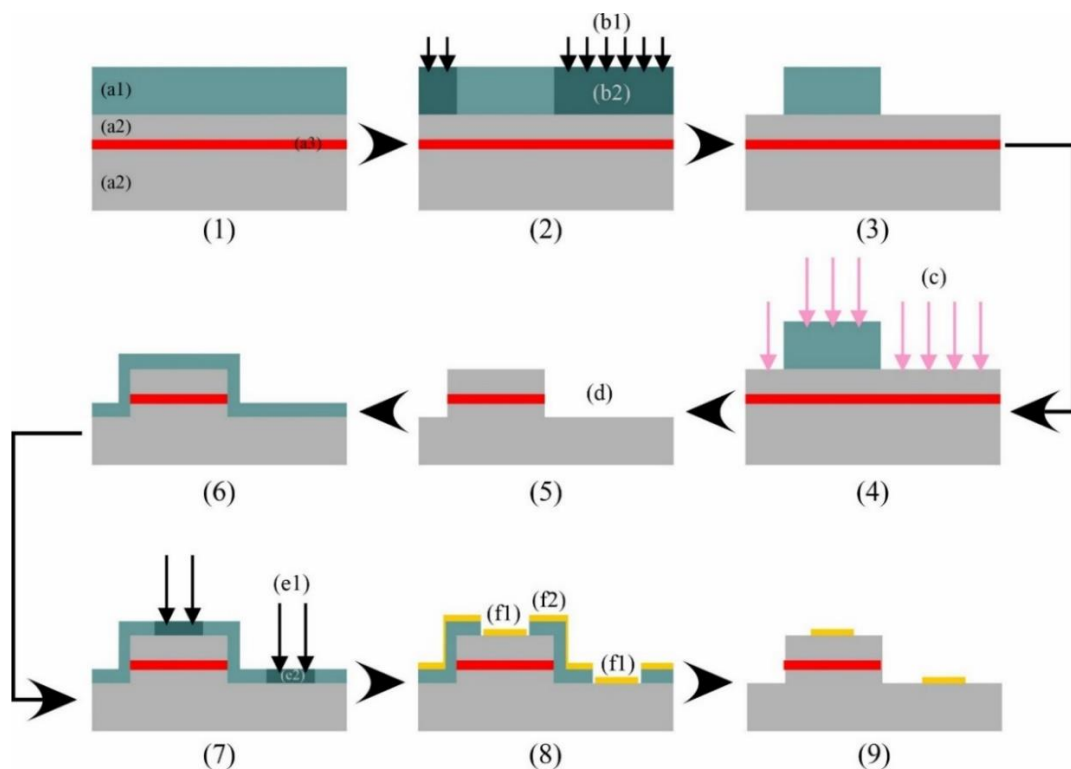
Koncentracja elektronów w warstwach GaN domieszkowanych Si przekracza wartość krytyczną $n_c \cong 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ dla przejścia metal-izolator (ang. metal-to-insulator, MIT) w GaN [Ferreira da Silva_2002]. Gwarantuje to półmetaliczny charakter tych warstw aż do najniższych temperatur kriogenicznych [Stefanowicz_2014]. Próbki otrzymane w laboratorium prof. A. Bonanni zostały scharakteryzowane za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM), dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości (HRXRD) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości (HRTEM). Mikrofotografie AFM ujawniają płaską powierzchnię o chropowatości $\text{rms} \cong 1 \text{ nm}$. Badania z wykorzystaniem dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości i transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości potwierdzają wysoką krystaliczność próbek bez separacji faz, których występowanie zależy istotnie od warunków wytwarzania, domieszkowania oraz przetwarzania po wzroście [Dietl_2015].

Mikrofotografia uzyskana przez transmisyjny mikroskop elektronowy, przedstawiona na rysunku 29, ilustruje barierę w badanych strukturach.



Rysunek 29: Zdjęcie wykonane przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego.[Kalbarczyk_2016]

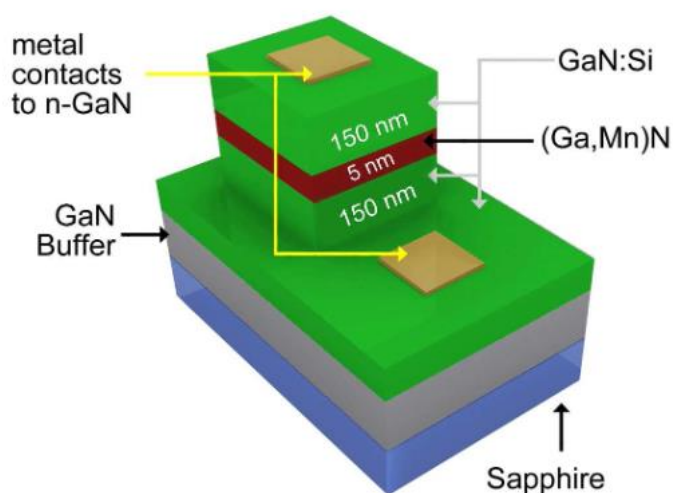
W celu uzyskania transportu pionowego przez warstwę (Ga,Mn)N przygotowano próbkę, której strukturyzacja przebiegała według schematu przedstawionego na rysunku 30:



Rysunek 30: Schemat procesu strukturyzacji próbki: (1) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie rezystu (a1 - rezyst, a2 - GaN:Si, a3 - (Ga,Mn)N), (2) - definiowanie wzoru poprzez naświetlenie wiązką elektronową (b1 - wiązka elektronowa, b2 - naświetlony obszar), (3) - wywołanie wzoru, (4) - proces reaktywnego trawienia jonowego (c - $\text{BCl}_3 + \text{Cl}_2$), (5) - otrzymana meza tj. struktura o płaskim wierzchołku i stromych zboczach (d - wytrawiony obszar), (6) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie rezystu, (7) - definiowanie wzoru poprzez naświetlenie wiązką elektronową (e1 - wiązka elektronowa, e2 - naświetlony obszar), (8) - napylenie warstwy metalicznej (f1 - oczekiwany wzór, f2 - zbędna część napyłonego materiału), (9) - ostateczna struktura.

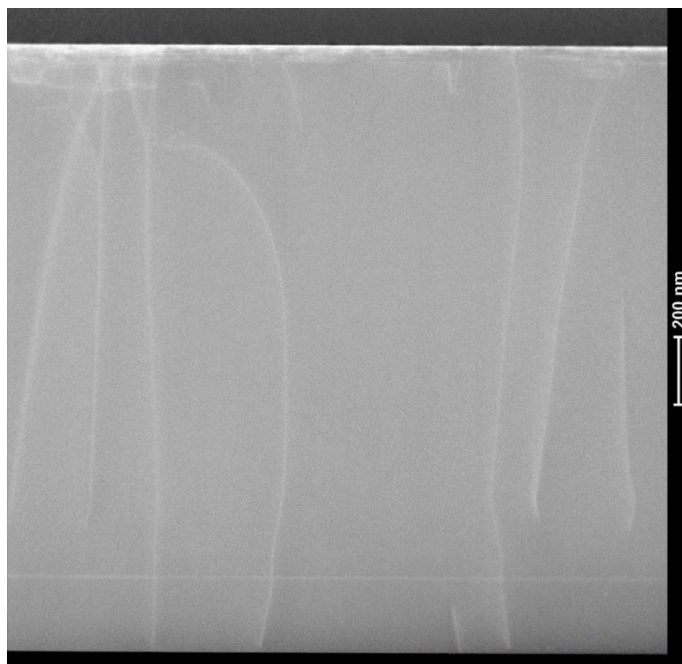
Podczas strukturyzacji wykorzystano proces reaktywnego trawienia jonowego (RIE) w plazmie sprzężonej indukcyjnie z użyciem BCl_3/Cl_2 , pozostawiając mezo o wymiarach 60, 90 i 200 μm . Kontakty metaliczne wytworzone zostały przez osadzenie warstwy $\text{Ti}(15\text{ nm})/\text{Al}(60\text{ nm})/\text{Au}(100\text{ nm})$.

Pomiędzy każdym etapem procesu powierzchnię próbki czyszczono z zastosowaniem plazmy tlenowej. Kontakty wykazały zachowanie omowe w temperaturze pokojowej, jednak dodatkowe wygrzewanie w temperaturze $\approx 750\text{ }^\circ\text{C}$ przez 30 s w atmosferze azotu znacznie zmniejszyło ich opór. Schematyczny układ badanych heterostruktur pionowych przedstawiono na rys. 31.



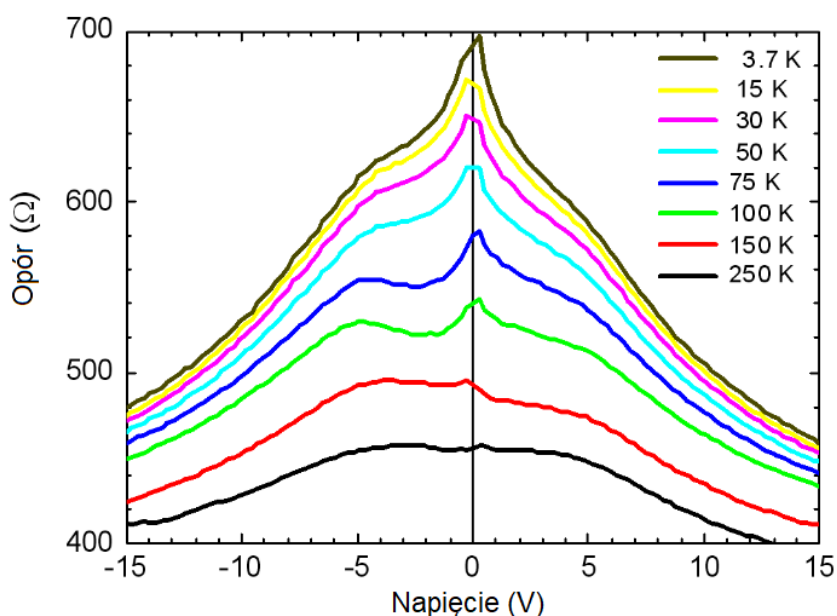
Rysunek 31: Widok ogólny pojedynczej struktury do poszukiwania efektów filtrowania spinowego. W takiej dwusondowej konfiguracji prąd elektryczny przepływa pionowo przez warstwę $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$. Na jednej próbce wytworzono kilka takich struktur. [Kalbarczyk_2016]

Równolegle do procesu strukturyzacji próbki przeprowadzone zostały badania strukturalne. Wykazały one znaczną ilość dyslokacji przenikających pochodzących od warstwy buforowej GaN (rys. 32), obecnych w warstwach GaN z powodu dużego niedopasowania parametru sieci szafir-GaN. Dyslokacje te charakteryzują się niskim oporem elektrycznym, powodując elektryczne zwieranie struktury. Wiadomo, że ich gęstość zbliżona jest do 10^{10} cm^{-2} dla struktur GaN/szafir.



Rysunek 32: Wynik badań za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego, obrazujący dyslokacje w strukturze oraz barierę w dolnej części zdjęcia.

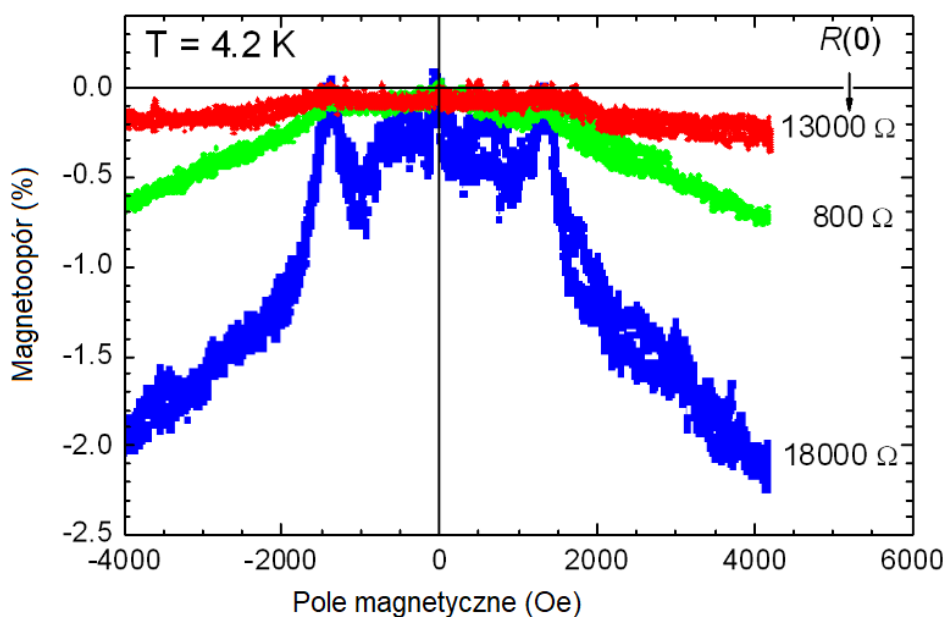
Właściwości elektryczne wyraźnie zależały od wielkości mez. Po wygrzewaniu, dwusondowy opór mez 200 μm utrzymywał się na poziomie około 100 Ω w temperaturze pokojowej i wzrastał tylko nieznacznie po schłodzeniu do 4.2 K. Analogiczny pomiar dwusondowy wykazał rezystancję mez 60 i 90 μm bliską 1000 Ω , która wzrastała kilkakrotnie po schłodzeniu do temperatury helu wykazując również znaczne nieomowe zachowanie I-V, co ilustruje rysunek 33.



Rysunek 33 Nieomowe zachowanie struktury GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si. [Kalbarczyk_2016]

Wyniki te wskazują, że wyższe rezystancje są tylko częściowo spowodowane zmniejszonym rozmiarem mezo. W idealnym przypadku, izolacyjna warstwa środkowa (Ga,Mn)N [Bonanni_2011] powinna blokować prąd przez całą strukturę, a obserwowany prąd tunelowy powinien być słabo zależny od rozmiaru mezo. Ze wszystkich badanych struktur tylko mezo o mniejszych rozmiarach wykazały zauważalnie zwiększoną rezystancję i nieliniową charakterystykę I-V. Wskazuje to zdecydowanie na szkodliwą rolę przewodzących elektrycznie dyslokacji przenikających, których powstanie wynika z niedopasowania sieciowego szafir-GaN [Kozodoy_1998], zwierających pionowo całą strukturę niezależnie od istnienia izolacyjnej warstwy (Ga,Mn)N. Zaobserwowany fakt, że charakterystyki niektórych mezo 60 i 90 μm są bardziej nieliniowe niż innych wskazuje, że wysoce przewodzące dyslokacje muszą być nielosowo rozmieszczone na powierzchni struktury. Ponadto, zauważono, że nie występuje wyraźna zależność właściwości elektrycznych od grubości warstwy (Ga,Mn)N.

Krzywe magnetooporu $MR(H) = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)}$ uzyskane w temperaturze 4.2 K przy polu magnetycznym skierowanym równolegle do warstwy (Ga,Mn)N, czyli prostopadle do oczekiwanej ścieżki prądu w całej strukturze, przedstawione są na rysunku 34.

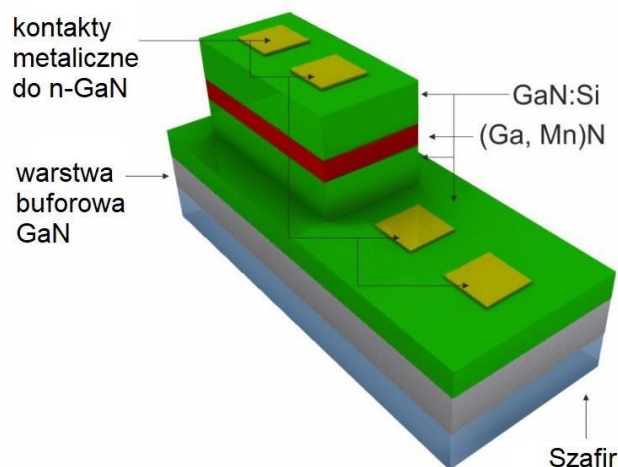


Rysunek 34: Zmierzony dwusondowo magnetoopor struktury GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si z kontaktami elektrycznymi Ti/Al/Au. Pole magnetyczne przyłożone równolegle do warstwy (Ga,Mn)N. Zależności dla struktur o różnych wartościach początkowych $R(0)$. [Kalbarczyk_2016]

Bardzo słaby ujemny magnetoopór o kształcie analogicznym do obserwowanego w podobnie domieszkowanych Si warstwach GaN mierzony był w każdym badaniu, co zostało wyjaśnione efektem słabej lokalizacji w półprzewodnikach po metalicznej stronie połączenia metal-izolator [Stefanowicz_2014]. Na każdym wykresie widać również symetryczne maksimum pojawiające się w polach bliskich 1.5 kOe. Zarówno wielkość magnetooporu, jak i wysokość maksimum nie skalują się z wartością oporu w $H = 0$.

Zebrane dane nie pozwalają jednoznacznie stwierdzić, czy obserwowane efekty są związane z transportem elektronów przez warstwę (Ga,Mn)N, czy przez kontakty elektryczne do samej struktury. Struktura całej próbki, zawierająca kilka takich samych struktur pomiarowych pozwala jedynie na pomiary w konfiguracji czterosondowej dolnej warstwy GaN:Si, a więc prąd podczas takich badań nie sonduje warstwy (Ga,Mn)N. Efekt przedstawiony na rysunku 33 został zmierzony w konfiguracji dwusondowej, a podobny kopulasty kształt $MR(H)$ daje się uzyskiwać najczęściej podczas pomiaru czterosondowego.

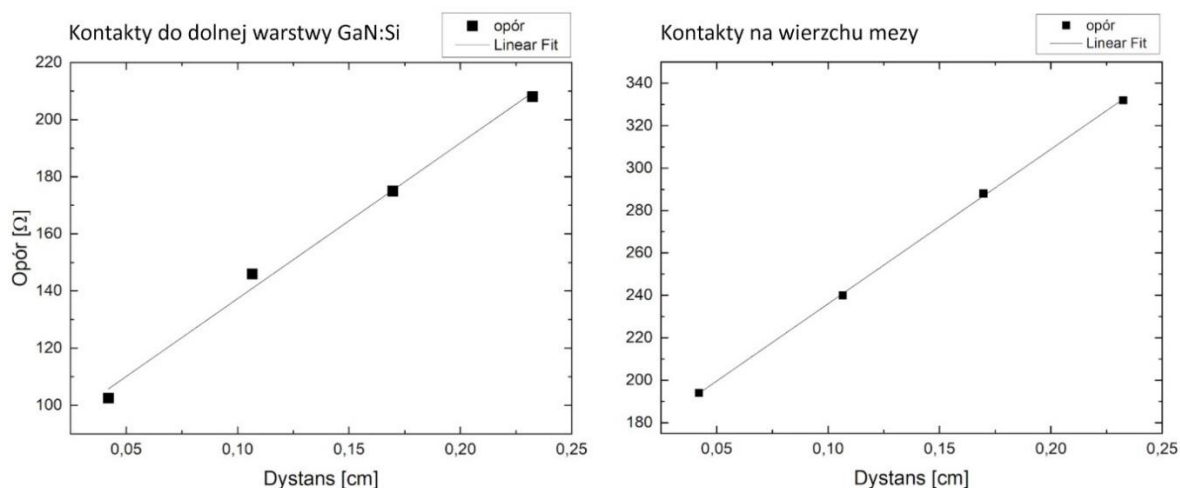
Rozumiejąc, że pokazane na rysunku 34 zachowania są generowane w obszarach kontaktowych, zaprojektowano nowe struktury umożliwiające pomiar czterosondowy, aby zawęzić wynik eksperymentalny tylko do efektów w warstwie (Ga,Mn)N. Strukturę przygotowano zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 35, jednak zmiana metody pomiaru wymusiła powiększenie mezy do wymiarów $400 \times 600 \mu\text{m}^2$. Krok ten wykonano aby możliwe było umieszczenie dwóch pól kontaktowych na wierzchu mezy. Wszystkie kontakty, zarówno te na wierzchu mezy jak i te na dolnej warstwie GaN:Si, miały wymiar $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Schemat poglądowy struktury przedstawia rysunek 35.



Rysunek 35: Widok ogólny pojedynczego badanego urządzenia z czterosondową konfiguracją kontaktów elektrycznych. Prąd elektryczny przepływa pionowo przez warstwę (Ga,Mn)N.

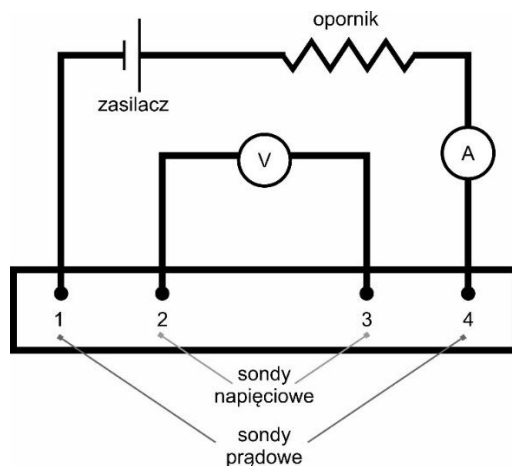
Po procesie wygrzewania rezystancja mierzona dwusondowo, w temperaturze pokojowej, między polami kontaktowymi znajdującymi się na wierzchu mezy wynosiła około $100\ \Omega$, natomiast dla kontaktów znajdujących się na dolnej warstwie GaN:Si była na poziomie około $50\ \Omega$. Nowe struktury umożliwiły pomiar rezystancji pomiędzy polem kontaktowym na wierzchu mezy oraz polem kontaktowym znajdującym się na dolnej warstwie GaN:Si. Otrzymana w temperaturze pokojowej wartość rezystancji wynosiła około $120\ \Omega$.

Ponieważ na badanych próbkach wykonywano jednocześnie od kilkunastu do kilkudziesięciu struktur, to zmierzono również zależność oporu od odległości między kontaktami. Otrzymane wartości zostały przedstawione na rysunku 36. Zarejestrowano typowo liniowe zachowanie, co jest spodziewanym wynikiem i pozwoliło przejść do pomiarów czterosondowych.



Rysunek 36: : Zmierzony dwusondowo opór między wskazanymi kontaktami na strukturze.

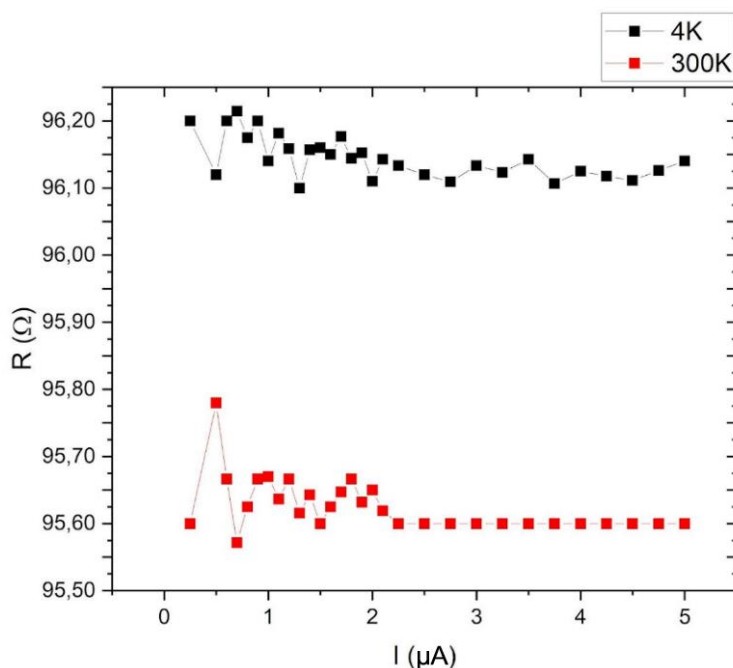
Pomiar czterosondowy umożliwia wyeliminowanie wpływu pochodzącego od kontaktów oraz badanie wyłącznie charakterystyki struktury. Opierając się na rysunku 36 w przeprowadzonych pomiarach kontakty zewnętrzne na strukturze były kontaktami prądowymi, natomiast kontakty wewnętrzne – napięciowymi. Aby przeprowadzić pomiary zestawiono układ, którego schemat ilustruje rysunek 37.



Rysunek 37: Schemat układu pomiarowego.

Pomiary wykonywano na stole laboratoryjnym w 300 K, a do pomiarów w niskich temperaturach próbki umieszczane były na specjalnym uchwycie zanurzonym do zbiornika transportowego tak by można było prowadzić pomiary bezpośrednio nad

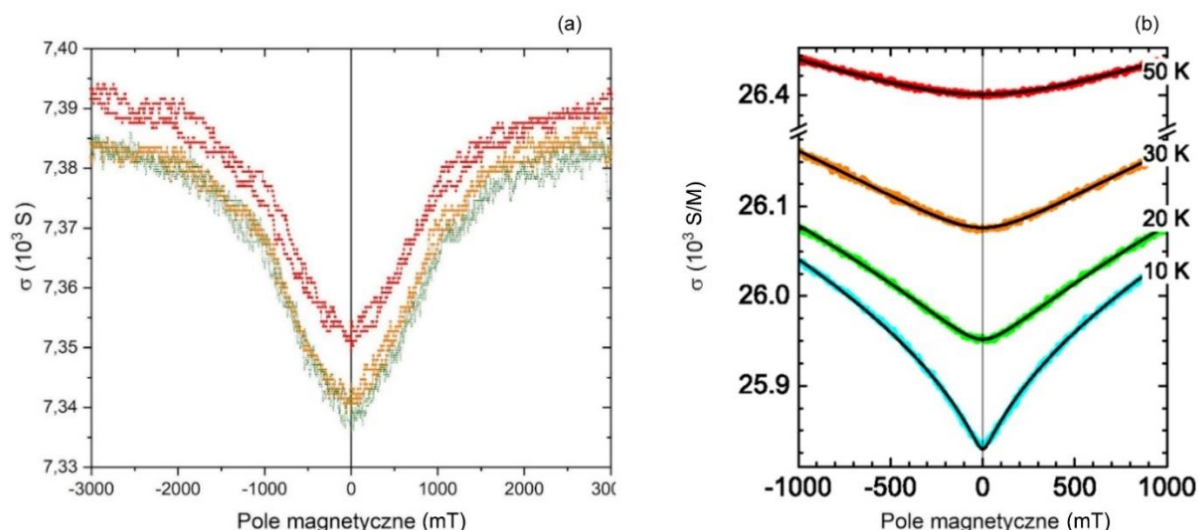
powierzchnią ciekłego helu. Otrzymane wyniki pomiarów czterosondowych dla dwóch temperatur ilustruje rysunek 38. Zaobserwowano jedynie niewielkie wzrosty oporu po ochłodzeniu do temperatury bliskiej 4 K.



Rysunek 38: Wartość oporu w funkcji natężenia prądu w dwóch temperaturach: 4K i 300K.

Razem z badaną próbką na uchwyt, o którym była mowa powyżej, nałożona została cewka indukcyjna z drutu nadprzewodzącego. Przez cewkę płynął prąd wytwarzając pole magnetyczne o wartości zależnej od natężenia prądu.

Rysunek 39a przedstawia typową postać magnetoprzewodnictwa w temperaturze 4 K dla struktur z rysunku 35, mierzonych metodą 4-sondową. Porównując ten wynik jakościowo z wynikami literaturowymi przedstawionymi na rysunku 39b (z pracy [Stefanowicz_2014]) widzimy, iż otrzymana zależność swoim kształtem oraz co do rzędu wielkości efektu jest zgodna z tymi wynikami. Pomiary te pokazały, że nie udało się zaobserwować żadnych efektów związanych z obecnością (Ga,Mn)N w strukturze, a jedyne nietrywialne wyniki odpowiadają znanym efektom magnetotransportowym w GaN:Si.



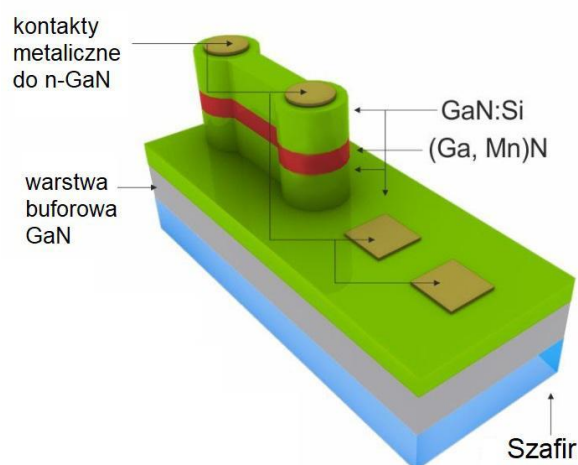
Rysunek 39: (a) Typowe przebiegi magnetoprzewodnictwa otrzymane w temperaturze ok. 4 K dla mezy GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si o wymiarze 400 x 600 μm z Rys 23. Poszczególne przebiegi różnią się wartościami prądu pomiarowego: 4 μA (czerwony), 2 μA (żółty) i 1 μA (zielony), (b) Wynik z pracy [Stefanowicz_2014] otrzymany dla GaN:Si. Reprinted figure with permission from [Stefanowicz_2014] Copyright (2014) by the American Physical Society

Świadomość szkodliwego wpływu dyslokacji na transport pionowy przez barierę magnetyczną, wymusiły decyzję o zaprojektowaniu nowej struktury o mniejszych polach kontaktowych tak, aby znacznie zmniejszyć ilość dyslokacji przenikających w tej części struktury, w której prąd miał płynąć pionowo tj. w poprzek warstwy (Ga,Mn)N.

5.1.2. (Ga,Mn)N – warstwy MOVPE, podejście 2

W celu eliminacji szkodliwego wpływu przewodzących elektrycznie dyslokacji przenikających rozpoczęto prace nad dalszym zmniejszaniem rozmiaru mezy, co miało na celu zwiększenie szansy umieszczenia kontaktu metalicznego na obszarze wolnym od dyslokacji lub zawierającym przynajmniej znacznie mniejszą ich ilość. Wykorzystując metody przedstawione w podrozdziale 5.1.1 (Rys. 30) przygotowano strukturę o architekturze przedstawionej na rysunku 40. Wymiar pól kontaktowych na dolnej warstwie GaN:Si pozostał bez zmian, za to średnica kontaktów na wierzchu mezy została zmniejszona do około 60 μm . Bariera (Ga,Mn)N w tej konkretnej strukturze GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si/bufor GaN/szafir znajdowała

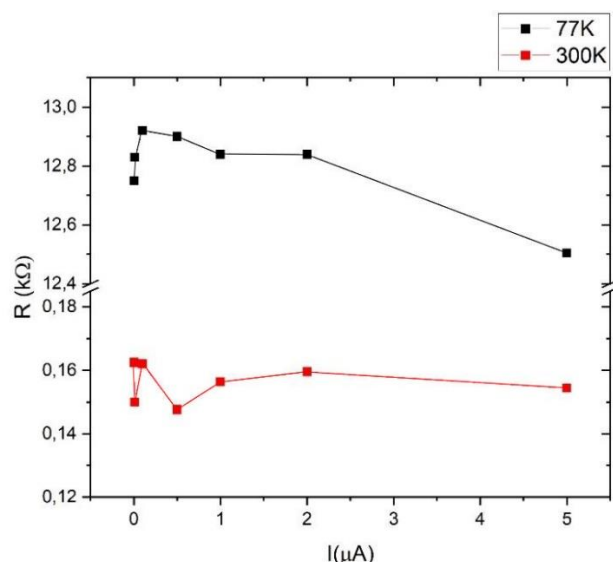
się na głębokości około 210 nm, w związku z tym trawienie RIE wykonano na głębokość około 250 nm.



Rysunek 40: Architektura struktury przygotowanej z zamiarem zmniejszenia powierzchni mezy zawierającej (Ga,Mn)N tak by zminimalizować ilość przewodzących dyslokacji przenikających znajdujących się w obszarze aktywnym przez który płynął prąd.

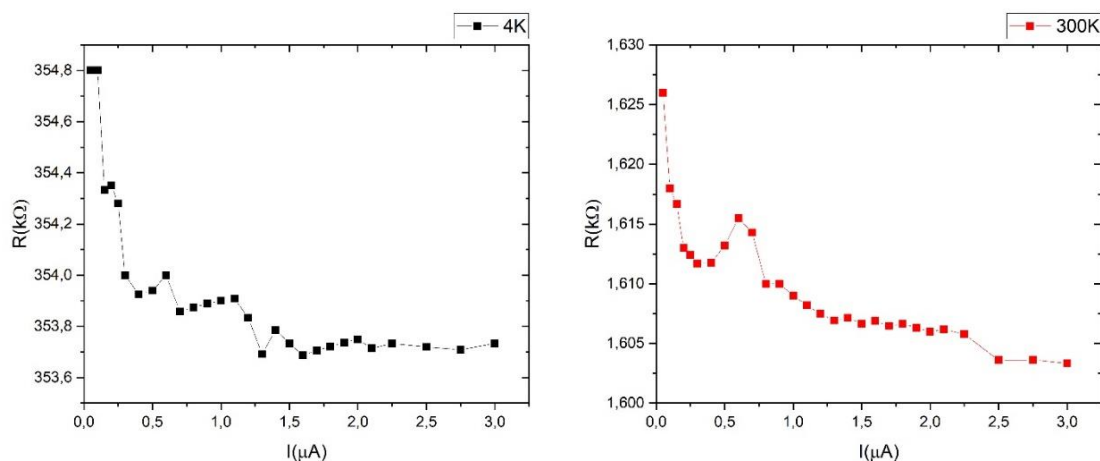
Pomiary testowe w konfiguracji dwusondowej z wykorzystaniem mikromanipulatorów pokazały, że wartości oporu pomiędzy kontaktami umieszczonymi na dolnej warstwie GaN:Si wynosiły około 90 Ω , a pomiędzy kontaktami na wierzchu mezy wynosiły około 6 k Ω . Pomiary pomiędzy kontaktami znajdującymi się na wierzchu mezy i na dolnej warstwie GaN:Si dały od 3 do 8 k Ω . Ostatni wynik sugeruje istnienie dużych różnic w ilości dyslokacji obecnych w poszczególnych mezach.

W kolejnym kroku wykonano pomiary testowe w temperaturze około 77 K, umieszczając próbkę w kąpeli azotowej. Zarejestrowano znaczne zwiększenie oporu, około 100 razy względem temperatury pokojowej, nie stwierdzając jednak pojawienia się żadnych istotnych nieliniowości, jak to ilustruje rysunek 41.



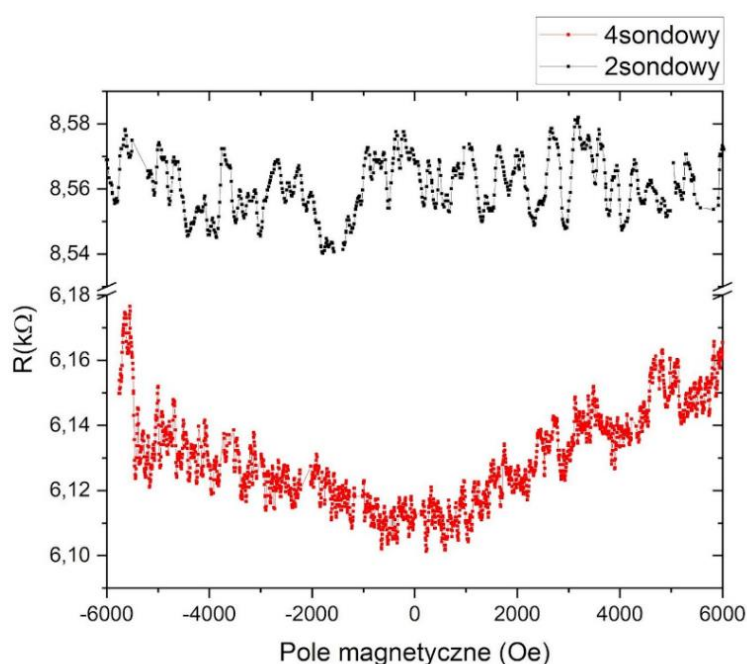
Rysunek 41: Wartości oporu w funkcji natężenia prądu. Pomiary dwusondowe wykonano w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze ciekłego azotu.

Badania analogiczne do pomiarów wykonanych na strukturach typu #1 opisanych w podrozdziale 5.1.1 kontynuowano w helowym baniaku transportowym. Rysunek 42 przedstawia przykład otrzymanych wyników, dokładniej, porównuje przykładowe wyniki z 300 K i 4 K uzyskane dla jednej struktury. Najbardziej zauważalnym wynikiem jest wzrost oporu, tu o czynnik ok. 200 po ochłodzeniu próbki do temperatury bliskiej temperaturze ciekłego helu. Jednakże, wzrostowi temu nie towarzyszy adekwatny wzrost nieliniowości, który sugerowałby zaobserwowanie zjawisk wywołanych przez efekty tunelowe. Najprawdopodobniej, w dalszym ciągu poszukiwane zależności były maskowane przez bliski omowemu charakter transportu prądu po dyslokacjach przenikających.



Rysunek 42: Wykresy przedstawiające zależność oporu od natężenia prądu, wyznaczone w temperaturze 4K i 300K. Pomiary wykonano czterosondowo.

Również pomiary w funkcji pola magnetycznego w temperaturze około 4 K nie wykazały obecności żadnych nietypowych zachowań. Pomiary przeprowadzono zarówno dwusondowo jak i czterosondowo. Przykładowe wyniki przedstawiono na rysunku 43. Słaby wzrost oporu obserwowany w konfiguracji 4-sondowej nie odbiega charakterem od wyników obserwowanych uprzednio, przedstawionych na Rys. 38(a). Wynik w konfiguracji 2-sondowej zdaje się nie wykazywać żadnej zależności oporu (przewodnictwa) od pola magnetycznego, a przynajmniej zmiana ta jest mniejsza niż poziom szumów.



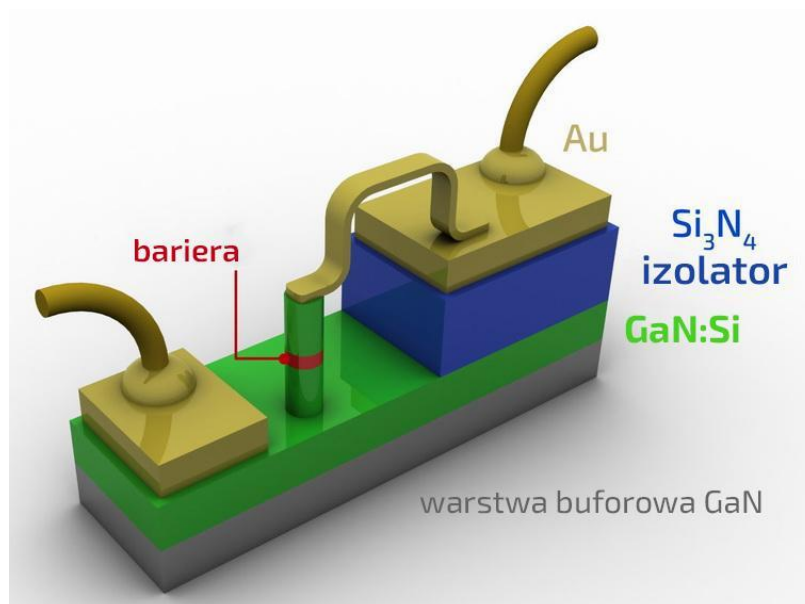
Rysunek 43: Pomiar oporu czterosondowo i dwusondowo w funkcji pola magnetycznego i temperaturze 4K. Obserwowana zmiana przebiegu zależności dla pomiaru czterosondowego.

Podsumowując ten okres badań, należy stwierdzić, że proste podejście polegające na fizycznym zmniejszaniu rozmiarów mezy zawierającej strukturę tunelowa nie okazało się skuteczne. Warstwy GaN osadzone na szafirze charakteryzują się zbyt dużą gęstością powierzchniową dyslokacji przenikających by zmniejszenie rozmiaru mezy do około 60 μm mogło istotnie zredukować ich ilość w strukturze. Należało dalej zmniejszyć wielkość mezy, tu jednak pojawia bariera niemożności wykonania stabilnego i omowego kontaktu do mezy o takiej średnicy. Postanowiono znacząco zmienić architekturę urządzenia tak by zaadoptować w niej nową metodę wykonywania kontaktu elektrycznego.

5.1.3. (Ga,Mn)N – warstwy MOVPE, podejście 3

Ze względu na brak wyników wskazujących na możliwość obserwacji efektów powiązanych z tunelowaniem przez barierę podjęto kolejną próbę zmniejszenia pola przekroju badanej struktury (mezy), licząc na dalsze zmniejszenie ilości dyslokacji w objętości mezy. Podstawowym problemem do pokonania jest trudność w wykonaniu działającego kontaktu elektrycznego do obiektu o rozmiarach mikronowych – to jest tak by nie zewrzeć elektrycznie wierzchołka mezy z resztą materiału. Postanowiono wykorzystać technologie wykonywania litograficznych mostków powietrznych o rozmiarach mikronowych co powinno było pozwolić na zmniejszenie średnicy mezy do pojedynczych mikronów.

Poglądowy schemat zaplanowanej struktury z mezą o rozmiarach mikronowych przedstawiono na Rys. 44. Pola kontaktowe do dolnej warstwy GaN:Si pozostały bez zmian w stosunku do poprzednich projektów. Na „drugim” brzegu struktury należało osadzić metodą CVD izolującą warstwę Si_3N_4 , tak by na jej powierzchni można było zmieścić duże pole kontaktowe o wymiarach $200 \times 200 \mu\text{m}$, analogiczne do kontaktu do dolnej warstwy GaN:Si. Kluczowym elementem tego projektu jest wykonanie mostka powietrznego łączącego „górne” pole kontaktowe na Si_3N_4 z wierzchołkiem mezy. Same mostki powietrzne postanowiono wykonać wg. technologii opracowanej w zespole prof. Molenkampa na Uniwersytecie w Wurzburgu [Borzenko_2003, Borzenko_2004].



Rysunek 44: Architektura struktury z wykorzystaniem mostków powietrznych.

Technika mostkowa wydaje się być niezastąpiona do niezależnego kontaktowania małych obiektów położonych blisko siebie.

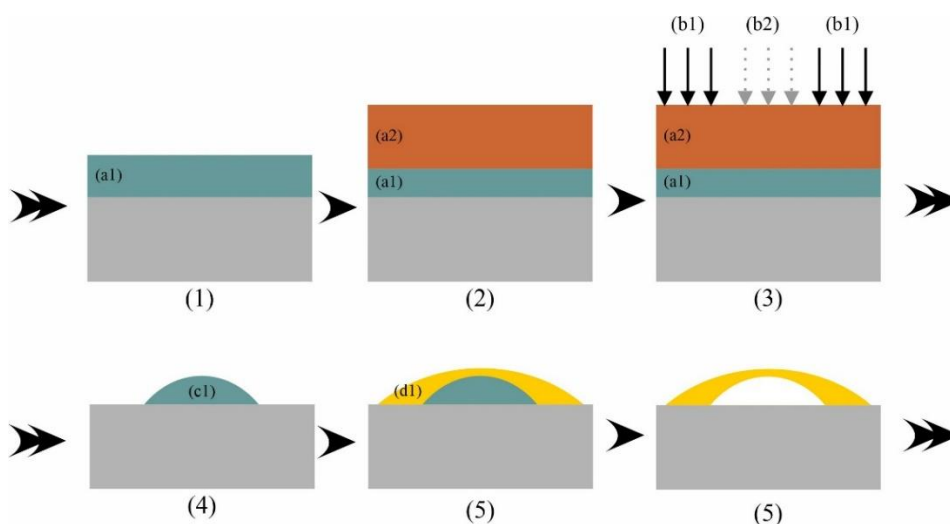
Metaliczne mosty powietrzne o wymiarach poniżej mikrometra zostały wytworzone w przeszłości przy użyciu wielowarstwowych systemów rezystów [Sherwin_1993, Sherwin_1994, Persson_1997]. Stosowana tam metoda oparta jest na jednoetapowym naświetlaniu wielopoziomowego systemu rezystu pozytywowego oraz zmianie dawki naświetlania dla filarów i rozpiętości mostu powietrznego, aby stworzyć specjalny profil po wywołaniu [Sherwin_1994, Feng_2000]. Po naparowaniu metalu i wykonaniu procedury lift-off kontury profilu tworzą konstrukcję podobną do mostu. Kombinacja rezystów może być różna, musi jednak spełniać pewne warunki. Dolną warstwą jest najmniej czuły rezyst, natomiast najbardziej czuły rezyst stanowi warstwę środkową lub górną. Duża różnica czułości między warstwami rezystu zapewnia efekt zatrzymania rozpuszczalności niemal dokładnie na ich granicy.

Inną metodą jest naświetlanie z różnymi energiami elektronów, wykorzystując fakt, iż elektrony o różnych energiach mają różną głębokość penetracji [Kudryashov_1994]. W swojej publikacji Borzenko i in. wykazali, iż elektrony w zakresie 3-30 keV wywołują w rezyście reakcje związane z wnikaniem na głębokość od ułamków mikrometra do kilku mikrometrów. Elektrony o energii 3 keV wnikają w PMMA 950 K (4%) nie głębiej niż na 320 nm, 4 keV są ograniczone do 500 nm, podczas gdy elektrony 5 i 6 keV mogą wnikać na głębokość odpowiednio 650 i 850 nm. Przy wysokich dawkach efektywna głębokość penetracji zmniejsza się. Zmieniając energię, przy której prowadzony jest proces naświetlania, możemy regulować głębokość wnikania. Dodatkowo napięcie przyspieszające musi być tak dobrane, aby głębokość penetracji elektronów była mniejsza niż grubość rezystu, a jednocześnie umożliwiała późniejsze wytworzenie pożądanej struktury. Geometria jest definiowana w rezyście poprzez użycie elektronów o różnej głębokości penetracji.

Prawidłowy dobór dawki stosowanej dla mostu w obu metodach jest punktem krytycznym i nietrywialnym ze względu na wpływ elektronów wstecznie rozproszonych. Rozpraszanie wsteczne jest zależne zarówno od podłoża, jak i od napięcia. Nierówna powierzchnia podłoża stanowi dodatkową przeszkodę, ponieważ grubość rezystu nie jest wtedy stała. W związku z tym w różnych miejscach na próbce może być konieczna ponowna kalibracja parametrów procesu.

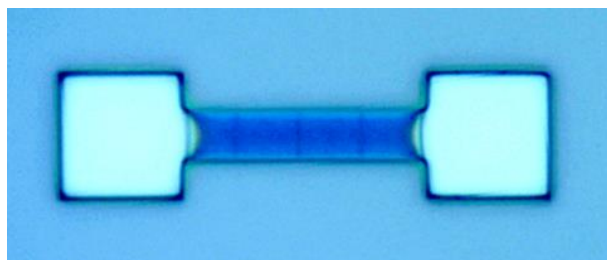
Testy mające na celu weryfikację możliwości zastosowania metody i wytworzenia mostków były przeprowadzone przez dr. Marka Foltyna ze Środowiskowego Laboratorium Badań Kriogenicznych i Spintronicznych IF PAN z asystą autorki pracy.

Bezpośrednio na próbkę krzemu (Si) nałożona została warstwa PMMA o grubości 200 nm, natomiast kolejną warstwę stanowił kopolimer MMA o łącznej grubości kilku warstw około 800 nm. Proces ten przebiegał zgodnie z opisem przedstawionym w podrozdziale 4.8 - „Procedura przygotowania próbki do pomiarów”, a szczegółowo ilustruje go schemat z rysunku 45.



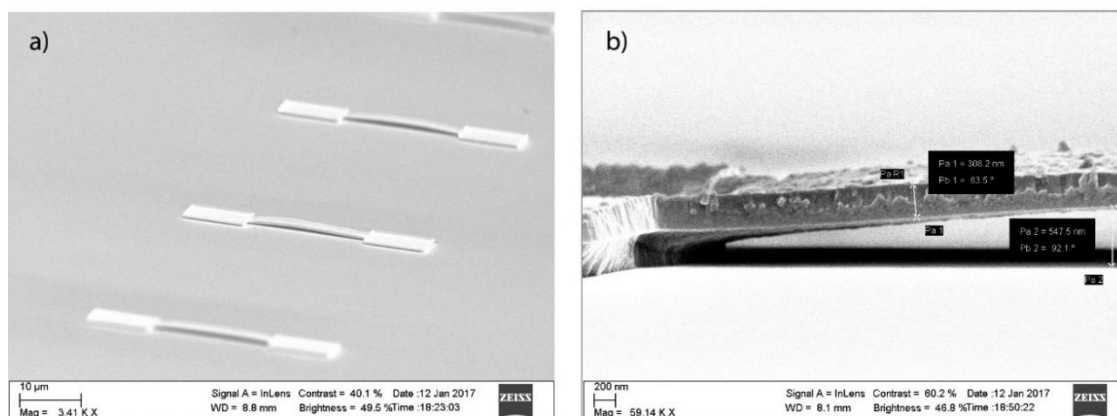
Rysunek 45: Schemat procesu strukturyzacji próbki w celu wytworzenia mostku: (1) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie pierwszego typu rezystu (a1 - rezyst PMMA), (2) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie drugiego typu rezystu (a1 - rezyst PMMA, a2 - rezyst MMA), (3) - definiowanie wzoru mostka poprzez naświetlenie wiązką elektronową (b1 - naświetlanie większą dawką w obszarze podstawy, b2 - naświetlanie mniejszą dawką w obszarze belki), (4) - wywołanie wzoru (c1 - pozostawiona dolna, nienaświetlona warstwa rezystu PMMA służąca za maskę podczas kolejnego kroku), (5) - napylenie warstwy metalicznej (d1 - oczekiwany wzór), (6) - ostateczna struktura

Dwa obszary naświetlania wzoru – podstawa oraz belka mostka – wymagały zastosowania różnych dawek naświetlania tj. większej w obszarze podstawy oraz mniejszej w obszarze belki. W wyniku naświetlania oraz wywołania naświetlonego wzoru w rejonie podstawy mostka rezyst został całkowicie usunięty, natomiast w obszarze belki usunięta została powierzchniowa warstwa bardziej czułego MMA pozostawiając dolną warstwę mniej czułego rezystu PMMA. Otrzymaną strukturę przedstawia rysunek 46:



Rysunek 46: Struktura otrzymana w wyniku przeprowadzenia procesu z rys. 33, punkt (4).

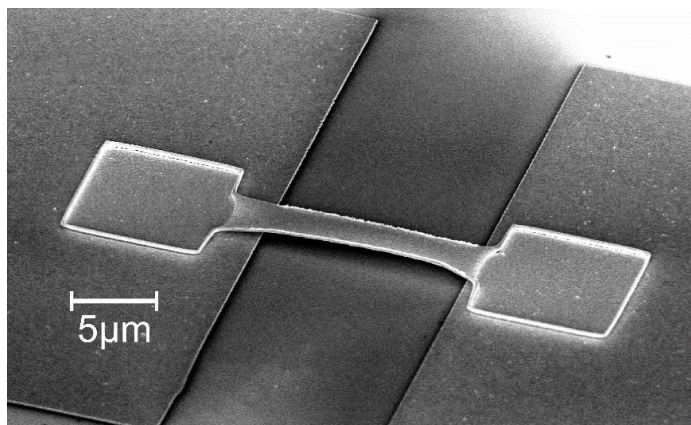
W następnym kroku napyłona została warstwa złota, jednak materiał ten okazał się zbyt miękki na skutek czego mostek nie utrzymywał zakładanego kształtu. Zastosowanie aluminium o grubości do 500 nm pozwoliło na zakończenie tego etapu sukcesem zilustrowanym na rysunku 47:



Rysunek 47: Zdjęcie wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające aluminiowe mostki wykonane na krzemie i widziane z różnej perspektywy: a) widok z góry – mostki wraz z polami kontaktowymi b) widok z boku przedstawiający orientacyjne wymiary wysokości i grubości mostku.

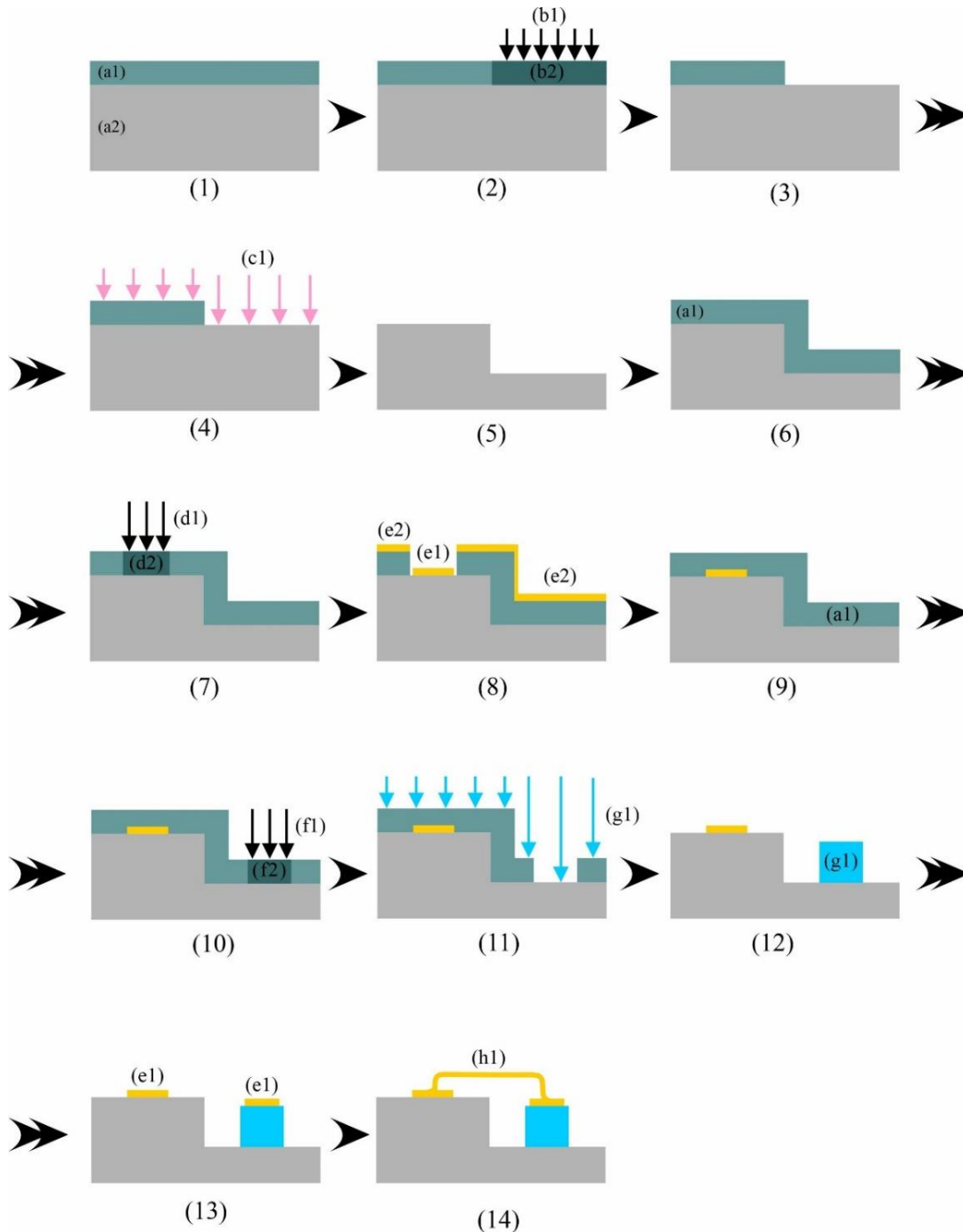
Kolejny etap miał na celu test połączenia mostka z metalicznymi polami kontaktowymi. Za pomocą litografii elektronowej na uprzednio nałożonej warstwie rezystu PMMA zdefiniowane zostały duże pola kontaktowe. Tak przygotowana maska posłużyła do wykonania metalizacji dużych, złotych pól kontaktowych, między którymi miał zostać „rozwieszony” mostek. Następnie ponownie nałożone zostały warstwy rezystu PMMA oraz kopolimeru MMA jak na rysunku 45 (punkt 2), wykonane zostało naświetlanie wzoru mostka oraz jego metalizacja. Testy wytworzonego złotego połączenia między polami kontaktowymi potwierdziły, że mostek spełnia rolę, jednak konstrukcja ponownie nie utrzymywała kształtu. Próba wytworzenia analogicznej struktury z wykorzystaniem aluminium podczas

metalizacji pól kontaktowych oraz mostka dała dobre połączenie oraz stabilną konstrukcję (rys. 48). Zmierzone opory wynosiły kilka omów, co było najprawdopodobniej oporem kontaktu.



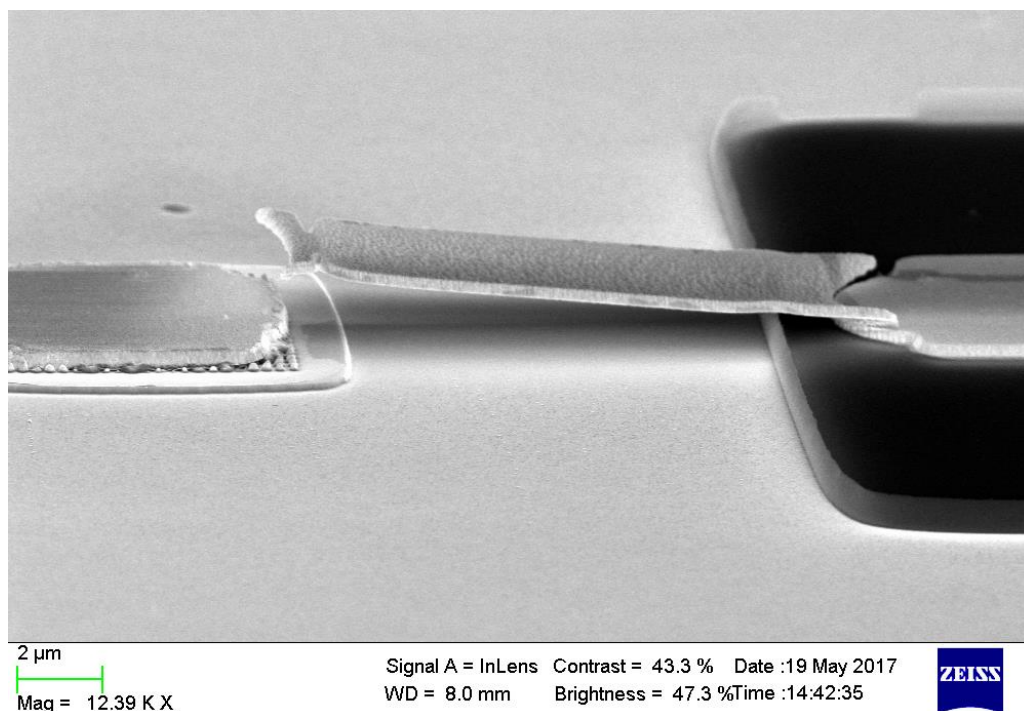
Rysunek 48: Zdjęcie wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego aluminiowego mostku łączącego dwa, wcześniej przygotowane pola kontaktowe

W ostatnim etapie testów podjęta została próba wytworzenia mostków na próbce GaN. Schemat procesu przedstawia rysunek 49:



Rysunek 49: Schemat procesu strukturyzacji mostków na GaN: (1) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie rezystu (a1 - rezyst PMMA, a2 - GaN), (2) - definiowanie wzoru poprzez naświetlenie wiązką elektronową (b1 - wiązka elektronowa, b2 - naświetlony obszar), (3) - wywołanie wzoru, (4) proces trawienia jonowego (c1 - $\text{BCl}_3 + \text{Cl}_2$), (5) otrzymana meza, (6) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie rezystu, (7) - definiowanie wzoru poprzez naświetlenie wiązką elektronową (d1 - wiązka elektronowa, d2 - naświetlony obszar), (8) - napylenie warstwy metalicznej $\text{Ti}(5\text{nm})/\text{Au}(400\text{nm})$ (e1 - oczekiwany wzór, e2 - zbędna część napyłonego materiału), (9) - nałożenie, rozwirowanie oraz wysuszenie rezystu, (10) - definiowanie wzoru poprzez naświetlenie wiązką elektronową (f1 - wiązka elektronowa, f2 - naświetlony obszar), (11) - naniesienie izolującego Si_3N_4 , (12) - struktura otrzymana po usunięciu rezystu (g1 - meza z Si_3N_4), (13) - po uprzednim powtórzeniu kroków z nałożeniem rezystu oraz naświetleniem maski (punkty 6-7) wykonana została metalizacja otrzymanego wzoru (punkt 8), ostatecznie po usunięciu rezystu otrzymano pole kontaktowe na mezie Si_3N_4 , (14) - wykonanie mostku zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 45.

Mimo podjęcia kilku prób nie udało się wykonać przewodzącego mostka. Zmierzone wysokie opory pomiędzy mostkiem a polem kontaktowym na mezie wskazują na duże zanieczyszczenie powierzchni kontaktu. W efekcie mostki ulegały zerwaniu (rys. 50).



Rysunek 50: Zdjęcie wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawiające zerwany mostek Ti/Au przygotowany na próbce GaN.

5.1.4. (Ga,Mn)N – warstwy MBE

W związku z brakiem pozytywnych wyników dla poprzednich struktur oraz faktem, iż przygotowanie kontaktów o małej powierzchni wraz z wymagającym połączeniem elektrycznym było trudne w realizacji, poczynione zostały zmiany umożliwiające weryfikację tezy na temat wpływu wielkości kontaktu na prawdopodobieństwo uniknięcia wpływu przewodzących dyslokacji oraz potwierdzić izolacyjny charakter badanej warstwy. Zmiana podejścia do zagadnienia wiązała się również z otrzymaniem wysokiej jakości warstw (Ga,Mn)N o wyższej koncentracji Mn niż poprzednie warstwy MOVPE.

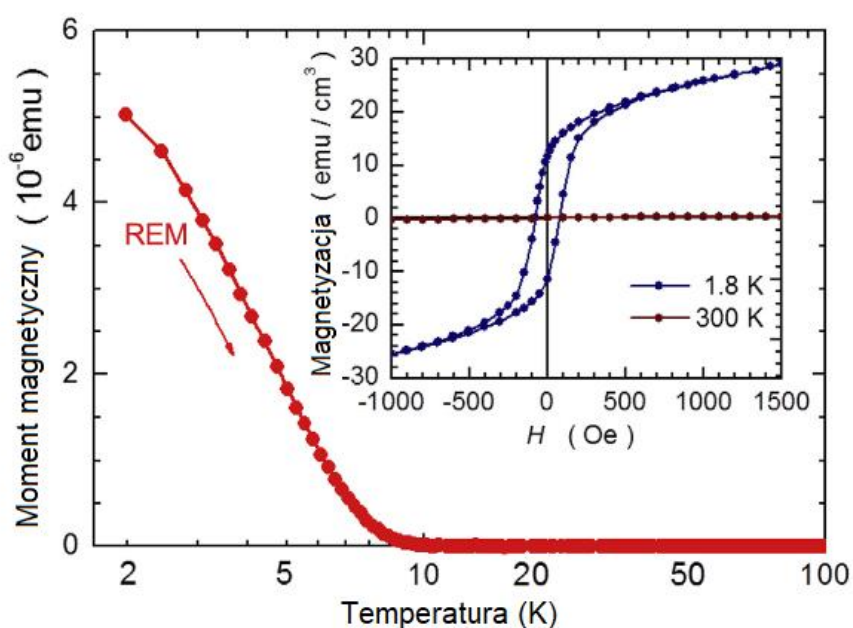
Warstwy te przygotowane zostały w zespole prof. Detlefa Hommla we Wrocławskim Centrum Badań EIT+ we Wrocławiu (obecnie Sieć Badawcza Łukasiewicz - PORT Polski Ośrodek Rozwoju Technologii) przez dr Katarzynę Gas. Materiał został osadzony na podłożu szafirowym w płaszczyźnie *c*, natomiast kolejnymi warstwami był GaN domieszkowany krzemem oraz warstwa (Ga,Mn)N. Badana warstwa (Ga,Mn)N o koncentracji Mn około 5% została osadzona metodą epitaksji z wiązek molekularnych wspomaganą plazmowo (PAMBE) w urządzeniu Scienta-Omicron Pro-100 MBE w temperaturze 620 °C w warunkach stechiometrycznych [Gas_2018]. Wykorzystano tu po raz pierwszy do wzrostu warstw (Ga,Mn)N specjalnie buforowane podłoża szafirowe o zmniejszonej gęstości dyslokacji. Około 100-krotna redukcja tej gęstości osiągnięta została dzięki zastosowaniu specjalnej maski SiN_x. Buforem była warstwa GaN:Si typu n (0001). Zgodnie ze specyfikacją koncentracja Si w warstwie buforowej GaN typu n wynosi $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, a więc warstwa ta pełniła w strukturze również rolę przewodzącego kontaktu dolnego.

Istotą działania tej struktury jest znikomo małe przewodnictwo elektryczne warstwy (Ga,Mn)N, tak by prąd elektryczny do kontaktu górnego płynął tylko w poprzek tej warstwy (transport poprzeczny). Niestety, osadzenie tej warstwy na przewodzącym buforze GaN:Si uniemożliwia bezpośrednią ocenę jej przewodnictwa. Z tego powodu posłużono się poprzednimi pomiarami elektrycznymi warstw (Ga,Mn)N, osadzonymi na izolujących podłożach oraz właściwościami domieszki Mn w GaN, które stanowią, że w nieobecności domieszek typu n lub donorowych defektów punktowych, mangan w GaN przyjmuje stan Mn³⁺ dla którego oddziaływanie nadwymienne ma charakter ferromagnetyczny. Obecność istotnie silnego domieszkowania na typ n (intencjonalnego lub samoistnego) zmienia stan Mn na Mn²⁺ dla którego oddziaływanie nadwymienne ma znak antyferromagnetyczny. Materiał taki charakteryzuje się właściwościami paramagnetycznymi opisywanymi funkcją Brillouina dla spinu $S = 5/2$. Tak więc pomiary magnetyczne wnoszą istotną, acz niebezpośrednią informację o właściwościach elektrycznych (Ga,Mn)N. Próbki (Ga,Mn)N w których obserwuje się właściwości ferromagnetyczne w bardzo niskich temperaturach powinny mieć przewagę Mn³⁺ [Stefanowicz_2010, Bonanni_2011, Sztenkiel_2016], którego poziom znajduje się okolicach środka

przerwy wzbronionej GaN [Janicki_2017]. Wymusza to izolujący charakter takiego szerokoprzerwowego materiału.

Przeprowadzono więc charakterystykę magnetyczną umożliwiającą wnioskowanie o właściwościach elektrycznych warstwy (Ga,Mn)N. Pomiary magnetyczne przeprowadzono przy użyciu magnetometru typu SQUID firmy Quantum Design MPMS XL. Ze względu na niewielką grubość warstwy osadzonej na grubym podłożu szafirowym, dokładne wyznaczenie magnetyzacji w funkcji temperatury i pola magnetycznego wymagało rozszerzenia dotychczasowej metodyki eksperymentalnej [Sawicki_2011, Pereira_2017] o aktywną, *in situ*, kompensację dominującego strumienia szafiru [Gas_2019].

Rysunek 51 przedstawia zebrane wyniki. Zanikanie resztkowego momentu magnetycznego (REM) wyznacza temperaturę przejścia Curie $T_C \cong 8$ K, co jest zgodne z danymi podanymi w referencji [Gas_2018].

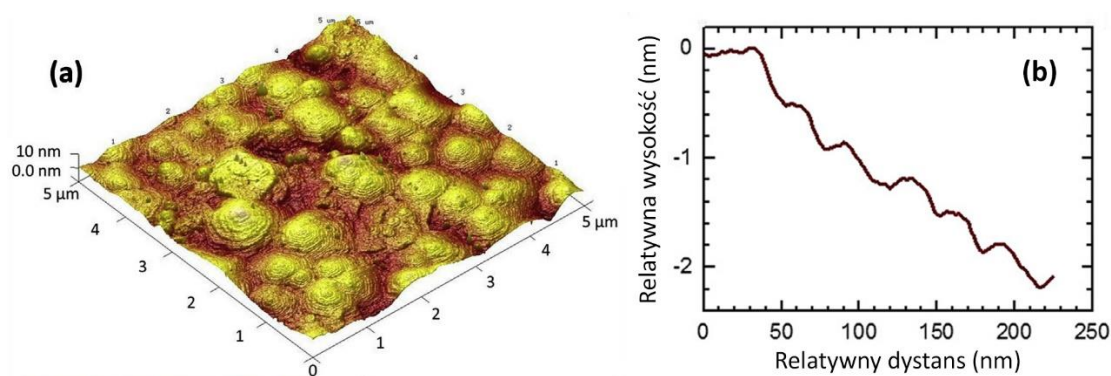


Rysunek 51: Zależność temperaturowa momentu resztkowego (REM) badanej struktury. Punkt zaniku sygnału REM wskazuje na temperaturę przejścia Curie. Wstawka: histerezy w niskim polu magnetycznym, w temperaturze 1.8 K i 300 K Rysunek pochodzi z pracy [Kalbarczyk_2019].

Niskotemperaturowy stan ferromagnetyczny warstwy jest dodatkowo potwierdzony przez obecność histerez magnetycznych, których przykład w temperaturze $\cong 1.8$ K jest przedstawiony we wstawce do rysunku 51. Reasumując, zależność temperaturowa momentu resztkowego, który przyjmuje wartości niezerowe dla $T < 8$ K, wraz z

płaską odpowiedzią magnetyczną w temperaturze 300 K wskazują na magnetycznie jednorodną strukturę materiału. To pozwala wnioskować o nadwymiernym pochodzeniu obserwowanych właściwości ferromagnetycznych, a zatem o położeniu poziomu Fermiego w okolicy środka przerwy wzbronionej, a w konsekwencji o wysoce izolacyjnym charakterze tej warstwy (Ga,Mn)N.

Jak wskazują badania przy użyciu mikroskopii sił atomowych (AFM), zilustrowane na rysunku 52, heteroepitaksjalne warstwy wykazują względnie gładką morfologię powierzchni o $\text{rms} = 2 \text{ nm}$, z wyraźnie rozdzielonymi monowarstwowymi stopniami. Tarasy oddzielone są stopniami o wysokości około $3 \text{ \AA}$. Taka wysokość stopnia dość dobrze zgadza się z wysokością $2.6 \text{ \AA}$ oczekiwaną dla jednej (0001) monowarstwy GaN.



Rysunek 52: (a) widok z góry z mikroskopii sił atomowych górnej powierzchni próbki, czyli warstwy (Ga,Mn)N. (b) liniowy skan powierzchni z tarasami o wysokości $3 \text{ \AA}$ [Kalbarczyk_2019].

W opisanych warunkach wzrostu dyslokacje śrubowe przyczyniają się do tworzenia spiralnych wierzchołków (ang. hilllocks) [Hsu_2001, Heying_1999] wyraźnie widocznych na obrazach uzyskanych z AFM. Hsu i inni. [Hsu_Manfra_2011] wykazali, że takie wierzchołki na powierzchni warstw GaN są jedynymi miejscami przewodzącymi prąd, zatem na podstawie rysunku 52 możemy oszacować, iż gęstość dyslokacji przewodzących w badanej strukturze nie przekracza 10^8 cm^{-2} . Jest to typowa gęstość dyslokacji przenikających i mieszanych w heteroepitaksjalnych strukturach GaN.

Na tym etapie założeniem było nie tylko przygotowanie struktury umożliwiającej zbadanie funkcjonalności spintronicznych, ale także weryfikację możliwości wytworzenia struktury wolnej od wpływu dyslokacji. Jednym z celów było również

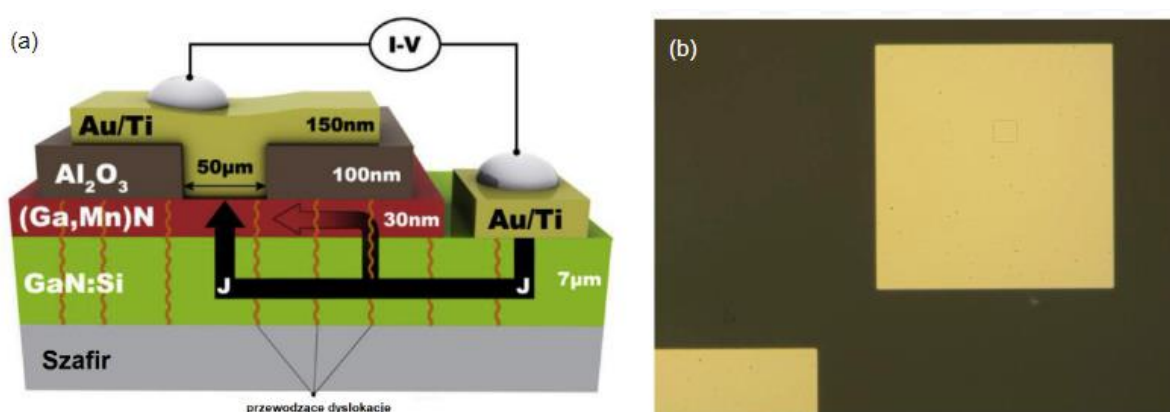
sprawdzenie roli, jaką odgrywa warstwa (Ga,Mn)N w tej strukturze. Jej wysoce izolujący charakter sprawia, że przewodnictwo poprzeczne przez tę warstwę jest nieefektywne, co wyklucza skracanie drogi prądu przez przewodzące dyslokacje przecinające (Ga,Mn)N do otworu w Al_2O_3 (możliwość tę zaznaczono jako zanikającą boczną gałąź prądu na rys. 53). Koncepcja ta jest zasadniczo równoważna z przygotowaniem kontaktu o małej średnicy do buforu GaN:Si, ale eliminuje ona etap reaktywnego trawienia jonowego i dość kłopotliwe wykonanie połączenia do pól kontaktowych o małych rozmiarach.

Aby móc przeprowadzić eksperymenty, badana struktura musi spełniać dwa sprzeczne wymagania. Z jednej strony obszar złącza powinien być jak najmniejszy, aby zminimalizować liczbę dyslokacji przewodzących, ale z drugiej strony powinien być wystarczająco duży, aby umożliwić stosunkowo łatwe umieszczenie kontaktu elektrycznego. W celu spełnienia obu warunków wykorzystano opracowaną w Środowiskowym Laboratorium Badań Kriogenicznych i Spintronicznych IF PAN oraz Institute of Semiconductor and Solid State Physics Uniwersytetu Johannesesa Keplera w Linzu koncepcję blokowania dyslokacji przewodzących w pionowych heteroepitaksjalnych strukturach GaN/(Ga,Mn)N poprzez pokrycie ich górnej powierzchni izolacyjnym (dielektrycznym) tlenkiem [Sztenkiel_2016]. Wykorzystując metodę osadzania warstw atomowych (ALD) możliwe jest otrzymanie warstwy Al_2O_3 , jak również HfO_2 , które tworzą na GaN doskonałe warstwy izolacyjne, charakteryzujące się wysokimi wartościami wytrzymałości dielektrycznej sięgającej 3 MV/cm w temperaturze 77 K [Gierałtowska_2011, Taube_2011]. Przy projektowaniu samej struktury wykorzystano próbkę wyciętą przy samej krawędzi podłoża na którym prowadzony był wzrost tej warstwy. Podłoża po wzroście mają około 2 mm szeroki fragment biegnący dookoła ich krawędzi który jest wolny od warstwy wzrostowej, gdyż w trakcie wzrostu w komorze MBE podłoża szafirowe umieszczane było na molibdenowym uchwycie z otworem o wymiarach mniejszych niż około 2 mm od kształtu podłoża. Z tego powodu znajdujący się przy krawędzi obszar podłoża o szerokości około 2 mm nie został przykryty warstwą (Ga,Mn)N [Gas_2018]. Wykorzystano więc go jako gotowe „okno” do dolnej, przewodzącej warstwy n-GaN. Takie podejście wyeliminowało konieczność otwierania dostępu do dolnej warstwy n-GaN poprzez reaktywne trawienie jonowe osadzonego (Ga,Mn)N, co upraszczało proces przygotowania całej struktury.

Podsumowując, opisana struktura [Rys. 53a] została przygotowana w kilku krokach:

- pierwszy etap procesu litograficznego mającego na celu przygotowanie maski – pasa rezystu zasłaniającego przykrawędziowy obszar oraz kolumn rezystu stanowiących późniejsze kontakty do warstwy (Ga,Mn)N
- naniesienie izolującego tlenku – Al_2O_3 . Proces ten wymagał wielu testów oraz optycznych weryfikacji poprawnego wykonania procesu lift-off. Warunek ten był koniecznym w celu otworzenia „okienka” w warstwie Al_2O_3 . W przypadku niepowodzenia tlenek idealnie pokrywał próbkę uniemożliwiając wykonanie kontaktu do warstwy (Ga,Mn)N
- drugi etap procesu litograficznego mającego na celu zdefiniowanie pól kontaktowych do dolnej warstwy GaN:Si oraz pól kontaktowych na tlenku obejmując obszarem otwory w Al_2O_3 .
- Wykonanie metalizacji kontaktów, które w idealnym przypadku doskonale wypełniały otwory w warstwie Al_2O_3 [Rys. 54b]. Proces wymagał weryfikacji poprzez proste pomiary elektryczne pozwalające ocenić uzyskanie dobrego połączenia.

Poglądowy schemat urządzenia przedstawia rysunek 53.



Rysunek 53: (a) Architektura struktury oraz (b) zdjęcie pola kontaktowego na izolującym tlenku wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego [Kalbarczyk_2019].

W celu realizacji przedstawionej koncepcji wykonane zostały kilkuetapowe procesy litograficzne:

1. Oczyszczenie powierzchni:
 - a. Opłukanie w alkoholu etylowym.
 - b. Umieszczenie w naczyniu z acetonem o temperaturze około 70°C na 20-30 minut.
 - c. Umieszczenie naczynia z ciepłym acetonem w płuczce ultradźwiękowej na 5 minut.
 - d. Umieszczenie w naczyniu z izopropanolem o temperaturze około 40°C na 5 minut.
 - e. Opłukanie czystym izopropanolem.
 - f. Osuszenie powierzchni czystym azotem.
2. Wybór rezystu w celu wykonania maski umożliwiającej precyzyjne naniesienie izolującego dielektryka:
 - a. Wykorzystano rezyst negatywowy PMMA 950K, 6% w anizolu.
 - b. Mieszanie rezystu na mieszadle magnetycznym w temperaturze pokojowej przez około 30 minut.
 - c. Umieszczenie próbki na stoliku wirówki.
 - d. Naniesienie pipetą kropli rezystu powierzchnię próbki.
 - e. Wybór odpowiedniego czasu i szybkości wirowania – dla obu typów rezystów szybkość wirowania wynosiła 6000 obrotów na minutę, natomiast czas wirowania 40 s. Parametry te pozwoliły na osiągnięcie grubości rezystu około 200 nm.
 - f. Suszenie warstwy rezystu w celu odparowania rozpuszczalnika w temperaturze 150 °C przez 1 minutę.
3. Naświetlenie wzoru:
 - a. Z wykorzystaniem wysokiego napięcia przyspieszającego 30 kV.
 - b. Krawędziowego fragmentu próbki, nie pokrytego (Ga,Mn)N.
 - c. Kwadratowych mez o wymiarze $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ na warstwie (Ga,Mn)N.

4. Wywołanie naświetlonego wzoru:
 - a. Połączeniem, które nie wpływało negatywnie na pozostawioną strukturę była mieszanina alkoholu izopropylowego (IPA) z wodą w proporcji 7:3 przez 1 minutę
5. Naniesienie izolującego tlenku:
 - a. Depozycja warstwy $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ (100 - 120 nm) z zastosowaniem metody atomowego osadzania warstw ALD lub chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD.
6. Usunięcie rezystu:
 - a. Umieszczenie w ciepłym acetonie do momentu całkowitego usunięcia warstwy dielektryka znajdującego się na powierzchni rezystu.
 - b. Oplukanie czystym izopropanolem.
 - c. Osuszenie czystym azotem.

Ponieważ kluczowym elementem było osadzenie 100 nm warstwy izolacyjnego tlenku, również wysokość pozostawionych mezostruktur, a co za tym idzie – grubości rezystu, miała istotne znaczenie. W praktyce okazało się, że potrzeba było kilku wstępnych prób by ustalić właściwe grubości rezystu i czasy naświetlań. Wielokrotne naświetlania wykazały, iż zbyt mała grubość rezystu, po nałożeniu na powierzchnię próbki dielektryka, nie pozwalała na utworzenie w nim otworów pełniących później rolę pól kontaktowych. Odpowiednia grubość rezystu pozwalała na uzyskanie na wysokości mezostruktur bardzo cienkiej warstwy dielektryka, która w wyniku lift-off'u ulegała przerwaniu. Ostatecznie na próbce pozostawiono warstwę izolującego dielektryka z otworami sięgającymi warstwy (Ga,Mn)N.

Kolejny etap litografii polegał na zdefiniowaniu metalicznych pól kontaktowych:

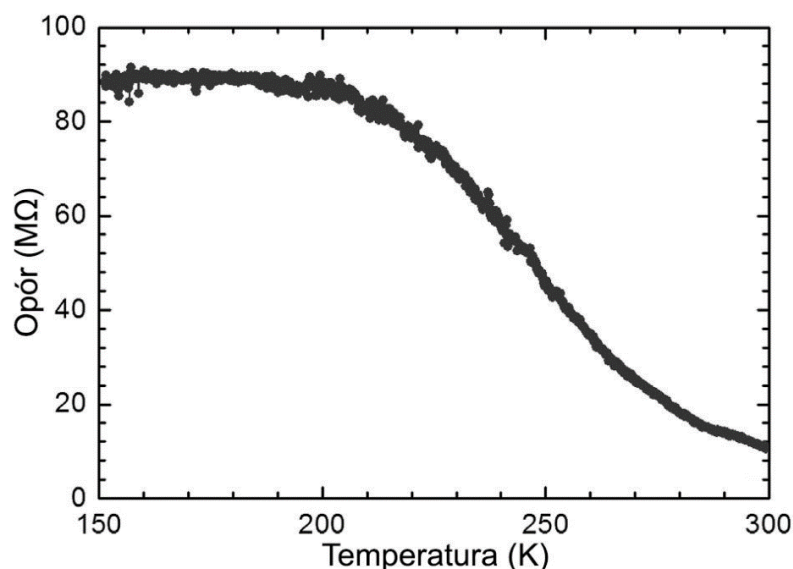
1. Oczyszczenie powierzchni:
 - a. Oplukanie w alkoholu etylowym.
 - b. Umieszczenie w naczyniu z acetonem o temperaturze około 70°C na 20-30 minut.

- c. Umieszczenie naczynia z ciepłym acetonem w płuczce ultradźwiękowej na 5 minut.
 - d. Umieszczenie w naczyniu z izopropanolem o temperaturze około 40°C na 5 minut.
 - e. Płukanie czystym izopropanolem.
 - f. Suszenie powierzchni czystym azotem.
2. Wybór rezystu w celu wykonania maski umożliwiającej metalizację pól kontaktowych:
- a. Wykorzystano rezyst pozytywowy - poli(metakrylan metylu) zwany PMMA 950K, 6% w anizolu.
 - b. Mieszanie rezystu na mieszadło magnetycznym w temperaturze pokojowej przez około 30 minut.
 - c. Umieszczenie próbki na stoliku wirówki.
 - d. Naniesienie pipetą kropli rezystu powierzchnię próbki.
 - e. Wybór odpowiedniego czasu i szybkości wirowania – dla obu typów rezystów szybkość wirowania wynosiła 6000 obrotów na minutę, natomiast czas wirowania 40 s. Parametry te pozwoliły na osiągnięcie grubości rezystu około 200 nm.
 - f. Suszenie warstwy rezystu w celu odparowania rozpuszczalnika w temperaturze 170 °C przez 15 minut.
3. Naświetlenie wybranego wzoru:
- a. Z wykorzystaniem wysokiego napięcia przyspieszającego 30 kV.
 - b. Na krawędziowym fragmencie próbki oraz nad kwadratowymi otworami w dielektryku zdefiniowano pola kontaktowe o wymiarze $200 \times 200 \mu\text{m}^2$.
4. Wywołanie naświetlonego wzoru:
- a. Zastosowanie mieszaniny metyloizobutyloketonu i izopropanolu (MIBK/IPA) w proporcji 1:3 przez 55 sekund.
5. Wykonanie metalizacji:
- a. Umieszczenie próbki w napyłarce wysokopróżniowej.
 - b. Uzyskanie próżni sięgającej 10^{-6} Pa.

- c. Napylenie 5 nm tytanu (Ti).
 - d. Napylenie 150 – 200 nm złota (Au).
6. Usunięcie rezystu:
- a. Umieszczenie w ciepłym acetonie do momentu całkowitego usunięcia warstwy metalicznej znajdującej się na powierzchni rezystu.
 - b. Płukanie czystym izopropanolem.
 - c. Suszenie czystym azotem.

Po umieszczeniu próbki na typowej 8-nóżkowej podstawce pod układy scalone (typu "dual-in-line"), połączenia elektryczne do nóżek podstawki wykonano przy użyciu złotego drutu o średnicy 15 μm .

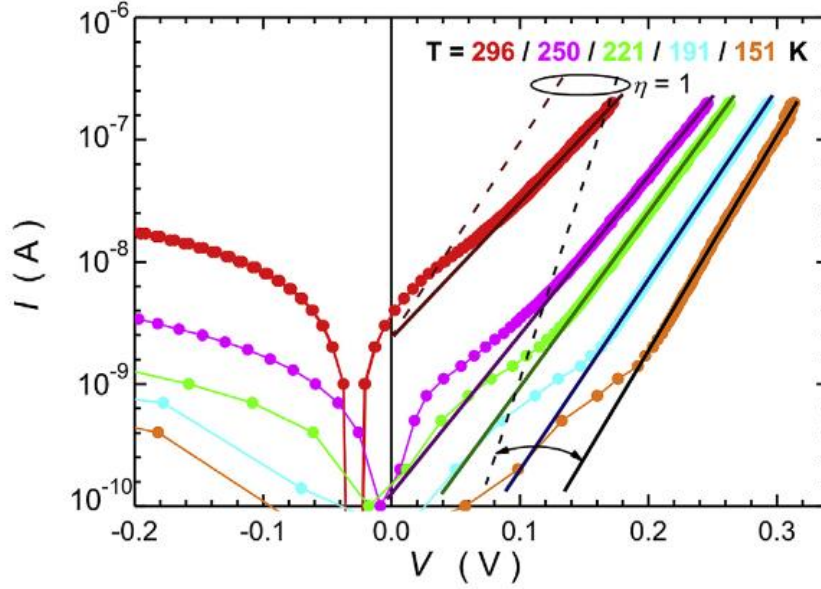
Pomiary elektryczne wykonywano w standardowym kriostacie przepływowym w laboratorium kierowanym przez dr. hab. Krzysztofa Dybko. Charakterystyki prądowo-napięciowe były zbierane wykorzystując tryb przewodności różnicowej mierzonej metodą stałoprądową w „tandemie” przyrządów Keithley 2182A/6221 (nanowoltomierz/źródło prądowe). Rezystancja zmierzona dwusondowo między polami kontaktowymi na bocznej warstwie n-GaN mieściła się w przedziale 200 – 500 Ω w całym zakresie temperatur. Pomiar rezystancji przez warstwę (Ga,Mn)N przekroczył 10 M Ω już w temperaturze pokojowej, a wartość ta rosła przy obniżaniu temperatury, ostatecznie osiągając blisko 100 M Ω w temperaturze poniżej 200 K. Zaobserwowano, iż w temperaturze poniżej 250 K rezystancja zaczyna się nasycać i wzrasta szum eksperymentalny. Zachowanie to przypisano obecności nielicznych i słabo przewodzących dyslokacji, których szczątkowe przewodnictwo równoległe zaczyna determinować mierzoną rezystancję powyżej ~ 50 M Ω . Opisane zachowanie ilustruje krzywa na rysunku 54.



Rysunek 54: Wartość zmierzonego oporu znacząco rośnie wraz ze spadkiem temperatury.

Wynik ten stanowi znaczny postęp w porównaniu z wynikami opisanymi w poprzednich rozdziałach, dla których rezystancja osiągała wartość poniżej 1 kΩ. Należy nadmienić, że jest on jednocześnie mało precyzyjny, gdyż wraz ze wzrostem oporu stawał się coraz bardziej nieliniowy, a więc trudniejszy do dokładnego wyznaczenia zastosowaną tu metodą pomiaru.

Na rysunku 55 przedstawiono charakterystyki prądowo-napięciowe uzyskane w zakresie temperatur 150 – 300 K, których asymetryczne zachowanie jest typowe dla dobrego złącza Schottky’ego. Nie zaobserwowano jednak histerezy nawet przy najniższych temperaturach, co pozwala wykluczyć wpływ głębokich defektów. Przedstawione wyniki wskazują, iż struktura jest niemal pozbawiona dyslokacji przewodzących, a transport elektronów w temperaturze pokojowej jest regulowany przez wewnętrzne właściwości elektryczne struktury metal/(Ga,Mn)N/GaN:Si. Na podstawie otrzymanych obserwacji można przypuszczać, że niektóre z dyslokacji tracą swój przewodzący charakter, gdy mają propagować się przez warstwę (Ga,Mn)N. Prawdopodobnie wywołane jest to efektem pasywacji przez jony Mn. Podobny efekt został zaobserwowany dla międzywęzłowego O zarówno doświadczalnie [Polyakov_2013] jak i obliczony numerycznie [Christenson_2017].



Rysunek 55: Wykres półlogarytmiczny charakterystyk I-V w wybranych temperaturach w zakresie 150-300 K. Linie ciągłe: interpolacja liniowa. Linie przerywane przedstawiają oczekiwane zachowanie złącza Schottky'ego w podejściu emisji termionowej w 151 i 300 K przy $\eta = 1$. [Kalbarczyk_2019]

Na podstawie danych zebranych na rysunku 55 można wyznaczyć efektywną wysokość bariery Φ_B metal-(Ga,Mn)N oraz temperaturową zależność współczynnika idealności złącza Schottky'ego. Wyraźnie widać, że wykresy $\log I$ -V są liniowe w dość dużym zakresie prądów i że przesuwają się do wyższych napięć przy obniżaniu T . Do analizy zależności doświadczalnych zastosowany został model termoemisji [Rhoderick_1988], w którym przepływ prądu w kierunku przewodzenia w rejonie $V > 3k_B T/q$ (np. $V > 0.1$ V w 300 K) przy jednoczesnym braku rezystancji szeregowej opisany jest wzorem:

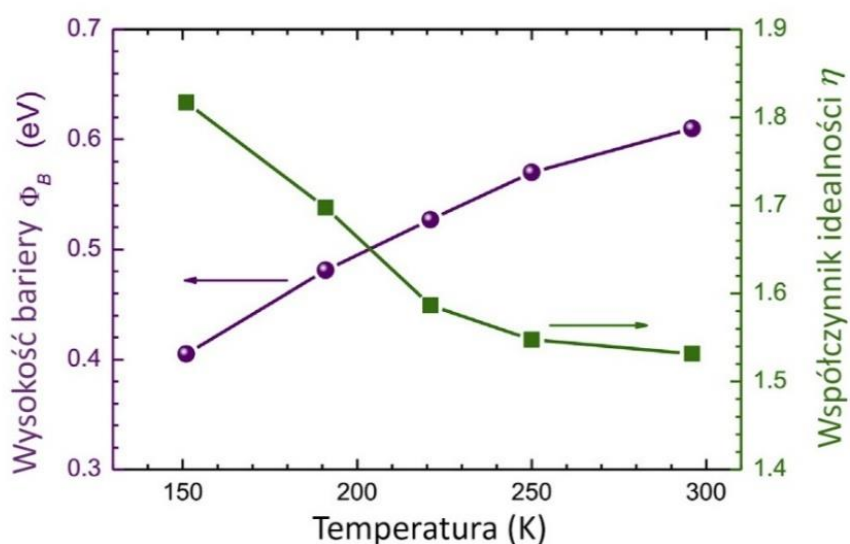
$$I = I_s \exp\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right) = AA^* T^2 \exp\left(-\frac{\Phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{qV}{\eta k_B T}\right) \quad (5.1)$$

gdzie A jest powierzchnią kontaktu, T – temperaturą absolutną, q – ładunkiem elektronu, k_B to stała Boltzmanna, η – współczynnikiem idealności opisującym jak bardzo nachylenie prostoliniowego odcinka charakterystyki różni się od idealnego. Przyjęta została teoretyczna wartość stałej Richardsona $A^* \cong 27 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$ odpowiadająca masie efektywnej elektronu w GaN $m^* = 0.22m_0$ [Witowski_1999]. Wielkość prądu nasycenia wstecznego I_s i η można łatwo uzyskać z liniowej interpolacji półlogarytmicznych wykresów I-V w odpowiednich zakresach. Linie te zostały przedstawione na rysunku 55. Zgodnie z równaniem (1), jest on odwrotnie

proporcjonalny do nachylenia linii interpolującej, natomiast jej punkt przecięcia w $V = 0$ informuje o wartości I_s . Na podstawie tych informacji wyznaczenie Φ_B w każdej temperaturze możliwe jest ze wzoru:

$$\Phi_B = -k_B T \ln\left(\frac{I_s}{A A^* T^2}\right). \quad (5.2)$$

Temperaturowe zależności wyznaczonych wartości Φ_B i η zilustrowane zostały na rysunku 56. Wartość Φ_B w temperaturze pokojowej wynosi 0.61 V, co jest mniejszą wartością niż wartości typowe dla metalicznego złącza Schottky'ego do GaN, które mieści się w zakresie od 0.7 do 1 V [Guo_1995, Iucolano_2007]. Tym niemniej otrzymana wartość jest bliska wysokości bariery złącza Schottky'ego Ti/GaN równej 0.59 V [Binari_1994], co jest szczególnie istotne biorąc pod uwagę fakt, iż w wykonanym procesie metalizacji tytan jest pierwszą osadzaną warstwą na (Ga,Mn)N. Ma ona na celu ułatwienie dobrego przylegania głównej, złotej warstwy kontaktowej. Wyznaczone wartości współczynnika idealności są większe niż 1, nawet w temperaturze pokojowej, gdzie osiągają wartość $\eta = 1.5$. Nie są to wartości typowe dla złącz azotkowych [Iucolano_2007, Chatterjee_2015, Wong_2010], ale podobne do współczynników idealności złącz metal/GaN raportowanych w literaturze [Kumar_2013, Adari_2011].



Rysunek 56: Temperaturowa zależność wysokości efektywnej bariery Schottky'ego i współczynnika idealności η wyznaczona z charakterystyki I-V w podejściu termoemisji. [Kalbarczyk_2019]

Otrzymane wyniki, zależna od temperatury wielkość Φ_B i $\eta > 1$, wskazują na nieidealny charakter złącza Schottky'ego wytworzonego w badanej strukturze. Wyniki te mogą również wskazywać na obecność dyslokacji krawędziowych lub śrubowych [Arehart_2006, Laurent_2016], które wprowadzają stany pułapkowe o dużej gęstości w obrębie przerwy pasmowej półprzewodnika, co zwiększa prawdopodobieństwo tunelowania [Brazel_1999, Yu_1998, Carrano_1998, Northrup_2001].

Należy podkreślić, iż z punktu widzenia równań (1) i (2) wymóg $\eta \gg 1$ dla odwzorowania przepływu prądu spolaryzowanego w kierunku przewodzenia oznacza, że dla danego Φ_B w odpowiedniej temperaturze przez badane złącze płynie mniejszy prąd, niż gdyby transmisja złącza była określona wyłącznie przez proces termoemisji. Pozwala to wnosić, że tak szybko rosnący podczas obniżania temperatury opór szeregowy jest wynikiem obecności izolującego (Ga,Mn)N.

Podsumowując tę część rozprawy należy stwierdzić że ciąg prac laboratoryjno-badawczych zaowocował powstaniem struktury pionowej osadzonej na podłożu szafirowym w której destrukcyjny wpływ przewodzących dyslokacji przenikających ograniczony został w tak wielkim stopniu, że możliwe było po raz pierwszy wszechstronne zbadanie właściwości złącza Schottkiego do (Ga,Mn)N. Wysiłek ten pokazał, że właściwą drogą prowadzącą do zaobserwowania tak ważnej funkcjonalności spintronicznej jak filtracji spinowej wykorzystując (Ga,Mn)N jest albo radykalne zmniejszenie powierzchniowych rozmiarów struktury - to rodzi jednak poważne wyzwania technologiczne związane z osadzaniem omowych kontaktów elektrycznych, lub, jak w ostatniej części, zastosowanie podłoży o znacznie zredukowanej gęstości dyslokacji przenikających. Tu prawdopodobnie najlepsze efekty dałaby homoepitakcja na podłożach GaN.

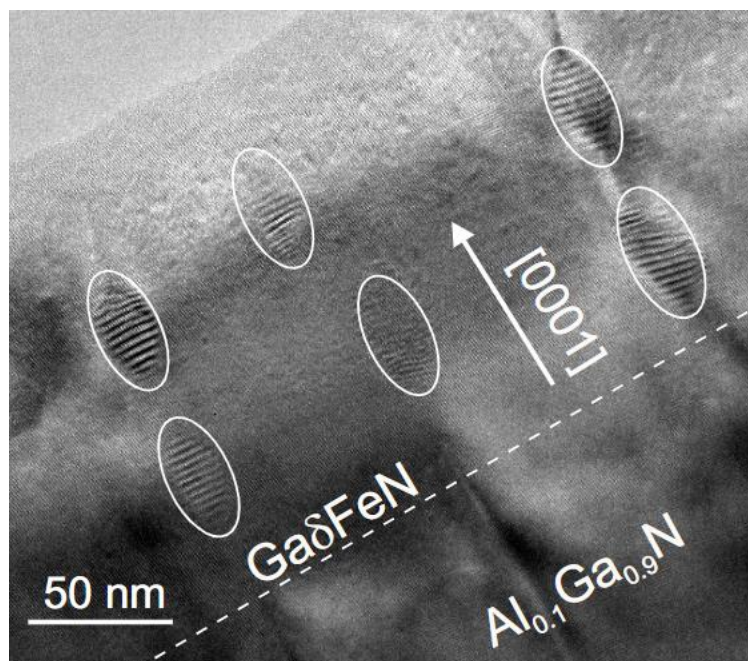
Wracając do ostatniej części tego podrozdziału, należy nadmienić, że pomimo osiągnięcia tak ważnego postępu technologicznego, nie mógł on być wykorzystany do dalszych prac nad filtrowaniem spinowym z użyciem (Ga,Mn)N, gdyż w czasie prowadzenia tych prac badawczych, z innych powodów niemożliwe było osadzenie drugiej, przewodzącej warstwy GaN:Si na warstwie (barierze) (Ga,Mn)N tak by skompletować pełną strukturę filtra spinowego.

5.2. Badanie struktur zawierających ferromagnetyczne nanokryształy bogate w Fe

Wyniki przedstawione w niniejszym rozdziale dotyczą struktur, w których pojawienie się właściwości spintronicznych w GaN wiązano z obecnością nanokrystalicznych wytrąceń związków bogatych w żelazo. Należą do nich nanokryształy ϵ -Fe₃N, monokrystalicznego Fe jak i nanokryształy o strukturze chemicznej opisywanej ogólnym wzorem Ga_yFe_{4-y}N. Związki te wykazują całe spektrum właściwości magnetycznych, przeważają jednak właściwości ferromagnetyczne [Bonanni_2006, Navarro-Quezada_2010, Navarro-Quezada_2020]. Rozdzielenie faz krystalograficznych na słabo domieszkowaną matrycę GaN:Fe (o właściwościach paramagnetycznych) i umieszczone w niej silnie magnetyczne nanokryształy pozwala na połączenie właściwości półprzewodnikowego materiału bazowego z właściwościami zaimplementowanych do niego magnetycznych nanostruktur. Oczekuje się, że układy takie mogą stać się wydajną, stabilną i energooszczędną platformą, w szczególności predystynowaną do magnetycznego przechowywania danych [Coey_1999] oraz do generacji prądów spinowych lub do wstrzykiwania prądu spinowego do półprzewodnikowego kryształu macierzystego poprzez np. pompowanie spinowe [Chen_2013].

Szeroko zakrojone prace technologiczne ukierunkowane na otrzymanie funkcjonalnych układów na bazie GaN z ferromagnetycznymi nanokryształami były wiodącym tematem badań grupy prof. A. Bonanni z Uniwersytetu Johannesesa Keplera w Linz od połowy pierwszej dekady lat 2000-nych [Bonanni_2006, Bonanni_2010, Dietl_2015]. Badania te prowadzono we współpracy z wieloma ośrodkami europejskimi, w tym z Uniwersytetem Warszawskim i Instytutem Fizyki PAN w Warszawie. Jednym z najciekawszych wyników tych starań było opanowanie warunków prowadzących do syntezy nanokryształów heksagonalnego ϵ -Fe₃N w GaN o wydłużonym, w zasadzie wrzecionowatym kształcie i będących jednorodnie zorientowanych względem płaszczyzny próbki. Dokładniej, posiadających oś dłuższą ustawioną wzdłuż kierunku wzrostu, czyli prostopadle do płaszczyzny warstwy [Navarro-Quezada_2020]. Przykład takich nanokryształów przedstawia rysunek 57. Kluczowe okazały się tu dwa czynniki. Po pierwsze, potrzebna była warstwa buforowa AlGaN. Wyniki badań strukturalnych, pochodzące zarówno z pomiarów

dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości jak i transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości, uwidoczniły znaczną ilość dyslokacji propagujących się z interfejsu szafir/AlGa_{0.9}N. To tu powstawały dyslokacje wzdłuż których zarodkowały nanokryształy ϵ -Fe₃N. Ich ilość zależała od koncentracji Al (zwiększanie koncentracji Al zwiększało ilości dyslokacji, a tym samym ilość nanokryształów ϵ -Fe₃N). Drugim czynnikiem był odpowiedni mod wzrostu warstwy GaN wzbogacanej o żelazo. Dla osiągnięcia omawianego wyniku żelazo musiało być podawane krótkimi porcjami o dużej intensywności, a nie w sposób ciągły. Taki mod wzrostu nazywa się modem δ , a warstwa tak otrzymanego materiału została nazwana Ga δ FeN [Navarro-Quezada_2019]. To właśnie w warstwie Ga δ FeN zarodkowały heksagonalne kryształy ϵ -Fe₃N o przeważnie wydłużonym kształcie, w dużej części ustawionych jeden za drugim wzdłuż dyslokacji. Przykład takiego ustawienia przedstawia rys. 57. Z punktu widzenia moich badań, najistotniejsze było to, że właściwości magnetyczne silnie wydłużonych nanokryształów ferromagnetycznych są zdominowane przez anizotropię kształtu – w wyniku tego warstwy te, jako zbiór uporządkowanych nanokryształów wykazywały silną anizotropię magnetyczną. Za pomocą wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej stwierdzona została również obecność w Ga δ FeN spłaszczonych nanokryształów kubicznych γ' -Ga_yFe_{4-y}N. Wyznaczona wyżej wymienionymi technikami gęstość nanokryształów w próbkach zawierających Al wynosiła około $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, gdzie w próbce referencyjnej bez Al gęstość ta była prawie dokładnie o rząd niższa. Szczegółowy opis procesu technologicznego, wyników charakteryzacji strukturalnej i magnetycznej podany został w [Navarro-Quezada_2020].



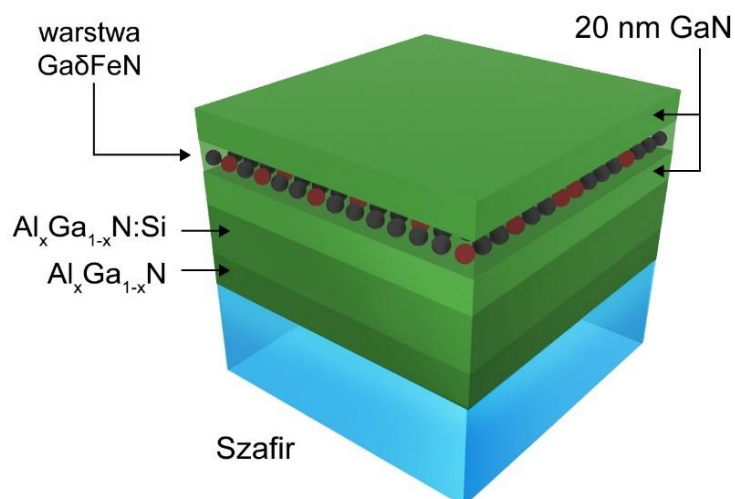
Rysunek 57: Wysokiej rozdzielczości obraz z transmisyjnego mikroskopu elektronowego pokazujący rozkład i wydłużony kształt nanokryształów ϵ -Fe₃N uformowanych w matrycy GaN wzdłuż dyslokacji propagujących się od buforowej warstwy Al_{0.1}Ga_{0.9}N [Navarro-Quezada_2020]

Opracowano więc plan pomiarów struktur zawierających taką właśnie warstwę Ga δ FeN zawierającą ferromagnetyczne nanokryształy bogate w Fe (oprócz dominujących nanokryształów ϵ -Fe₃N znajdowały się tam również kubiczne nanokryształy γ' -Ga_yFe_{4-y}N) bazując na opracowanym uprzednio efekcie piezoelektromagnetycznym w paramagnetycznym (Ga,Mn)N [Sztenkiel_2016]. Istnienie takiego sprzężenia zostało pokazane w ramach współpracy naukowców ze Środowiskowego Laboratorium Badań Kriogenicznych i Spintronicznych IF PAN wraz z tą samą grupą z Institute of Semiconductor and Solid State Physics z Uniwersytetu Johannesesa Keplera. Wykazano, iż na skutek odwrotnego efektu piezoelektrycznego przykładane wzdłuż kierunku *c* zewnętrzne pole elektryczne rozciąga (lub skraca) strukturę GaN wzdłuż tej osi co wpływa się na wielkość jednojonowej anizotropii magnetycznej jonów Mn³⁺ w paramagnetycznym (Ga,Mn)N. Analogicznie, oczekiwaliśmy, że poprzez przyłożenie zewnętrznego pola elektrycznego do warstwy Ga δ FeN (czyli matrycy GaN zawierającej podstawieniowe jony Fe³⁺ i wyszczególnione wcześniej nanokryształy) odkształcona matryca GaN zdeformuje w jakimś stopniu kształty nanokryształów obecne w tej matrycy. Największego efektu oczekiwano dla wrzecionowatych nanokryształy ϵ -Fe₃N, gdyż wykazywana przez nie anizotropia magnetyczna silnie zależy od ich kształtu

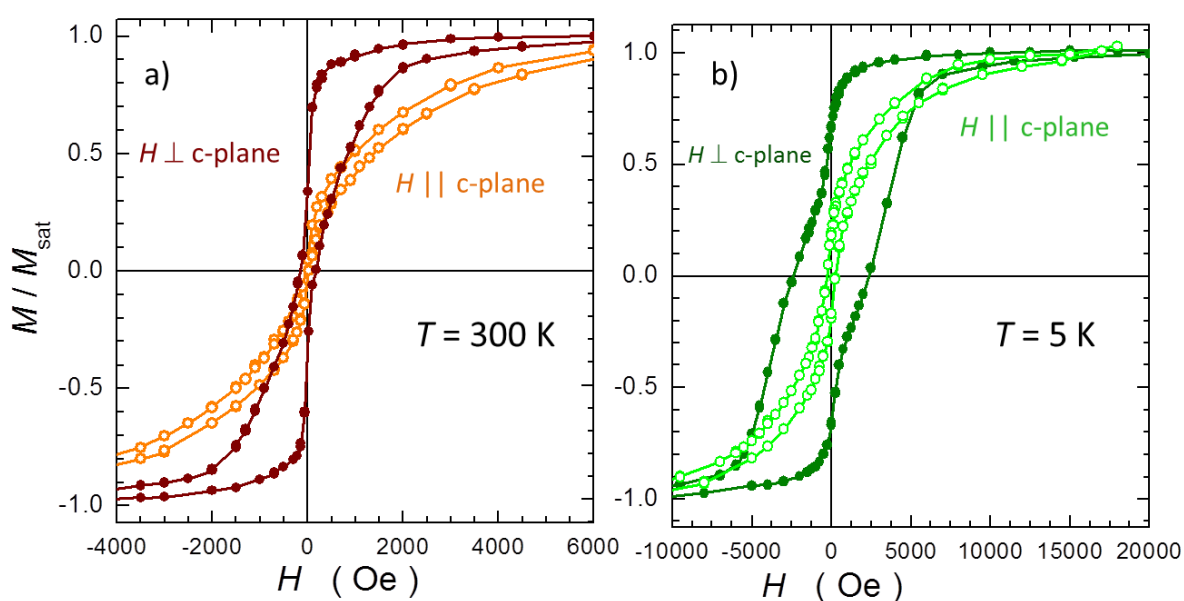
[Navarro-Quezada_2020]. Postanowiono więc skupić się na poszukiwaniu zmian magnetyzmu kryształów ϵ -Fe₃N pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego przykładanego do struktury zawierającej GaδFeN.

Zaplanowano dwie metody pomiaru tego efektu. Pierwsza, poprzez bezpośredni pomiar namagnesowania w magnetometrze SQUID. Tu zaplanowano wykorzystanie fazoczułej metody detekcji sygnału jak w pracy [Sztenkiel_2016]. Została ona przedstawiona w rozdziale 4.1. Druga metoda, pośrednia, polegała na detekcji zmian oporu przewodzącej warstwy umieszczonej w bezpośrednim sąsiedztwie nanokryształów. Zmiany te miały wynikać ze zmiany amplitudy rozproszonych pól magnetycznych od odkształconych nanokryształów przez zewnętrzne pole elektryczne.

Do zastosowania efektu bramkowania elektrycznego należało zmodyfikować architekturę próbek zawierających warstwy GaδFeN. Potrzebna była dodatkowa warstwa przewodząca umieszczona pomiędzy buforem AlGa_{1-x}N a warstwą GaδFeN. Warstwa ta stanowiła dolną okładkę kondensatora płaskiego (tzw. „back gate”) umożliwiającą przyłożenie pola elektrycznego do warstwy GaδFeN, stanowiąc jednocześnie elektrycznie przewodzącą warstwę sondującą zachowanie magnetyczne nanokryształów w drugiej metodzie. Niestety, najprostsze rozwiązanie, czyli silne domieszkowanie krzemem ostatnich kilkudziesięciu nanometrów bufora AlGa_{1-x}N spowodowało aż 10-krotną redukcję ilości nanokryształów w strukturze. Wartość ta wynikała z pomiarów XRD i namagnesowania tej nowej próbki. Ustalono, że obecność dużej koncentracji krzemu tuż pod warstwą GaδFeN zablokowało powstawanie nanokryształów. Aby temu przeciwdziałać w procesie wzrostu osadzono dodatkowo cienką, ok 20 nm warstwę GaN. Jej obecność nie blokowała dyslokacji propagujących się poprzez AlGa_{1-x}N a przerwała kontakt chemiczny pomiędzy silnie domieszkowanym AlGa_{1-x}N:Si i GaδFeN. Końcowa architektura próbki przedstawiona jest na rys. 58. Grubości poszczególnych warstw wynoszą (w kolejności osadzania): Al_xGa_{1-x}N (50 nm) / Al_xGa_{1-x}N:Si (1000 nm) / GaN (20 nm) / GaδFeN (60 nm) / GaN (20 nm).



Rysunek 58: Schemat badanej próbki z warstwą $\text{Ga}\delta\text{FeN}$ zawierającą nanokryształy γ' - $\text{GaFe}_4\text{-yN}$ i $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ (z przewagą tych drugich).



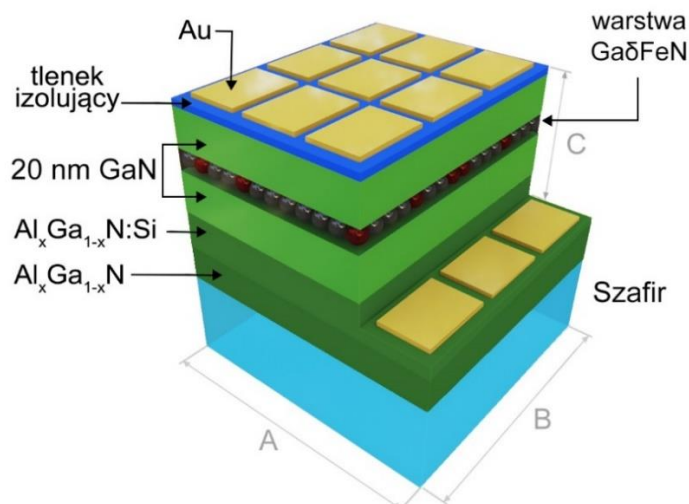
Rysunek 59: Histerezy magnetyczne w temperaturach pokojowej (a) i 5 K (b) otrzymane dla warstwy $\text{Ga}\delta\text{FeN}$ osadzonej na przewodzącym buforze AlGaN . Do sporządzenia tych wykresów wyniki magnetometryczne skompensowano o diamagnetyzm szafiru. Pomiar wykonany przez dr. K. Gas

5.2.1. Bezpośrednie pomiary magnetyczne

Właściwości magnetyczne próbki opisanej w poprzedniej części, a dokładniej nanokryształów uformowanych w warstwie $\text{Ga}\delta\text{FeN}$, przedstawiono na rys. 59.

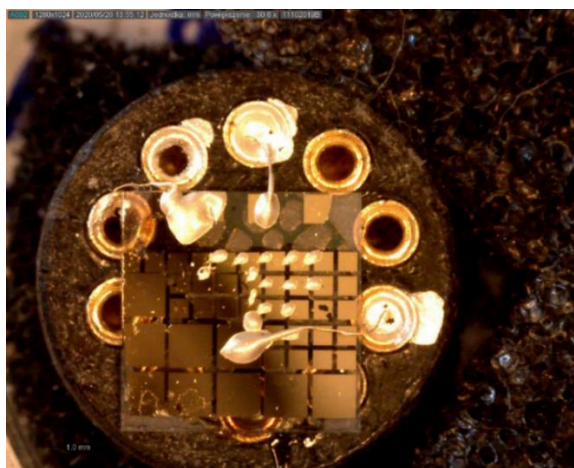
Pomiary wykonano w dwóch orientacjach, prostopadłej i równoległej do płaszczyzny próbki. Wynik ten dokumentuje wyraźnie anizotropowy charakter namagnesowania. Należy nadmienić, że już w temperaturze pokojowej anizotropia magnetyczna jest silnie zarysowana, a obniżenie temperatury nie zmienia tego obrazu, rośnie jedynie wartość pola koercji. Efekt ten jest szczególnie duży w konfiguracji gdy pole magnetyczne jest przykładane prostopadle do płaszczyzny próbki, czyli równoległe do dłuższej osi nanokryształów (tj. ich osi łatwego namagnesowania). Badania opisane szczegółowo w [Navarro-Quezada_2020] jednoznacznie powiązały istnienie tak silnej anizotropii namagnesowania z obecnością licznych wydłużonych heksagonalnych nanokryształów ϵ -Fe₃N.

Poglądowy schemat struktury, w której badany był wpływ pola elektrycznego na anizotropię magnetyczną nanokryształów zilustrowany jest na rysunku 60. W pierwszym kroku wytrawiono za pomocą reaktywnego trawienia jonowego pas o szerokości około 1 mm, na głębokość około 130 – 150 nm (c), tak aby odsłonić dostęp do przewodzącej warstwy Al_xGa_{1-x}N:Si. W kolejnym kroku fragment ten został zabezpieczony warstwą rezystu, po czym na tak przygotowaną próbkę naniesiony został izolujący tlenek HfO₂ przy pomocy metody ALD. Zbędną warstwę tlenku naniesioną na fragment próbki pokrytej rezystem usunięto wykorzystując technikę lift-off.. Kolejny etap litografii umożliwił wykonanie maski w celu metalizacji pól kontaktowych o wymiarach 200 x 200 μ m. Metalizację wykonano poprzez naparowanie warstwy tytanu (~5 nm) oraz złota (~150 nm). Wytworzone zostały w ten sposób jednocześnie (i) kontakty do dolnej, przewodzącej, warstwie Al_xGa_{1-x}N:Si, oraz (ii) na (górnej) powierzchni tlenku. Uformowano w ten sposób kilkanaście kondensatorów pomiędzy polami metalicznymi na górnej powierzchni warstwy i dolną przewodzącą warstwą Al_xGa_{1-x}N:Si.



Rysunek 60: Architektura badanej próbki z kondensatorami o wymiarach $200 \times 200 \mu\text{m}$ na powierzchni górnej warstwy, gdzie poszczególne wymiary: A, B – około 5 mm, C – (130 – 150 nm).

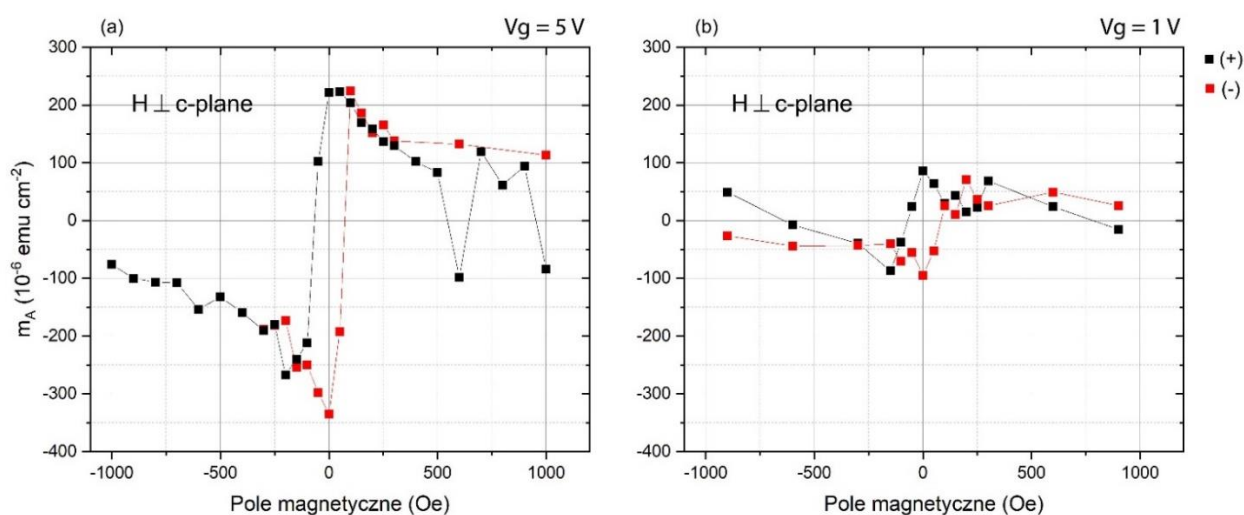
Pojemności oraz wartość θ dla poszczególnych kondensatorów zostały wyznaczone przy pomocy manipulatorów igłowych dotykających do odpowiednich kontaktów metalicznych i jednocześnie połączonych z charakterografem Keithley 4200-SCS. Kondensatory o największej pojemności oraz nie wykazujące upływności zostały ze sobą połączone (połączenie równoległe), tak że łączna pojemność wynikowego kondensatora wynosiła około 1.5 nF. Połączenie wzajemne pomiędzy górnymi okładkami kondensatorów jak i pozostałe połączenia elektryczne pomiędzy strukturą a uchwytem pomiarowym wykonano wykorzystując przewodzącą elektrycznie żywicę epoksydową ze srebrnym wypełniaczem, jak jest to pokazane na rysunku 61. Średnica okrągłej podstawki pod próbkę wynosi około 8 mm. Mieści się więc ona w 9-cio milimetrowej komorze pomiarowej magnetometru SQUID, gdzie wykonywano wszystkie pomiary.



Rysunek 61: Zdjęcie próbki z połączonymi kondensatorami po umieszczeniu na uchwycie pomiarowym.

Mierzona była odpowiedź magnetyczna w funkcji pola magnetycznego, które przemiatane było jak w klasycznym pomiarze pętli histerezy. Pomiar wykonywano w różnych temperaturach i dla różnych amplitud zmiennego napięcia podawanego na bramkę. Dla rozróżnienia poszczególnych przebiegów na rysunkach przyjęto oznaczać symbolem (+) zmianę pola od maksymalnej wartości dodatniej do minimalnej wartości ujemnej, znakiem (-) od minimalnej wartości ujemnej do maksymalnej wartości dodatniej.

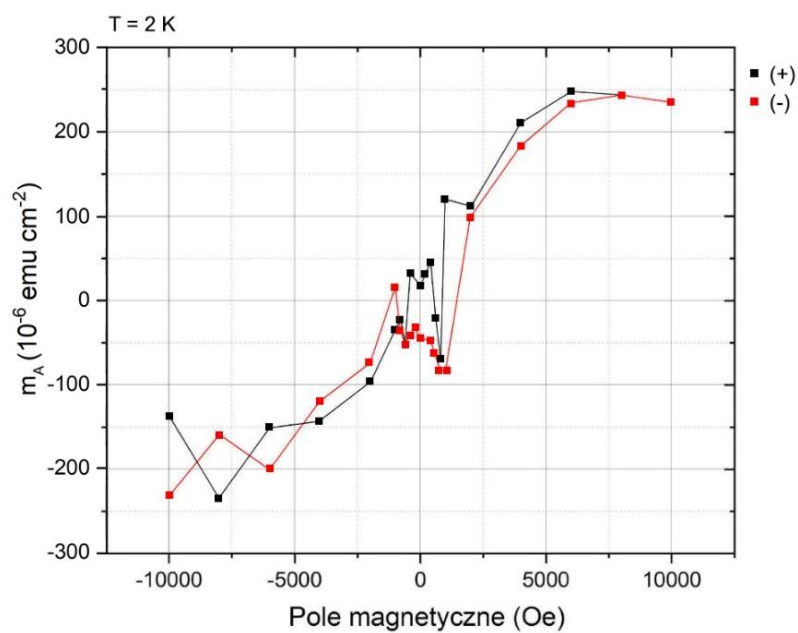
Już pierwsze pomiary wykonane w konfiguracji zgodnej z kierunkiem łatwego namagnesowania, czyli z polem H przykładanym prostopadle do powierzchni próbki, w temperaturze $T = 300$ K w zakresie ± 1000 Oe przyniosły bardzo interesujące i wielce obiecujące wyniki. Ewidentnie pomimo dość słabego sygnału i względnie dużego rozrzutu punktów pomiarowych, punkty w okolicy $H = 0$ Oe ułożyły się w kształt wyraźnej pętli histerezy, co jest zobrazowane na rysunku 62. Pomiary te wykonano dla dwóch wartości napięcia bramki V_g : najpierw 5 V, potem dla 1 V. W każdej sytuacji jest to wartość skuteczna napięcia zmiennego pobieranego z wewnętrznego generatora (napięcia referencji) wbudowanego w nanowoltomierz Lock-in SR 830, którym prowadzona była fazoczuła detekcja sygnału magnetycznego.



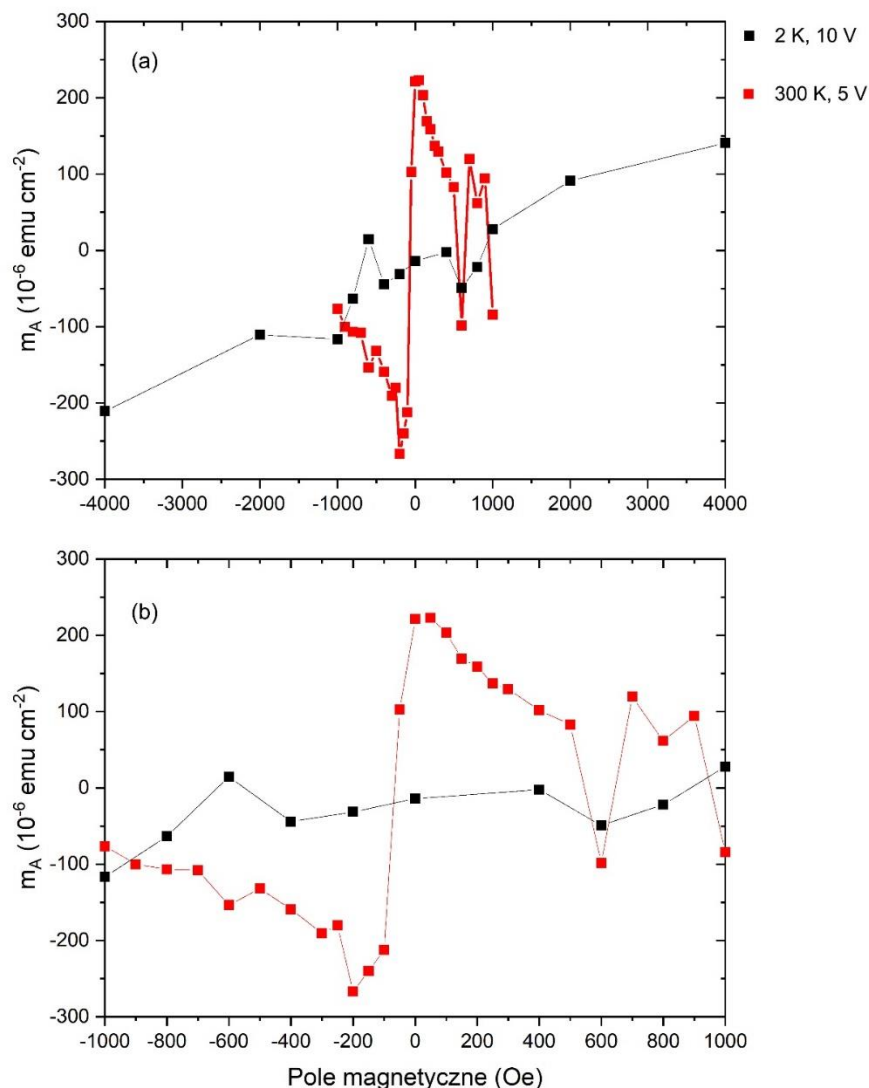
Rysunek 62: Gęstości momentu magnetycznego na jednostkę powierzchni m_A w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w obecności pola elektrycznego dla warstwy $\text{Ga}\delta\text{FeN}$ w temperaturze pokojowej. Pomiar wykonano dla dwóch wartości napięcia modulującego: 5 V (panel a) i 1 V (panel b). Pole magnetyczne przykładane było prostopadle do płaszczyzny próbki (c-plane). Oznaczenia (+) i (-) odnoszą się do kierunku zmian pola, oznaczając odpowiednio pomiar od wartości maksymalnej do minimalnej i z powrotem do wartości maksymalnej.

Zaobserwowana histereza, o całkowitej szerokości około 200 Oe, wybija się wyraźnie na tle pozostałej zależności i rozrzutu punktów pomiarowych. Szerokość ta bardzo dobrze odpowiada szerokości magnetycznej pętli histerezy w punkcie przełączania ($m \cong 0$), która zgodnie z rys. 59(a) wynosi dla tej konfiguracji około 300 Oe. Jest to więc wynik oczekiwany, gdyż w słabych polach magnetycznych efekt magnetoelektryczny powinien być proporcjonalny do namagnesowania. Zależność ta została powtórzona dla mniejszego napięcia bramkującego, $V_g = 1$ V.

W następnym kroku próbkę schłodzono do 2 K, gdzie oczekiwano obserwacji znacznie wyraźniejszej zależności od pola H , na przykład wydutnie poszerzonej histerezy magnetycznej. Wynik, przedstawiony na rys. 63 całkowicie zaprzecza tym oczekiwaniom. Przedstawiona tam zależność odbiega dalece od znanej zależności namagnesowania tej warstwy z niskich temperatur, przedstawionej na rys. 59b. Różnica w wartościach temperatury pomiędzy tymi dwoma pomiarami (2 i 5 K) nie odgrywa tu żadnej roli. Pomiary otrzymane dla innych próbek zawierających warstwy Ga δ FeN pokazały ze różnice pomiędzy wynikami magnetycznymi z 2 i 5 K są całkowicie nieistotne. Co więcej wynik otrzymany w $T = 2$ K różni się również znacząco od tak samo wykonanych pomiarów w 300 K (rys. 62). Tym razem w pomiarze modulacyjnym nie otrzymano w zasadzie żadnej, dobrze zarysowanej pętli histerezy. Wyniki przypominają raczej zależność paramagnetyczną, co może być zrozumiane ze względu na obecność podstawieniowych jonów Fe³⁺ w matrycy Ga δ FeN, tym niemniej bardzo dziwi całkowity brak histerezy magnetycznej. Wyniku tego nie zmieniło nawet podniesienie napięcia V_g w 2 K do 10 V. Nie zaobserwowano histerezy magnetycznej. Bezpośrednie porównanie wyników z 300 i 2 K przedstawia rysunek 64.



Rysunek 63: Gęstość momentu magnetycznego na jednostkę powierzchni w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w obecności pola elektrycznego. Pomiar w temperaturze 2 K. Pojedynczy przebieg w dwóch kierunkach pola magnetycznego. Kolorem czarnym oznaczony został przebieg zmiany pola magnetycznego (+), natomiast czerwonym – (-).

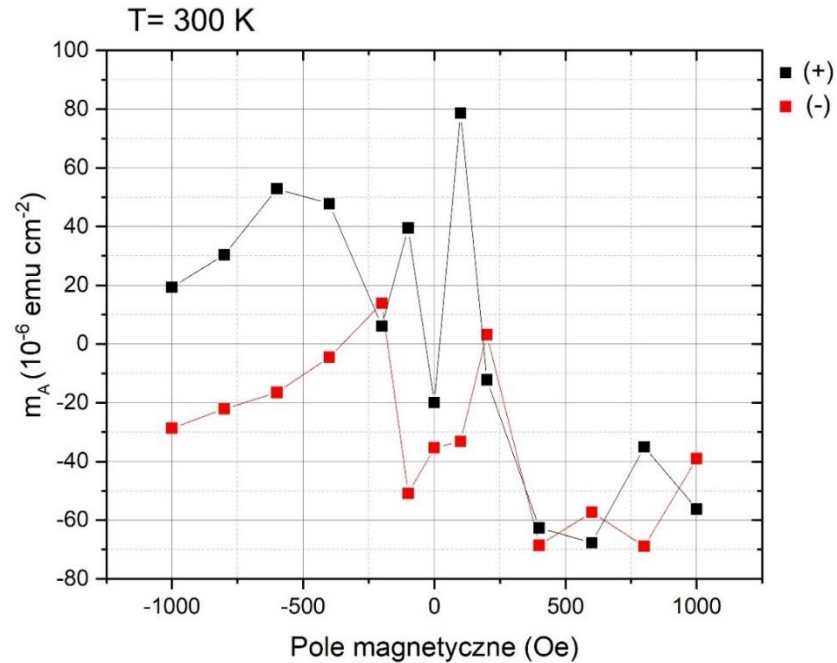


Rysunek 64: (a) Bezpośrednie porównanie zależności gęstości momentu magnetycznego na jednostkę powierzchni od zewnętrznego pola magnetycznego w obecności pola elektrycznego wyznaczonych w 300 K (kolor czerwony) i w 2 K (kolor czarny). Dla zwiększenia czytelności pokazano tylko przebiegi w kierunku od dodatnich do ujemnych wartości pola magnetycznego (+). Pomiar w temperaturze 2 K wykonany został z napięciem modulującym równym 10 V. (b) Powiększenie zakresu małych pól.

Z drugiej strony wyniki pomiarów zebrane na Rys. 62-64 są obarczone dość dużym rozrzutem, pojawiają się punkty znacząco odbiegające od ogólnego trendu w danym zakresie pól magnetycznych. Autorka rozprawy, ani pozostali członkowie zespołu pomiarowego, nie potrafili wskazać przyczyny tak istotnych skoków sygnału jakie rejestrowano w trakcie tego i innych wykonanych pomiarów. Niewątpliwie pomiary wykonywano blisko granicy czułości tej metody, co skutkowało dużą wrażliwością na pojawiające się zakłócenia zewnętrzne. Jako ciekawostkę warto przytoczyć tu fakt, że jednym ze źródeł takich zakłóceń okazał się po jakimś czasie

„migający” starter od świetlówki na korytarzu obok pokoju pomiarowego. Wymiana większości starterów w okolicy laboratorium ograniczyła częstość pojawiania się sygnałów zakłócających, co pozwoliło skrócić czas akwizycji jednego punktu pomiarowego o połowę, co oczywiście przyspieszyło tok prac badawczych. Źródłem pozostałych zakłóceń mogły być np. sterowniki tyrystorowe od innych urządzeń technologicznych znajdujących się w sąsiednich pomieszczeniach, w tym i na sąsiednich poziomach Instytutu. Tym niemniej zanik efektu histerezy w drugim pomiarze nie wynikał z uciążliwości otoczenia, dalsze prace skupiły się więc na próbach wyjaśnienia tak istotnej zmiany odpowiedzi magnetycznej układu.

W pierwszym rzędzie naturalnym był więc powrót do temperatury $T = 300$ K i powtórzenie pomiaru w warunkach w jakich otrzymano wynik przedstawiony na rys. 62. Niestety, pomimo wielu usilnych prób i testów poprawności działania układu nie udało się odtworzyć tego wyniku. Wynik jednej z wielu takich prób jest przedstawiony na rys. 65. Tu próbka została wstępnie namagnesowana w polu 40 kOe, jednak nie tylko, że nie skutkowało to obserwowanym wcześniej wynikiem, to, jak widać w porównaniu z danymi na rys. 62, amplituda mierzonej odpowiedzi spadła o czynnik 3-5. Od tego momentu główny wysiłek badawczy skupiony został na testach układu pomiarowego celem zrozumienia przyczyn tak deprimującej niepowtarzalności. Podjęto szereg działań w celu zrozumienia dlaczego otrzymywane wyniki są tak niepowtarzalne i dlaczego stały się nieadekwatne do znanego z niezależnych pomiarów obrazu magnetycznego badanego zespołu nanokryształów.



Rysunek 65: Wynik pomiaru gęstość momentu magnetycznego na jednostkę powierzchni w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w obecności pola elektrycznego. Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej przy napięciu modulującym o amplitudzie 5 V. Rysunek obrazuje przebieg w dwóch kierunkach pola po uprzednim namagnesowaniu próbki do 40 kOe. Był to 66 pomiar testowy wykonany na tej próbce. Oznaczenie wyników jak na rys. 63.

W szczególności zmieniano amplitudę napięcia modulującego V_g (w zakresie od 1 do 10 V), jego częstotliwość pomiędzy 3 a 17 Hz, wymieniono Lock-in SR830 na jego ulepszoną wersję SR 860 (o większej skuteczności detekcji zaszumionych sygnałów), oraz powtarzano pomiary w różnych temperaturach i zakresach pól magnetycznych. Oczywiście wielokrotnie sprawdzono pojemność próbki by stwierdzić czy badana struktura zachowuje swoje wyjściowe właściwości kondensatora płaskiego, czyli zdolność do oddziaływania na strukturę GaN. Celem przetestowania całego toru elektrycznego zamiast próbki umieszczono w magnetometrze kondensator fabryczny o podobnej pojemności. Tu niezależnie od wartości pola magnetycznego i temperatury analogicznie wykonane pomiary dały wynik zerowy, z dokładnością do szumu. Jednakże ani razu podczas kolejnych pomiarów próbki nie otrzymano wyników odpowiadających znanym zależnościom $m(H)$ czy odtwarzających początkowy wynik zaprezentowany na rysunku 62.

Niestety, po mniej więcej 6 miesiącach pracy i przejściu kilkunastu cykli termicznych $300K \rightarrow 2K \rightarrow 300K$ struktura kondensatorowa zaczęła „cieknąć”

i ostatecznie zwarła się nieodwracalnie. Następujące po sobie długotrwałe awarie urządzeń do trawienia jonowego RIE i układu mikroskopowego do elektronolitografii nie pozwoliły na przygotowanie analogicznej struktury kondensatorowej w odpowiedniej perspektywie czasowej. Tak więc biorąc pod uwagę wyniki pomiarów testowych układu pomiarowego należy stwierdzić, że wyniki przedstawione na rysunkach 63-65 oddają pewne konkretne właściwości intensywnie badanej struktury, jednakże deprymujący brak powtarzalności wyników, jak i niezrozumiałe niestabilności rejestrowanych sygnałów nie pozwoliły na powiązanie otrzymanych przez mnie wyników z konkretnymi cechami fizycznymi badanego układu nanokryształów. Nie udało się więc doszukać metodą bezpośredniej detekcji magnetycznej poszukiwanej funkcjonalności, czyli wykazania że istnieje możliwość wpływania zewnętrznym polem elektrycznym na anizotropię magnetyczną heksagonalnych nanokryształów ϵ -Fe₃N i/lub kubicznych nanokryształów γ' -Ga_yFe_{4-y}N wbudowanych w matrycę GaN.

Przystąpiono więc do prób elektrycznej detekcji poszukiwanej tu funkcjonalności.

5.2.2. Pomiary elektryczne

W związku z brakiem możliwości wykonania nowej próbki do badań magnetycznych postanowiono przygotować próbkę, w której detekcja zmian anizotropii nanokryształów mogłaby się odbywać na drodze pomiarów elektrycznych. Wyznacznikiem tych zmian miały być zmiany oporu elektrycznego przewodzącej warstwy Al_xGa_{1-x}N:Si znajdującej się w odległości około 20 nm od warstwy Ga δ FeN. Była więc ona wystawiona na działanie rozproszonych pól magnetycznych pochodzących od nanokryształów. Podobne jak w poprzedniej metodzie zmiany miały być indukowane poprzez zmiany napięcia bramki elektrycznej naprężającej warstwę Ga δ FeN. W szczególności, oczekiwano obserwacji histerez magnetycznych o parametrach korespondujących do magnetycznego obrazu tej próbki, znanych z pomiarów przedstawionych na rys. 59. Zaobserwowanie takich efektów świadczyłoby o istnieniu sprzężenia pomiędzy układem magnetycznym (nanokryształy obecne w warstwie Ga δ FeN) i układem elektrycznym przewodzącego AlGa_xN:Si. Głównym

celem tego pomiaru była obserwacja zmian przewodnictwa wyraźnie skorelowanych z historią zmian napięcia bramki, i które również wiązały by się z właściwościami magnetycznymi nanokryształów, w szczególności ze zmianą anizotropii nanokryształów ϵ -Fe₃N. Obserwacja histerezy w funkcji napięcia bramki stanowiłaby silną przesłankę świadczącą o możliwości sterowania anizotropią magnetyczną niektórych nanokrystalicznych wytrąceń powstających w warstwach GaδFeN wykorzystując do tego zewnętrzne pole elektryczne.

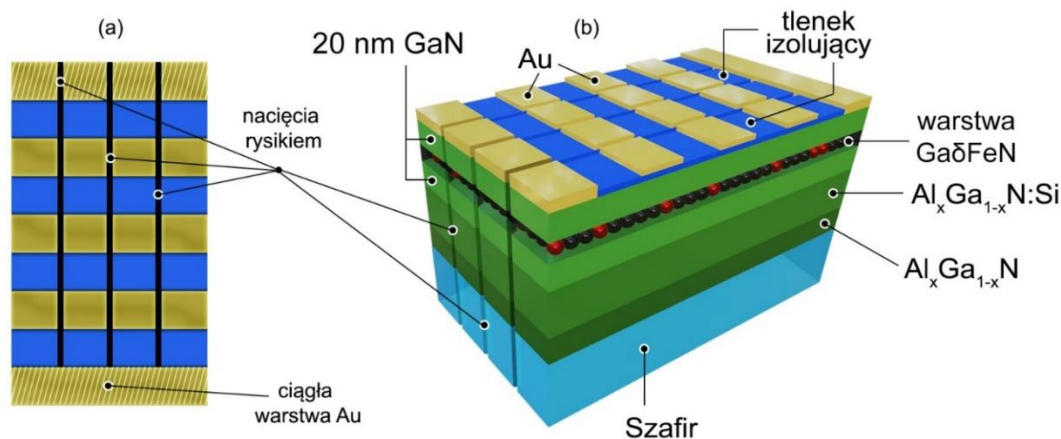
Próbka przygotowana do tych pomiarów w ogólnym założeniu przypominała strukturę tranzystora polowego, z tym że pole elektryczne nie miało służyć do zubożania kanału przewodzenia, a do zmiany anizotropii magnetycznej nanokryształów. Jednakże z powodu dotkliwego przedłużania się awarii niektórych urządzeń technologicznych, głównie urządzenia RIE, ale też i mikroskopu elektronowego, w którym wykonywane były zadania litograficzne, próbkę przygotowano posługując się rozwiązaniami zastępczymi.

I tak, aby wytworzyć odpowiednie kanały przewodzące prąd elektryczny próbka o wymiarach 5×4 mm została nacięta rysikiem diamentowym wzdłuż dłuższych boków, by utworzyć cztery przewodzące pasy o wymiarach około 5×1 mm, jak to pokazuje rys. 66a. Głębokość rowka sięgała podłoża szafirowego co gwarantowało odseparowanie elektryczne każdego paska. W efekcie każdy taki pasek stanowił niezależny kanał przewodzący. Następnie, po oczyszczeniu, na centralną część próbki naniesiono warstwę fotorezystu zostawiając wolne, odkryte paski o szerokości około 0.7 mm na obu końcach próbki. Na tak przygotowaną próbkę w kolejnym kroku napyłono warstwę tytanu o grubości 10 nm oraz warstwę złota o grubości 100 nm i metodą lift-off usunięto warstwę metalu ze środkowej części próbki. Pozostałe na krawędziach 0.7 mm paski Au (zakreskowane, złote części próbki oznaczone na rysunku 66a) utworzyły kontakty elektryczne do przygotowanych wcześniej pasków. Na jednym z końców próbki (dolnym na rys. 66a) pozostawiono ciągłą warstwę złota a na drugim zdrapano rysikiem diamentowy złoto osadzone we wcześniej przygotowanych kanałach separujących. W ten sposób otrzymano 4 niezależne próbki paskowe połączone na jednym z końców prostokątnej próbki bazowej. Pomiary testowe wykonane na tak przygotowanych kontaktach metalicznych wykazały zachowanie omowe z rezystancjami równymi

około 230 Ω . Następnie całą próbkę wygrzano w temperaturze 750 °C przez 1 minutę. Kontakty zachowały charakter omowy, ale zmierzona rezystancja wzrosła do 490 Ω .

Po tych wstępnych testach, na omówione powyżej metaliczne kontakty położono maskę z fotorezystu i tak przygotowaną próbkę pokryto w urządzeniu ALD izolującym tlenkiem HfO_2 o grubości 100 nm. Izolacyjny charakter tlenku został potwierdzony pomiarami na próbce-swiadku, na którą nałożono warstwę tlenku w tym samym procesie, oraz późniejszymi testami pojemnościowymi końcowej struktury. Metodą lift-off odkryto dostęp do kontaktów elektrycznych na obu końcach próbki.

W celu przygotowania górnych bramek elektrycznych, na izolującą warstwę tlenku nałożono maskę w postaci czterech cienkich pasków fotorezystu biegnących w poprzek próbki (obszary niebieskie na rys 66a), a nacięte wcześniej rowki separujące zasłonięto maską cieniującą wykonaną z krótkich i prostych odcinków drutu miedzianego o grubości 0.5 mm. Na tak przygotowana strukturę napylono ostateczną warstwę Au/Ti. Kolejny proces lift-off odsłonił 12 niezależnych pól metalicznych mających stanowić górne okładki 12 kondensatorów płaskich, po trzy na każdy pasek. Rysunek 66(b) ilustruje ostateczną postać próbki. Należy zauważyć, że w zasadzie wystarczyło by jedno pole metaliczne na każdy pasek, ale spodziewano się że złożoność procesu przygotowawczego może skutkować szeregiem uszkodzeń izolującej warstwy tlenkowej i zwarc elektrycznych. Tak też się stało. Część kondensatorów rzeczywiście uległa zwarcu i po testach do dalszych prac skontaktowano jedynie właściwie działające struktury bramkowe (kondensatory). Należy zauważyć, że uszkodzenie (przebiecie elektryczne do dolnej warstwy AlGaIn:Si) nawet dwóch z trzech istniejących bramek na jednym pasku nie powinno mieć negatywnego wpływu na możliwość detekcji poszukiwanego efektu. Pomiar w założeniu miał być dwusondowy (połączenia prądowe i napięciowe były pomiędzy jednym ze skrajnych kontaktów górnych i kontaktem dolnym). Zwarte pole bramkowe nie było podłączane i ponieważ każde z pól było odizolowane od pozostałych, nie modyfikowało ono przepływu prądu przez pasek, na którym się znajdowało. W efekcie działały tylko dwie z czterech przygotowanych próbek (pasków). Podłączenia elektryczne wykonano podobnie jak uprzednio z 15 μm drutu Au, który podłączono do odpowiednich kontaktów wykorzystując przewodzącą żywicę epoksydową z wypełniaczem z proszku srebrnego.

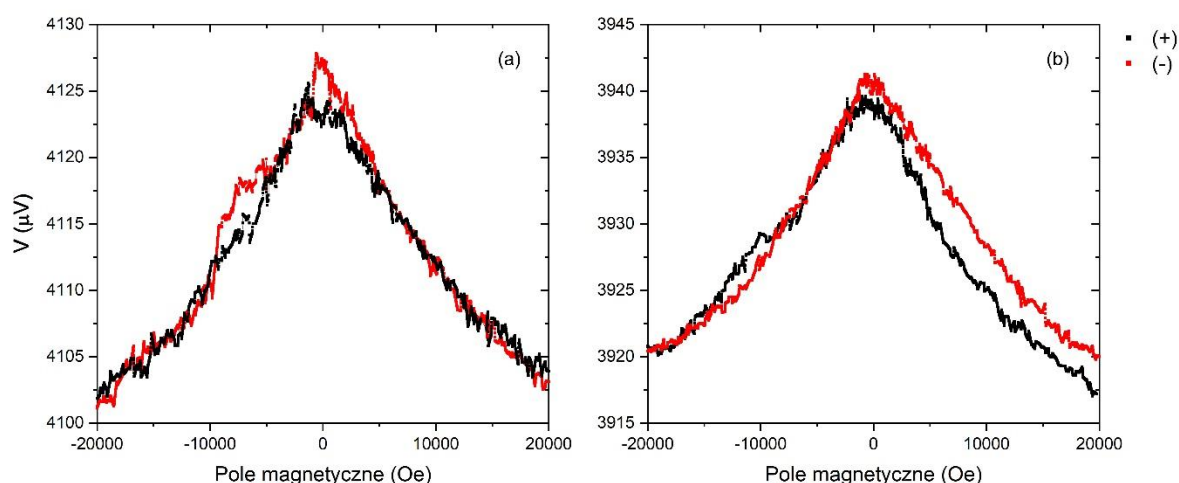


Rysunek 66: Architektura próbki, widok z góry (a) oraz perspektywiczny widok z boku (b). Izolujący tlenek HfO_2 (oznaczony na niebiesko) pokrywa prawie całą powierzchnię próbki. Żółte zakreskowane fragmenty na końcach próbki to kontakty nie leżące na tlenku.

Pomiary wykonywano w dwóch podstawowych modach: (1) przy ustalonym napięciu bramki wykonywano pomiary w funkcji pola magnetycznego; (2) w stałym polu magnetycznym i temperaturze zmieniano napięcie bramki. W pierwszym przypadku przebieg zmiany pola magnetycznego odpowiadał pętli $+20\,000\text{ Oe} \rightarrow -20\,000\text{ Oe} \rightarrow +20\,000\text{ Oe}$. A w drugim, przy ustalonych wartościach H i T , przemiatano napięcie bramki w granicach $\pm 10\text{ V}$ (napięcia stałego). Analogicznie jak w poprzednim podrozdziale, pomiary w których zmiana pola magnetycznego lub napięcia na bramce przebiegała od dodatnich do ujemnych wartości oznaczono jako (+), natomiast pomiarom w przeciwnym kierunku odpowiada oznaczenie (-). Pomiary elektryczne wykonywane były w magnetometrze SQUID z próbką umieszczoną w komorze pomiarowej na takim samym uchwycie jak do pomiarów magnetycznych. W czasie prowadzenia pomiarów elektrycznych układ detekcji magnetycznej pozostawał nieaktywny. Układ magnetometru SQUID wykorzystano ze względu na wysokiej jakości układ kriogeniczny magnetometru, który pozwala na swobodne operowanie w szerokim zakresie temperatur oraz na stabilizację temperatury na bardzo wysokim poziomie. Stabilizacja ta była jednym z kluczowych elementów tych pomiarów, gdyż spodziewano się niewielkich zmian oporu po wpływie zmian V_g . Pomiary przeprowadzono w trzech temperaturach: 300 K, 100 K i 10 K przepuszczając przez próbkę prąd zmienny o natężeniu $1\text{ }\mu\text{A}$. Pomiar napięcia odbywał się techniką Lock-in wykorzystując nanowoltomierz SR 830. Wszystkie te pomiary wykonano w

dwóch orientacjach płaszczyzny próbki: równoległe i prostopadłe względem zewnętrznego pola magnetycznego.

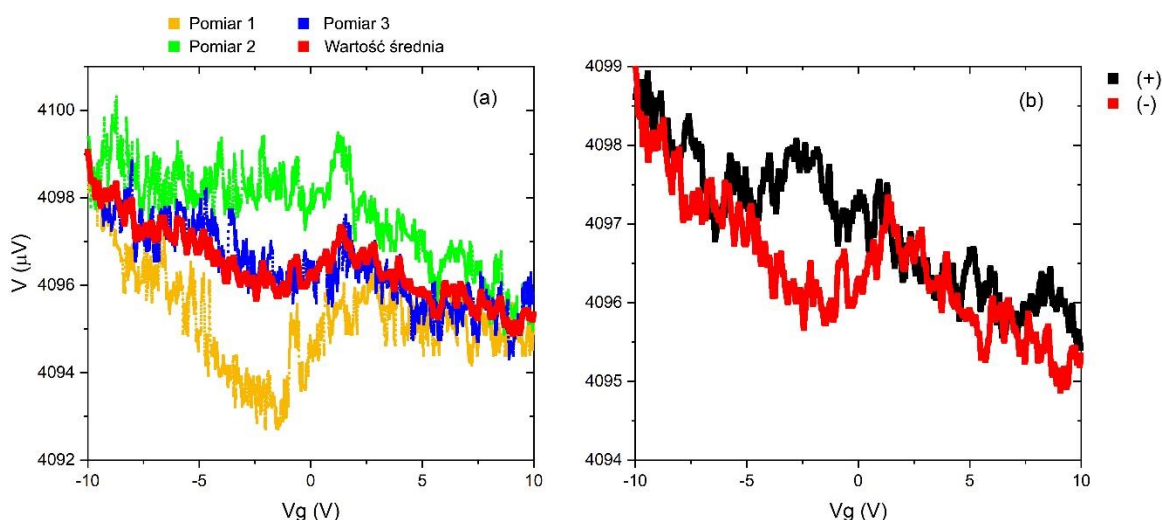
Rysunek 67 przedstawia przykładowe (typowe) zależności zmian mierzonego napięcia pod wpływem zmian pola magnetycznego. Zmiany te są rzeczywiście niewielkie. Wynik taki jest charakterystyczny dla stosunkowo silnie domieszkowanych warstw półprzewodnikowych o metalicznym charakterze przewodnictwa elektrycznego. Pomiaru te wykonano w $T = 10$ K i dla napięcia bramki $V_g = +10$ V. Charakter obserwowanych tu zmian odpowiada zmianom magnetoprzewodnictwa z rysunku 40 i nie był bliżej analizowany. Należy nadmienić, że napięcia mierzone w dwusondowej konfiguracji pomiarowej zawierają istotny przyczynek wnoszony przez same kontakty i zjawiska w nich zachodzące oraz połączenia elektryczne w układzie pomiarowym. Najprawdopodobniej, to były główne przyczyny obserwowania różnych wartości napięcia w polu $H = 0$ dla obu konfiguracji pomiarowych. Do zmiany konfiguracji próbka była fizycznie przemontowywana, co niewątpliwie zmieniał lokalną konfigurację połączeń. Poza tym pomiary w obu konfiguracjach wykonywano w dużych odstępach czasowych. Nie można więc wykluczyć powstawania trwałych zmian w strukturach kontaktów pod wpływem wielokrotnych zmian temperatury próbki pomiędzy tymi dwoma pomiarami.



Rysunek 67: Wartość napięcia w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego. Pomiar (a) odpowiada konfiguracji równoległej, pomiar (b) odpowiada konfiguracji prostopadłej. Pomiar został przeprowadzony w temperaturze 10 K przy napięciu bramki $V_g = 10$ V. Wartość natężenia prądu pomiarowego wynosiła $1 \mu\text{A}$. Kolorem czarnym i symbolem (+) oznaczony został przebieg zmiany pola magnetycznego od 20000 Oe do -20000 Oe, natomiast czerwonym i znakiem (-) pomiar od -20000 Oe do 20000 Oe. Należy zwrócić uwagę, że wartości $R(H=0)$ w obu tych pomiarach różnią się, choć należało oczekiwać tych samych wartości.

Rysunek 67 pokazuje też, że mierzone napięcia były obarczone istotnym szumem pomiarowym. O ile bezwzględna wartość napięcia szumów była stosunkowo niewielka, to stawała się ona istotna w porównaniu do wielkości obserwowanych zmian. Na rysunku tym widać też często rejestrowane niewielkie skoki sygnału, czasami wracające na poprzednią zależność, częściej nie. Sytuacja była jeszcze gorsza w przypadku pomiarów w funkcji napięcia bramki, przedstawionych na rys. 68a. Tu zmiany są naprawdę niewielkie. Wykonane dokładnie w ten sam sposób pomiary zaznaczone kolorami zielonym, niebieskim i pomarańczowym są w zasadzie zdominowane przez szum pomiarowy i niestabilności napięcia.

Aby zredukować wielkość szumu i zminimalizować wpływ losowych niestabilności wszystkie pętle pomiarowe (w funkcji H i V_g) wykonywane były kilkakrotnie (stad wyniki trzech pomiarów na rys. 68a), a następnie wyniki uzyskane dla tych samych kierunków przemiatania pola H lub napięcia bramki były uśredniane między sobą. Wynik takiego uśredniania dla tych trzech zależności cząstkowych z rys. 68a przedstawiona jest kolorem czerwonym na tym samym rysunku. Rysunek 68b przedstawia uśrednione wartości zmian napięcia mierzonego na próbce w funkcji napięcia bramki elektrycznej z podziałem na przebiegi otrzymane dla dwóch kierunków przemiatania. Wynik ten ilustruje fakt, że zaobserwowane różnice w obu przebiegach nałożone są na znacznie wyraźniejsze zmiany mierzonego napięcia wywołane efektem polowym w warstwie AlGaIn:Si.

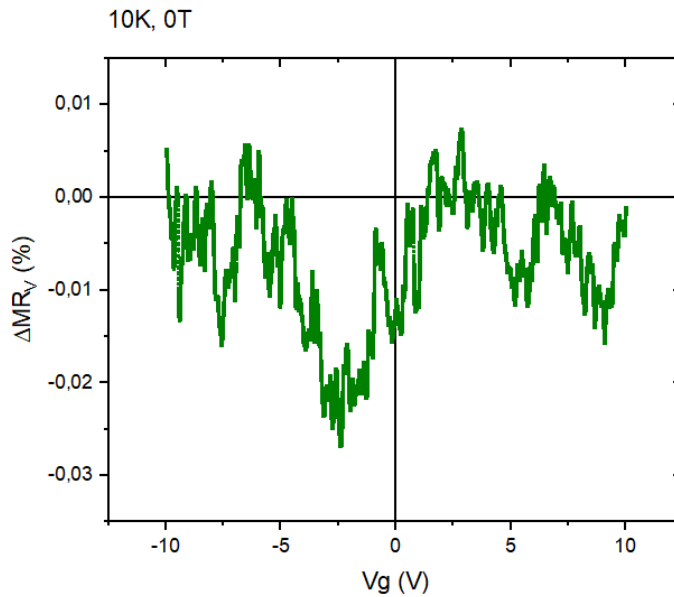


Rysunek 68: Wartość mierzonego napięcia na próbce w czasie dwusondowego pomiaru w funkcji napięcia przykładanego na bramkę V_g . W każdym z tych pomiarów V_g zmieniane było od - 10 V do + 10 V. (a) trzy kolejne pomiary oznaczone zostały odpowiednio kolorami: pomarańczowym, zielonym i niebieskim. Średnia z tych pomiarów została oznaczona kolorem czerwonym. (b) Uśrednione wartości zmian napięcia mierzonego na próbce w funkcji V_g . Kolorem czarnym oznaczony został przebieg zmiany napięcia bramki (+), natomiast czerwonym – (-).

Celem uwypuklenia samych zmian wywołanych przez historię zmian pola magnetycznego lub napięcia bramki, czyli aby wyeliminować z obrazu pomiarów ogólny kształt zależności $V(H)$ (magnetoopór warstwy i kontaktów) lub $V(V_g)$ (efekt polowy) w dalszej części prezentowane będą względne zmiany oporu ΔMR , wyrażone w procentach, zdefiniowane jako:

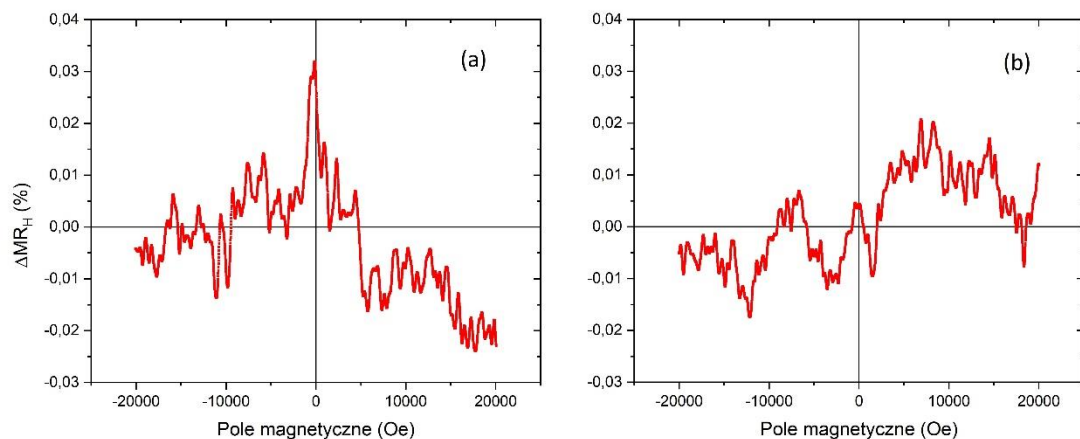
$$\Delta MR_H = \frac{R(H_{(-)}) - R(H_{(+)})}{R(H_{(-)}) + R(H_{(+)})} \times 100 \quad \text{i} \quad \Delta MR_V = \frac{R(Vg_{(-)}) - R(Vg_{(+)})}{R(Vg_{(-)}) + R(Vg_{(+)})} \times 100 \quad (5.3)$$

gdzie R jest wartością oporu otrzymanego z każdego pomiaru po wykonaniu procedury uśredniającej. Indeksy H i V przy ΔMR odnoszą się odpowiednio do pomiarów w funkcji pola H i napięcia bramki Vg . Procedura ta transformuje dane z rys. 68b do postaci przedstawionej na rys. 69, na którym uwidocznione są już jedynie same różnice w oporze warstwy wywołane historią pomiaru, eliminując nieistotne tu tło pomiarowe.



Rysunek 69: Wyznaczone według wzoru 5.3 względne zmiany oporu warstwy $AlGaIn:Si$ umieszczonej pod warstwą $Ga\delta FeN$ w funkcji napięcia bramki Vg . Pomiar wykonany w polu $H = 0$ i temperaturze $T = 10$ K.

Podobnie przekształcone dane z rys. 67 a i b przybierają postać przedstawioną na rys. 70.



Rysunek 70: Wyznaczone według wzoru 5.3 względne zmiany oporu w funkcji pola magnetycznego. Pomiar wykonany z napięciem na bramce $V_g = 10$ V i temperaturze $T = 10$ K, w konfiguracji równoległej (a) i prostopadłej (b)

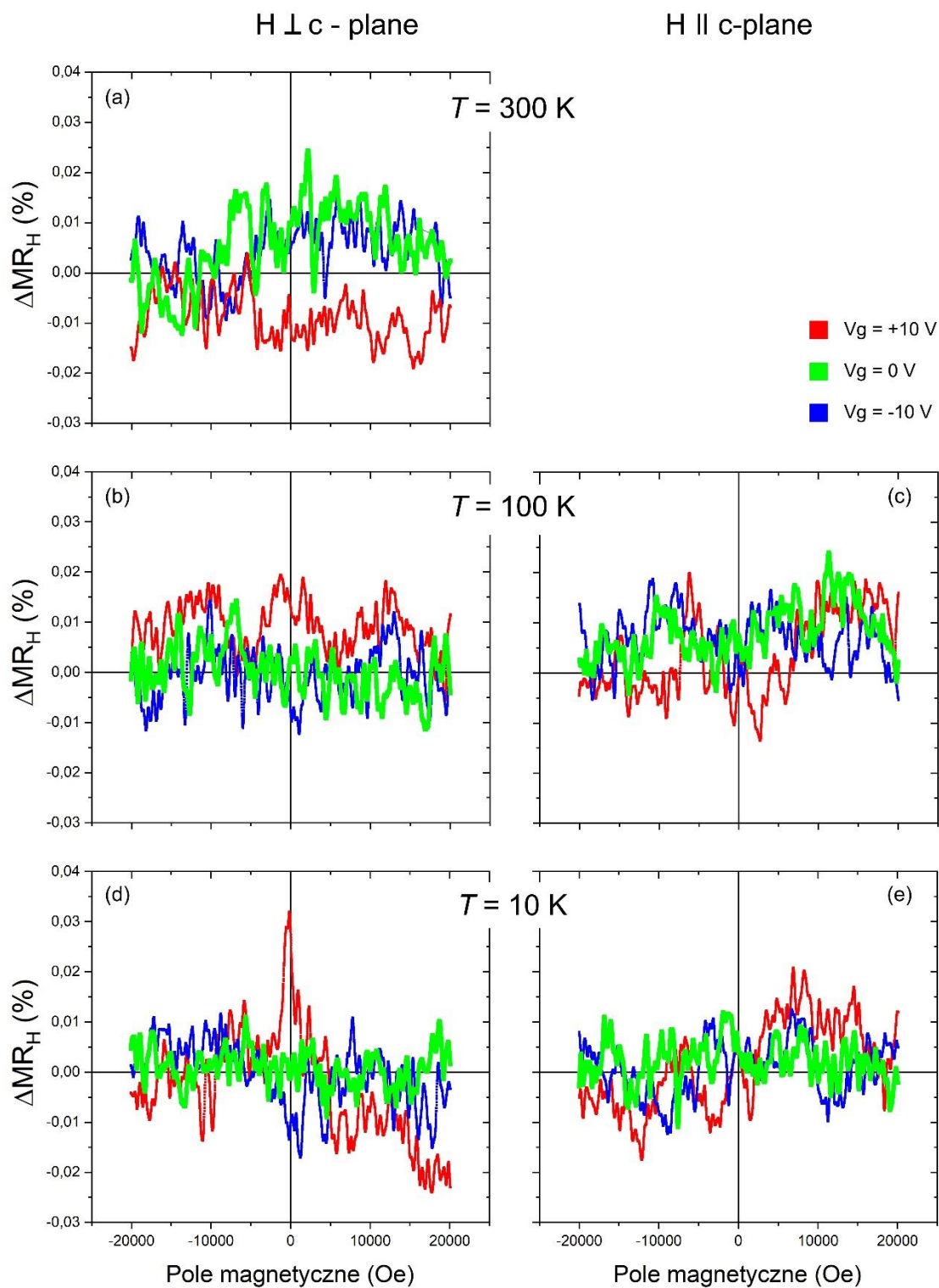
Oba wyniki z rys. 69 i 70 pokazują, że względne zmiany magnetooporu wywołane historią pomiaru rejestrowane w trakcie pomiarów transportowych są bardzo małe. Są to zaledwie setne części procenta przy niewiele mniejszych poziomach szumu szybkozmiennego i wolnozmiennego (losowo pojawiających się niestabilności), i to pomimo uśredniania bezpośrednio zmierzonych przebiegów. Z drugiej strony, wydaje się że skutecznie wyeliminowano tło pomiarowe, tak więc tak przygotowane wyniki mogą stanowić wiarygodną podstawę do oceny obserwowalności poszukiwanych efektów.

Pomiary w funkcji pola magnetycznego przeprowadzono w trzech temperaturach: 10 K, 100 K oraz 300 K. Każdy taki pomiar wykonywano dla trzech napięć bramki elektrycznej: $V_g = 0$ V, -10 V i +10 V i dla obu konfiguracji pola magnetycznego: z polem H ustawionym prostopadle lub równolegle do płaszczyzny próbek. Rysunek 71 grupuje uzyskane zależności ΔMR_H . Z powodu pewnych kłopotów z układem pomiarowym w trakcie pomiarów w $T = 300$ K w konfiguracji równoległej, pomiary te okazały się całkowicie nieudane i nie są tu przedstawione.

Zgodnie założoną filozofią tych pomiarów, już same pomiary wykonane dla $V_g = 0$ V powinny dać odpowiedź czy przy uzyskanym doświadczalnym poziomie czułości na zmiany pola H możliwa jest obserwacja efektów oddziaływania rozproszonego pola od nanokryształów na przewodnictwo (opór) znajdującej się blisko nich warstwy przewodzącej. Wydaje się, że, niestety, odpowiedź jest negatywna. Większość

wartości $\Delta MR_H(V_g = 0 \text{ V})$ nie przekracza granicy szumu pomiarowego a jakiegokolwiek zmiany mają raczej charakter chaotyczny, w niczym nie oddając charakteru pętli histerezy namagnesowania obserwowanego w pomiarach magnetycznych. I to dla obu konfiguracji pomiarowych. W tym też kontekście należy patrzeć na dość wyraźnie zarysowane zależności $\Delta MR_H(V_g \neq 0 \text{ V})$ w okolicy $H = 0$, które otrzymano w konfiguracji równoległej, panel (d) z rys. 71. Widoczne tam przebiegi dla $V_g = 10 \text{ V}$ i -10 V wykazują wartości przeciwne do siebie w obszarze najsłabszych pól magnetycznych (są w pewnym sensie symetryczne względem siebie). Taki wynik wygląda bardzo interesująco. Należy jednak zauważyć, że analogiczne zależności wyznaczone w konfiguracji prostopadłej, panel (e), nie wykazują żadnych zmian wykraczających poza poziom niepewności pomiarowej. Zauważamy dalej, że przebiegi $\Delta MR_H(V_g = 0 \text{ V})$, zielone zależności na obu tych panelach, są przykładowo płaskie (z dokładnością do szumu).

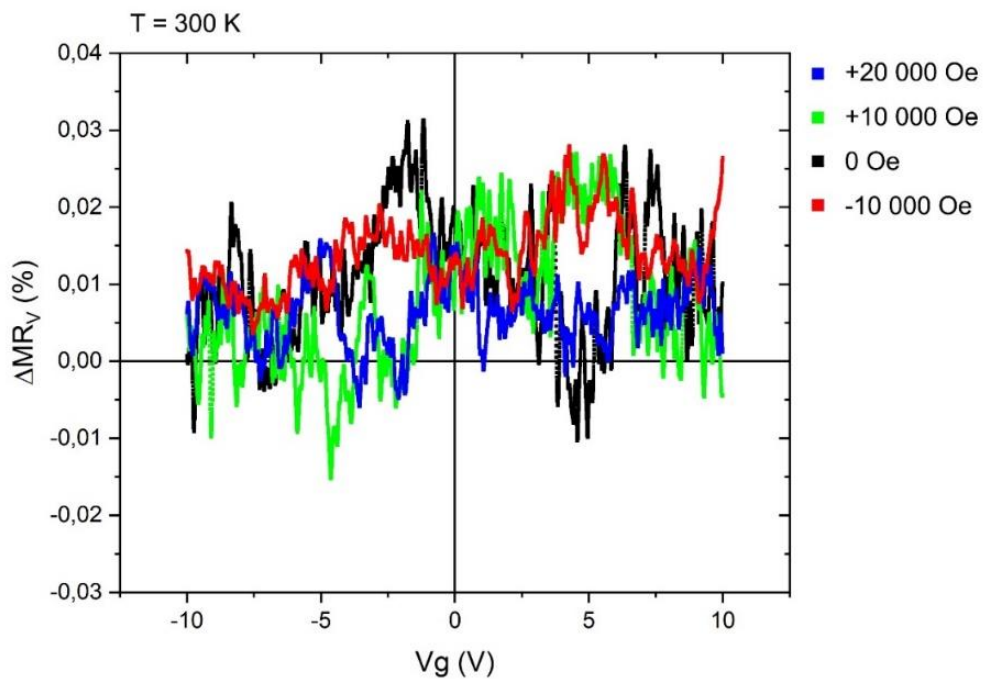
Należy więc podsumować tę część pomiarową, że w opisanym tu podejściu nie udało się doświadczalnie wykazać wpływu obecności nanokryształów ferromagnetycznych na przewodnictwo warstwy przewodzącej elektrycznie znajdującej się w ich bezpośredniej bliskości. Pomiary te nie negują istnienia efektów bliskości w tej strukturze, muszą być one jednak słabsze niż 1 na 10000, i do ich detekcji trzeba na pewno co najmniej o rząd obniżyć poziom szumów a zwłaszcza wyeliminować duże niestabilności losowe mierzonego napięcia. Wydaje się, że najlepszą drogą do realizacji tego celu powinno być wykonanie całkowicie nowej struktury umożliwiającej właściwy pomiar 4-sondowy, a więc eliminujący zjawiska elektryczne zachodzące w kontaktach elektrycznych do materiału.



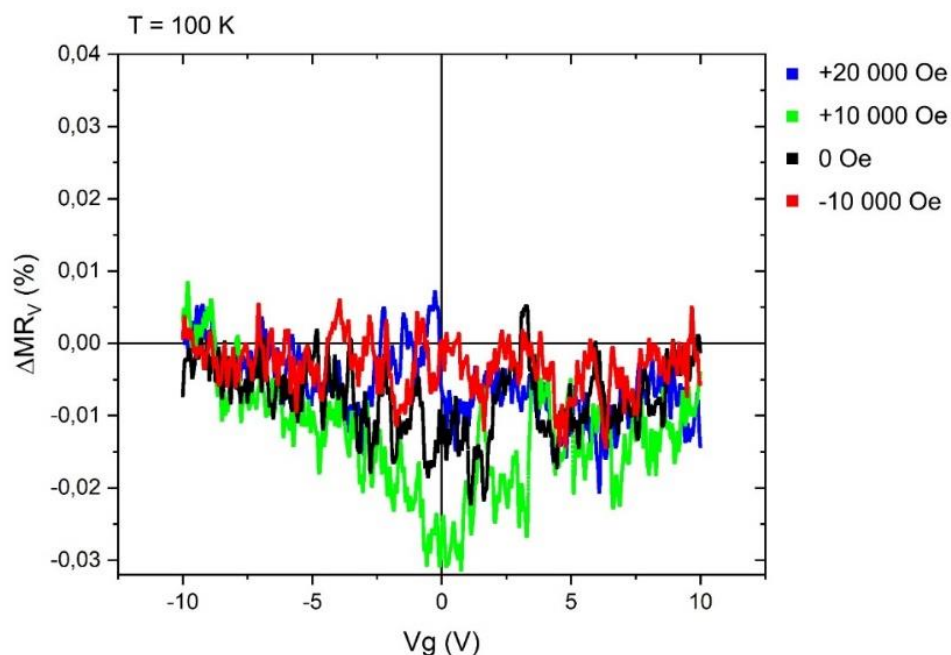
Rysunek 71: Zależność zmiany magnetooporu ΔMR_H w funkcji pola magnetycznego. Pomiar przeprowadzony był w temperaturze $T = 300$ K (panel a), $T = 100$ K (panel b, c) i $T = 10$ K (panel d, e). W każdej z temperatur wykonano pomiary dla trzech wartości napięcia przykładanego na bramkę: $V_g = +10$ V (czerwony), $V_g = 0$ V (zielony), $V_g = -10$ V (niebieski). Zależność przedstawiona dla dwóch konfiguracji: równoległej (panel a, b, d) oraz prostopadłej (c, e).

Zależność względnej zmiany magnetooporu ΔMR_H wyznaczonej za pomocą wzoru (5.3) w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego w temperaturze $T = 300$ K została przedstawiona na rysunku 72. Zależność ta została zmierzona dla trzech różnych wartości napięcia przykładanego na bramkę.

Pomimo tego negatywnego wyniku postanowiono kontynuować pomiary, tym razem w funkcji napięcia bramki. Zmierzone zależności przekształcano według wzoru 5.3 by otrzymać względne zmiany oporu ΔMR_V , tj. by pozbyć się tła wnoszonego przez efekt polowy. Przykłady pokazane na rys. 72 i 73 pokazują, że rzeczywiście i w tym modzie pomiarowym nie zaobserwowano zmian wybijających ponad typowy poziom szumów w tych pomiarach.

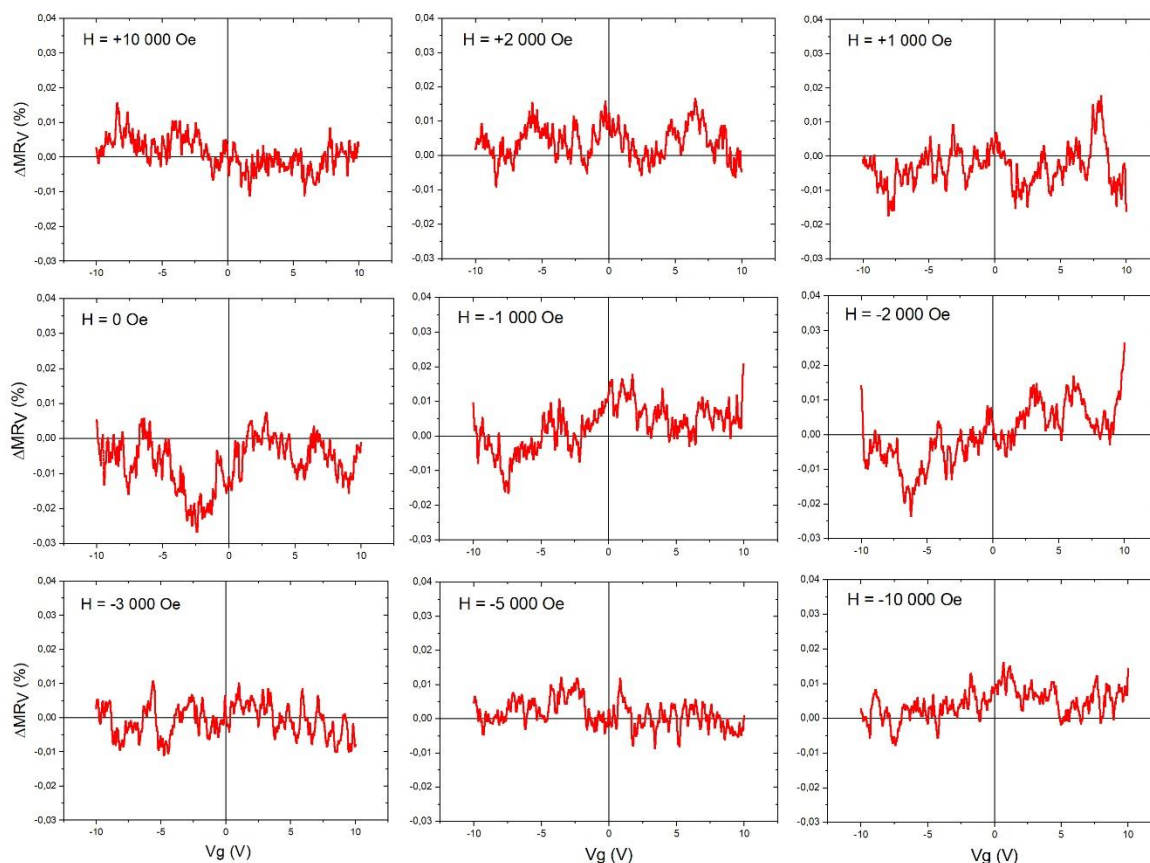


Rysunek 72: Zależność względnej zmiany magnetooporu ΔMR_V w funkcji napięcia przykładanego na bramkę w temperaturze 300 K. Pomiar wykonany w konfiguracji równoległej. Kolorami oznaczone wartości zewnętrznego pola magnetycznego.



Rysunek 73: Zależność względnej zmiany magnetooporu ΔMR_V w funkcji napięcia przykładanego na bramkę w temperaturze 100 K. Pomiar wykonany w konfiguracji równoległej. Kolorami oznaczone wartości zewnętrznego pola magnetycznego.

Tym niemniej rozszerzono zakres pomiarowy o pomiary w innych wartościach pola H , bardziej odpowiadających wartościom pól koercji obserwowanych w bezpośrednich pomiarach magnetometrycznych. Przykładowe wyniki takich pomiarów zebrane zostały na rys. 74. W każdym z pokazanych tam przypadków otrzymano podobnie wyglądające płaskie przebiegi wykazujące jedynie obecność pojawiających się losowo fluktuacji sygnału o wartościach przewyższających poziom szumu. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze wnioski z pomiarów w funkcji pola H , że przy takim poziomie niestabilności jaki wykazuje ta struktura nie da się zaobserwować subtelniejszych efektów. Podobne serie pomiarów wykonano także w 100 K i w 300 K. Wszystkie pomiary powtórzono również w konfiguracji prostopadłej. Na żadnym z wykresów końcowych nie zaobserwowano jednak niczego istotnego. Wszystkie otrzymane wyniki ΔMR_V okazały się być jakościowo tożsame z wynikami zaprezentowanymi na rys. 74 i dlatego nie zostały włączone do tej rozprawy.



Rysunek 74: Zależność względnej zmiany oporu w funkcji napięcia bramki, ΔMRV , w temperaturze 10 K. Pomiar wykonany w konfiguracji równoległej pola H . Wartości pola H w jakich otrzymano każdy z tych wyników podane w legendzie na górze każdego panelu.

W podsumowaniu tej części doktoratu należy przyznać, że nie zaobserwowano poszukiwanego wpływu zewnętrznego pola elektrycznego, które poprzez odwrotny efekt piezoelektryczny w GaN powinno wpływać na właściwości magnetyczne nanokryształów heksagonalnego $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ i kubicznego $\gamma'\text{-Ga}_y\text{Fe}_{4-y}\text{N}$. Zastosowano dwa rodzaje detekcji: magnetyczną w magnetometrze SQUID (technika modulacyjna o zwiększonej czułości) i elektryczną. Na pewno ważne jest to, że na samym początku pomiarów magnetycznych otrzymano zależności sugerujące istnienie takiego związku. Mimo ogromu starań i nakładu pracy nie udało się ich jednak powtórzyć i rzetelność naukowa nie pozwala na potraktowanie ich jako ważnego wyniku tej rozprawy. Wykonane następnie pomiary wykorzystujące elektryczną detekcję takiego sprzężenia też nie dały wyniku pozytywnego. Pozwoliły jednak na oszacowanie wymaganej czułości pomiarowej i stabilności pomiarowej która musi być osiągnięta gdyby takie, lub podobne, poszukiwania miały być kiedyś kontynuowane.

Przedstawione w tej części wyniki sugerują, że stabilność i rozdzielczość pomiarów elektrycznych musi być na poziomie 10^{-5} w przypadku prowadzenie pomiarów dla analogicznych struktur jak badanych w tym doktoracie. Wydaje się, że pierwszą drogą prowadzącą do takiego wyniku będzie przygotowanie struktur umożliwiających pomiary czterosondowe.

6. Podsumowanie

W przedłożonej pracy dominują dwa główne wątki tematyczne związane z poszukiwaniami funkcjonalności spintronicznych w dwóch pokrewnych, ale jednak istotnie różniących się materiałach. Oba materiały są członkami rodziny tzw. półprzewodników półmagnetycznych i zostały otrzymane na bazie azotku galu.

Pierwszym jest strukturalnie i magnetycznie jednorodny (Ga,Mn)N. Związek ten w bardzo niskich temperaturach, poniżej 10 K, przy koncentracjach Mn wynoszących kilka procent, przechodzi do fazy ferromagnetycznej. Oczekuje się więc, że może on w tych warunkach spełnić rolę aktywnego elementu w urządzeniu o strukturze filtra spinowego. Dokładniej, że po wbudowaniu w strukturę GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si/GaN transmisja elektronów o zadanym kierunku spinu pomiędzy przewodzącymi okładkami GaN:Si będzie regulowana wartością rozszczepienia wymiennego pasma przewodnictwa w (Ga,Mn)N. Prace badawcze rozpoczęto od struktur otrzymanych na tradycyjnych podłożach szafirowych i w toku tych prac wykazano, że tak przygotowane struktury nie wykazują efektów tunelowych. Przewodnictwo przez takie struktury jest silnie zwierane elektrycznie przez przewodzące dyslokacje przenikające, których ilość ze względu na duże niedopasowanie sieciowe szafir – GaN może przewyższać 10^{10} cm^{-2} . Podjęto więc szereg prób neutralizacji tego problemu. Najprostszym z zastosowanych środków zapobiegawczych było zmniejszanie rozmiarów mezy zawierającej strukturę tunelową, jednakże zanim osiągnięto zadowalający postęp napotkano barierę niemożności wykonania stabilnego i omowego kontaktu do mezy o średnicach poniżej kilkudziesięciu mikrometrów. W ostatnim podejściu wykorzystującym struktury otrzymywane na szafirze spróbowano zaadoptować zaawansowaną technikę litograficzną do wykonania tzw. mostków powietrznych. Technika ta umożliwia osadzenie kontaktu elektrycznego na mezach o rozmiarach pojedynczych mikronów. Niestety, pomimo ogromnego wysiłku włożonego w prace technologiczne, otrzymywane mostki powietrzne okazały się niestabilne mechanicznie.

W ostatniej próbie zmierzania się z problem dyslokacji przenikających wykorzystano warstwy (Ga,Mn)N osadzone na specjalnie buforowanych podłożach szafirowych, które charakteryzują się zredukowaną, nawet o czynnik 100, gęstością

powierzchniową tych dyslokacji. Opracowano nową technikę otwierania okienek kontaktowych do materiału roboczego i po żmudnym dopracowaniu procesu technologicznego (warunków wzrostu izolującej elektrycznie warstwy ALD i parametrów procesu lift-off) otrzymano strukturę w której możliwe było osadzenie stabilnego kontaktu elektrycznego do powierzchni (Ga,Mn)N o rozmiarach 50 mikrometrów. Metoda ta okazała się bardzo skuteczna. W jednym z tak przygotowanych okienek kontaktowych znalazła się tak mała ilość dyslokacji, że zaobserwowano tunelowy charakter przewodnictwa utworzonego złącza (Ga,Mn)N - Ti/Au. Fakt ten pozwolił po raz pierwszy wyznaczyć wartość bariery tunelowej Schottkiego dla złącza zawierającego (Ga,Mn)N. Podano również inne ważne charakterystyki tego złącza. Niestety, ten niewątpliwy sukces technologiczny nie mógł skutkować postęпом prac nad filtrowaniem spinowym w (Ga,Mn)N, gdyż w czasie prowadzenia moich prac badawczych, z innych powodów niemożliwe było osadzenie drugiej, przewodzącej warstwy GaN:Si na warstwie (barierze) (Ga,Mn)N tak by skompletować strukturę filtra spinowego.

Drugim materiałem intensywnie badanym w ramach mojego doktoratu był GaN domieszkowany żelazem. Specyficzną cechą GaN:Fe jest silna tendencja do formowania ferromagnetycznych wytrąceń nanokrystalicznych związków bogatych w Fe, które „dekorują” bazową matrycę GaN. Nanokryształy te charakteryzują się silnymi właściwościami magnetycznymi, głównie ferromagnetycznymi. Bezpośrednim impulsem prowadzącym do podjęcia prac badawczych nad tym materiałem było opracowanie metody przestrzennie uporządkowanego i powtarzalnego formowania oraz stabilizacji heksagonalnych nanokryształów ϵ -Fe₃N w matrycy GaN. Mając dostęp do tak unikalnego materiału badawczego postanowiono wykorzystać odwrotny efekt piezoelektryczny w GaN. Postanowiono sprawdzić czy poprzez przykładane zewnętrzne pole elektryczne i wywołaną nim przestrzenną modyfikację wurcytowej sieci krystalicznej GaN można wpłynąć na anizotropię magnetyczną obecnych w strukturze GaN nanokryształów. Przygotowano odpowiednie struktury z bramkami elektrycznymi na których wykonano dwie serie pomiarów. Najpierw były to bezpośrednie pomiary namagnesowania. Wykorzystano w nich opracowaną wcześniej modulacyjną technikę detekcji zmian namagnesowania próbek poddanych działaniu zewnętrznego pola elektrycznego. Mimo ogromnej czułości tej metody, nie udało się zarejestrować zmian które mogły świadczyć

o istnieniu związku pomiędzy elektrycznym modulowaniem struktury GaN a właściwościami magnetycznymi zawartych w niej nanokryształów. W drugim podejściu spróbowano elektrycznej detekcji obecności tych kryształów i zmian ich właściwości magnetycznych wywołanych zmianami zewnętrznego pola magnetycznego i/lub zewnętrznego pola elektrycznego. Zestawiony w tym celu układ pomiarowy jak i sposoby analizy otrzymanych wyników pozwoliły stwierdzić, że takiego związku się nie obserwuje, a przynajmniej że prowadzi on do zmian oporu warstwy mniejszych niż 1 na 10000. Podana tu wartość graniczna, 10^{-4} , wynika najprawdopodobniej z dwusondowej metody pomiaru, która w czasie wykonywana tych prac badawczych była jedyną możliwą do zastosowania.

W podsumowaniu do najważniejszych wyników przedkładanej rozprawy należy zaliczyć:

- Wykazanie, że pomimo izolujących właściwości (Ga,Mn)N nie będzie możliwe zbudowanie działającego filtra spinowego w strukturach osadzanych na zwykłych podłożach szafirowych. Struktury takie będą zwierane elektrycznie przez zbyt liczne dyslokacje przenikające. Wskazano, że właściwą drogą prowadzącą do zaobserwowania filtrowania spinowego przy pomocy (Ga,Mn)N jest albo radykalne zmniejszenie powierzchniowych rozmiarów struktury, co rodzi wyzwania technologiczne z osadzaniem kontaktów elektrycznych, lub zastosowanie podłoży o znacznie zredukowanej gęstości dyslokacji przenikających. Tu prawdopodobnie najlepsze efekty dałaby homoepitaksja na podłożach GaN.
- Opracowano nową technikę przygotowywania okienek do wykonywania kontaktów elektrycznych o niewielkich rozmiarach z wykorzystaniem warstw izolujących osadzanych techniką ALD.
- Po raz pierwszy wyznaczono wielkość bariery Schottkiego (Ga,Mn)N/metal. Wyznaczono także inne kluczowe charakterystyki elektryczne takiej bariery, w tym temperaturowe zależności wysokości bariery i współczynnika nieidealności.
- Oszacowano górną wielkość efektu modyfikacji oporu w przewodzącej warstwie $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ umieszczonej w bezpośredniej bliskości ferromagnetycznych nanokryształów $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ i $\gamma'\text{-Ga}_y\text{Fe}_{4-y}\text{N}$ uformowanych w specjalnie przygotowanej warstwie GaδFeN osadzonej na buforze

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$. Wyznaczona wartość, równa około 10^{-4} , odpowiada dwusondowej metodzie pomiaru. Zasugerowano, że możliwa jest dalsza poprawa czułości, po przygotowaniu struktur elektrycznych, w których pomiar odbywał by się metodą czterosondową.

Dorobek naukowy

1. **K. Kalbarczyk**, K. Dybko, K. Gas, D. Sztenkiel, M. Foltyn, M. Majewicz, P. Nowicki, E. Łusakowska, D. Hommel, M. Sawicki, „Electrical characteristics of vertical-geometry Schottky junction to magnetic insulator (Ga,Mn)N heteroepitaxially grown on sapphire”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 804, Pages 415-420 (2019)
2. **K. Kalbarczyk**, M. Foltyn, M.J. Grzybowski, W. Stefanowicz, R. Adhikari, T. Li, R. Kruszka, E. Kamińska, A. Piotrowska, A. Bonanni, T. Dietl, and M. Sawicki, “Two-Probe Measurements of Electron Transport in GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si Spin Filter Structures”, *Acta. Phys. Pol. A*, 130(5), (2016).

Publikacje niezwiązane z niniejszą pracą

1. K. Dziatkowski, **K. Kalbarczyk**, J. Szczytko, J. Gosk, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. Twardowski, W. Bednarski, A. Ostrowski, S. Wapłak, J. Martinek, X. Liu, and J. K. Furdyna, Interplay of Magnetic Anisotropies in Epitaxial Ferromagnetic Hybrids of Fe and (Ga,Mn)As, *J. Magn. Soc. Jpn.*, 38, 111-114 (2014)
2. **K. Kalbarczyk**, K. Dziatkowski, J. Szczytko, J. Gosk, M. Tokarczyk, G. Kowalski, A. Twardowski, W. Bednarski, A. Ostrowski, S. Wapłak, J. Martinek, X. Liu, and J. K. Furdyna, Magnetic Properties of Epitaxial Fe/(Ga,Mn)As Hybrids, *Acta. Phys. Pol. A*, 124(5), (2013).

Wystąpienia konferencyjne

1. **K. Kalbarczyk**, K. Dybko, K. Gas, D. Sztenkiel, M. Foltyn, D. Hommel, M. Sawicki, “Electrical characteristics of vertical-geometry Schottky junction to ferromagnetic insulator (Ga,Mn)N heteroepitaxially grown on sapphire”, 48th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, Czerwiec 8-14, 2019
2. **K. Kalbarczyk**, M. Foltyn, R. Adhikari, A. Bonanni, T. Dietl, M. Sawicki, “Achieving vertical electrical transport in structures containing ferromagnetic GaN with Mn grown on sapphire substrates”, International Workshop on Nitride Semiconductors, Kanazawa, Japan, Listopad 11-16, 2018 (prezentacja: M. Sawicki)

3. **K. Kalbarczyk**, K. Gas, M. Foltyn, M. Majewicz, P. Nowicki, M. Sawicki, “Technological approach to vertical transport structures based on GaN epilayers”, 47th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, Czerwiec 16-22, 2018
4. **K. Kalbarczyk**, M. Foltyn, R. Adhikari, A. Bonanni, T. Dietl, M. Sawicki, “Achieving electrical connections to (sub-)micrometer size vertical transport structures based on GaN”, 46th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, Czerwiec 17-23, 2017
5. **K. Kalbarczyk**, M. Foltyn, M.J. Grzybowski, W. Stefanowicz, R. Adhikari, R. Kruszka, A. Piotrowska, A. Bonanni, T. Dietl, M. Sawicki, “Achieving electrical transport in GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si structures”, 45th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, Czerwiec 18-24, 2016
6. **K. Kalbarczyk**, K. Dziatkowski, J. Szczytko, J. Gosk, A. Twardowski, J. Martinek, S. Waplak, W. Bednarski, A. Ostrowski, X. Liu, J.K. Furdyna , “Magnetic Properties of Epitaxial Fe/(Ga,Mn)As Hybrids”, 42th "Jaszowiec" International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, Czerwiec 22-27, 2013

Bibliografia

- [Abrahams_1962] S. Abrahams, L. Guttman, and J. Kasper. Neutron Diffraction Determination of Antiferromagnetism in Face-Centered Cubic (γ) Iron. *Phys. Rev.* 127, 2052 (1962).
- [Adachi_2009] S. Adachi. Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors. *John Wiley & Sons, Ltd* (2009).
- [Adamczyk_2011] Ł. Adamczyk, T. Janowski. Elektronika nadprzewodnikowa. *Wydawnictwa Książkowe Instytutu Elektrotechniki* (2011).
- [Adari_2011] R. Adari, B. Sarkar, T. Patil, D. Banerjee, P. Suggisetti, S. Ganguly and D. Saha. Temperature Dependent Characteristics of Fe/n-GaN Schottky Diodes. *International Conference on Solid State Devices and Materials*. DOI:10.7567/SSDM.2011.P-6-5. (2011)
- [Almeleh_1962] N. Almeleh and B. Goldstein. Electron Paramagnetic Resonance of Manganese in Gallium Arsenide. *Phys. Rev.* 128, 1568 (1962).
- [Amano_1986] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki, Y. Toyoda. Metalorganic vapour phase epitaxial growth of a high quality GaN film using an AlN buffer Layer. *Applied Physics Letters* 48 (5), 353-355 (1986).
- [Anderson_1950] P.W. Anderson. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.* 79, 350 (1950).
- [Ando_2011] K. Ando, S. Takahashi, J. Ieda, H. Kurebayashi, T. Trypiniotis, C. H. W. Barnes, S. Maekawa, and E. Saitoh. Electrically tunable spin injector free from the impedance mismatch problem. *Nat. Mater.* 10 655 (2011).
- [Arehart_2006] A. R. Arehart, B. Moran, J. S. Speck, U.K. Mishra, S.P. DenBaars. Effect of threading dislocation density on Ni/n-GaN Schottky diode I-V characteristics. *J. Appl. Phys.* 100, 023709 (2006).
- [Aronov_1976] A. G. Aronov and G. E. Pikus. Spin injection into semiconductors. *Sov. Phys. Semicond.* 10, 698 (1976).
- [Baibich_1988] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 61, 2472–2475 (1988).
- [Barnaś_1990] J. Barnaś, A. Fuss, R.E. Camley, P. Grünberg, W. Zinn. Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment. *Phys. Rev. B* 42, 8110 (1990).

[Basak_2000] D. Basak, T. Nakanishi, S. Sakai. Reactive ion etching of GaN using BCl₃, BCl₃/Ar and BCl₃/N₂ gas plasmas. *Solid-State Electronics*, Volume 44, Issue 4, p.725-728 (2000).

[Berger_1978] L. Berger. Low-field magnetoresistance and domain drag in ferromagnets. *J. Appl. Phys.* 49 , 2156– 2161 (1978).

[Berger_1996] L. Berger. Emission of spin waves by a magnetic multilayer traversed by a current. *Phys. Rev. B* 54 , 9353– 9358 (1996).

[Binari_1994] S. C. Binari, H. B. Dietrich, G. Kelner, L. B. Rowland, K. Doverspike, D.K. Gaskill. Electrical characterisation of Ti Schottky barriers on n-type GaN. *Electron. Lett.* 30, 909 (1994).

[Binash_1989] G. Binash, P. Grunberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B* 39, 4828–4830 (1989).

[Biquard_2003] X. Biquard, O. Proux, J. Cibert, D. Ferrand, H. Mariette, R. Giraud, and B. Barbara. Local Structure and Valence State of Mn in Ga_{1-x}Mn_xN Epilayers. *J. Supercond.* 16(1), 127 (2003).

[Blinkowski_1996] J. Blinowski, P. Kacman, J.A. Majewski. Ferromagnetic superexchange in Cr-based diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B* 53, 9524 (1996).

[Bloom_1971] S. Bloom. Band structures of GaN and AlN. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 32(9) (1971).

[Bonanni_2006] A. Bonanni, M. Kiecana, C. Simbrunner, T. Li, M. Sawicki, M. Quast, H. Przybylińska, A. Navarro-Quezada, A. Wołoś, W. Jantsch, and T. Dietl. Paramagnetic GaN:Fe and ferromagnetic (Ga,Fe)N : The relationship between structural, electronic, and magnetic properties. *Physical Review B*, 75, 125210 (2006).

[Bonanni_2007] A. Bonanni, M. Kiecana, C. Simbrunner, T. Li, M. Sawicki, M. Wegscheider, M. Quast, H. Przybylinska, A. Navarro-Quezada, R. Jakiela, A. Wolos, W. Jantsch, T. Dietl. Paramagnetic GaN:Fe and ferromagnetic (Ga,Fe)N: The relationship between structural, electronic, and magnetic properties. *Phys. Rev. B* 75, 125210 (2007).

[Bonanni_2008] A. Bonanni, A. Navarro-Quezada, T. Li, M. Wegscheider, Z. Matej, V. Holy, R. T. Lechner, G. Bauer, M. Rovezzi, F. D’Acapito, M. Kiecana, M. Sawicki, and T. Dietl. Controlled Aggregation of Magnetic Ions in a Semiconductor: An Experimental Demonstration. *Phys. Rev. Lett.* 101, 135502 (2008).

[Bonanni_2010] Alberta Bonanni and Tomasz Dietl. A story of high-temperature ferromagnetism in semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* 39, 528-539 (2010).

[Bonanni_2011] A. Bonanni, M. Sawicki, T. Devillers, W. Stefanowicz, B. Faina, Tian Li, T. E. Winkler, D. Sztenkiel, A. Navarro-Quezada, M. Rovezzi, R. Jakiela, A.

- Grois, M. Wegscheider, W. Jantsch, J. Suffczynski, F. d'Acapito, A. Meingast, G. Kothleitner, T. Dietl. Experimental probing of exchange interactions between localized spins in the dilute magnetic insulator (Ga,Mn)N. *Phys. Rev. B* 84, 035206 (2011).
- [Bonanni_2021] A. Bonanni, T. Dietl, and H. Ohno. Handbook of Magnetism and Magnetic Materials. Dilute Magnetic Materials. *Springer Nature* Switzerland (2021).
- [Borzenko_2003] T. Borzenko, F. Lehmann, G. Schmidt, L.W. Molenkamp. Metallic air-bridges on non-planar transport structures. *Microelectronic Engineering* 67–68, 720 (2003).
- [Borzenko_2004] T. Borzenko, C. Gould, G. Schmidt, L.W. Molenkamp. Metallic air-bridges fabricated by multiple acceleration voltage electron beam lithography. *Microelectronic Engineering* 75, 210 (2004)
- [Bougrov_2001] Bougrov, V. Levinshtein, Michael i in.. Gallium Nitride (GaN). Properties of advanced semiconductor materials : GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. *John Wiley & Sons, Inc.:* New York. (2001).
- [Bozzola_1999] J. J. Bozzola, L. D. Russell. Electron Microscopy: Principles and Techniques for Biologists. *Jones and Bartlett's Publishers* (1999).
- [Brazel_1999] E.G. Brazel, M. A. Chin, V. Narayanamurti. Direct observation of localized high current densities in GaN films. *Appl. Phys. Lett.* 74, 2367 (1999).
- [Brinkman_1970] W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell. Tunneling conductance of asymmetrical barriers. *J. Appl. Phys.* 41 , 1915– 1921 (1970).
- [Burch_2006] K. S. Burch, D. B. Shrekenhamer, E. J. Singley, J. Stephens, B. L. Sheu, R. K. Kawakami, P. Schiffer, N. Samarth, D. D. Awschalom, and D. N. Basov. Impurity Band Conduction in a High Temperature Ferromagnetic Semiconductor. *Phys. Rev. Lett.* 97, 087208 (2006).
- [Camley_1989] R.E. Camley, J. Barnaś. Theory of giant magnetoresistance effects in magnetic layered structures with antiferromagnetic coupling. *Phys. Rev. Letters* 63, 664 (1989).
- [Carrano_1998] J. C. Carrano, T. Li, P. A. Grudowski, C.J. Eiting, R.D. Dupuis, J.C. Campbell. Current transport mechanisms in GaN-based metal-semiconductor-metal photodetectors. *Appl. Phys. Lett.* 72, 542 (1998).
- [Chatterjee_2015] A. Chatterjee, S.K. Khamari, V.K. Dixit, S.M. Oak, T.K. Sharma. Dislocation-assisted tunnelling of charge carriers across the Schottky barrier on the hydride vapour phase epitaxy grown GaN. *J. Appl. Phys.* 118, 175703 (2015).
- [Chen_2013] L. Chen, F. Matsukura, and H. Ohno. Direc-current voltages in (Ga, Mn)As structures induced by ferromagnetic resonance. *Nat. Commun.* 4, 2055 (2013).

- [Chernyshov_2009] A. Chernyshov, M. Overby, X. Liu, J. K. Furdyna, Y. Lyanda-Geller, and L. P. Rokhinson. Evidence for reversible control of magnetization in a ferromagnetic material by means of spin-orbit magnetic field. *Nat. Phys.* 5, 656–659 (2009).
- [Chiba_2004] D. Chiba, Y. Sato, T. Kita, F. Matsukura, and H. Ohno. Current-driven magnetization reversal in a ferromagnetic semiconductor (Ga,Mn)As/GaAs/(Ga,Mn)As tunnel junction. *Phys. Rev. Lett.* 93, 216602 (2004).
- [Christenson_2017] S. Christenson, W. Xie, Y. Y. Sun, S. B. Zhang. Kinetic path towards the passivation of threading dislocations in GaN by oxygen impurities. *Phys. Rev. B* 95, 121201(R) (2017).
- [Coey_1999] J. Coey, P. Smith. Magnetic nitrides. *J. Magn. Magn. Mater.* 200, 405–424 (1999).
- [CrocusTech_2022] "From Hall Effect to TMR", Materiały firmy *Crocus Technology* (2022).
- [Datta_1990] S. Datta and B. Das. Electronic Analog of the Electro-Optic Modulator. *Applied Physics Letters* 56:665 (1990).
- [Devillers_2012] T. Devillers, M. Rovezzi, N. GonzalezSzwacki, S. Dobkowska, W. Stefanowicz, D. Sztenkiel, A. Grois, J. Suffczyński, A. Navarro-Quezada, B. Faina, T. Li, P. Glatzel, F. d’Acapito, R. Jakiela, M. Sawicki, J.A. Majewski, T. Dietl, A. Bonanni, Manipulating Mn–Mg_k cation complexes to control the charge- and spin-state of Mn in GaN. *Sci. Rep.* 2, 722 (2012).
- [Devmatech] Materiały promocyjne firmy Devmatech
- [Dieny_1991] B. Dieny, V.S. Speriosu, S.S.P. Parkin, B.A. Gurney, D.R. Wilhoit, D. Mauri. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Phys. Rev. B* 43, 1297 (1991).
- [Dietl_2000] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science* 287, 1019 (2000).
- [Dietl_2001] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductor. *Phys. Rev. B* 63, 195205 (2001).
- [Dietl_2006] T. Dietl. Self-organized growth controlled by charge states of magnetic impurities. *Nature Materials* 5, 673 (2006).
- [Dietl_2014] T. Dietl and H. Ohno. Dilute ferromagnetic semiconductors: Physics and spintronic structures. *Rev. Mod. Phys.* 86, 187 (2014).

[Dietl_2015] T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, Phan Nam Hai, H. Katayama-Yoshida. Spinodal nanodecomposition in semiconductors doped with transition metals. *Rev. Mod. Phys.* 87, 1311 (2015)

[Dyakonov_2008] M. I. Dyakonov. Spin Physics in Semiconductors. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg* (2008).

[Eck_1999] B. Eck, R. Dronskowski, M. Takahashi, S. Kikkawa. Theoretical calculations on the structures, electronic and magnetic properties of binary 3d transition metal nitrides. *J. Mater. Chem.* 9,1527 (1999).

[Engels_1997] G. Engels, J. Lange, T. Schšapers, and H. Lšuth. Experimental and Theoretical Approach to Spin Splitting in Modulation-Doped Quantum Wells for $B=0$. *Physical Review B* 55 (1997).

[Feng_2000] Y . Feng, A.S. Sachrajda, P. Zawadski, S. Kollind, M. Buchanan, J.H. Smet, J. Lapointe, P.A. Marshall. Fabrication of parallel quantum point contacts with submicron airbridges. *J. Vac. Sci. Technol. A* 18, 730–733 (2000).

[Ferreira da Silva_2002] A. Ferreira da Silva, C. Persson. Critical concentration for the doping-induced metal–nonmetal transition in cubic and hexagonal GaN. *Journal of Applied Physics*, 92 (5): 2550–2555 (2002)

[Fert_1995] A. Fert. Layered magnetic structures: interlayer exchange coupling and giant magnetoresistance. *Magn. Magn. Mat.* 140-144 (1995).

[Furdyna_2011] J. K. Furdyna, N. Samarth. Magnetic properties of diluted magnetic semiconductors: A review (invited). *J. Appl. Phys.* 61 (8) (1987).

[Gas_2018] K. Gas, J. Z. Domagala, R. Jakiela, G. Kunert, P. Dluzewski, E. Piskorska-Hommel, W. Paszkowicz, D. Sztenkiel, M. J. Winiarski, D. Kowalska, R. Szukiewicz, T. Baraniecki, A. Miszczuk, D. Hommel, and M. Sawicki. Impact of substrate temperature on magnetic properties of plasma-assisted molecular beam epitaxy grown (Ga,Mn)N. *J. Alloys Compd.* 747, 946 (2018).

[Gas_2019] K. Gas, M. Sawicki. In situ compensation method for high-precision and high-sensitivity integral magnetometry. *Measurement Science and Technology* 30, 085003 (2019).

[Gas_2021] K. Gas, G. Kunert, P. Dluzewski, R. Jakiela, D. Hommel, M. Sawicki. Improved-sensitivity integral SQUID magnetometry of (Ga,Mn)N thin films in proximity to Mg-doped GaN. *J. Alloys Compd.* 868, 159119 (2021).

[Geraint_1990] O. Geraint. Methods for proximity effect correction in electron lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena*, 8(6):1889–1892 (1990).

- [Gierałtowska_2011] S. Gierałtowska, D. Sztenkiel, E. Guziewicz, M. Godlewski, G. Łuka, B.S. Witkowski, Ł. Wachnicki, E. Łusakowska, T. Dietl, M. Sawicki. Properties and characterization of ALD grown dielectric oxides for MIS structures, *Acta Phys. Pol.* 119, 692 (2011).
- [Giraud_2004] R. Giraud, S. Kuroda, S. Marcet, E. Bellet-Amalric, X. Biquard, B. Barbara, D. Fruchart, D. Ferrand, J. Cibert, and H. Mariette. Ferromagnetic $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ epilayers versus antiferromagnetic GaMn_3N clusters. *Europhys. Lett.* 65(4), 553 (2004).
- [Godlewski_2011] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, S. Gierałtowska, T.A. Krajewski, Ł. Wachnicki. Technologia Osadzania Warstw Atomowych – zastosowania w elektronice. *Elektronika* 8, 82-84 (2011).
- [Godlewski_2012] M. Godlewski. Atomic layer deposition. *Semicond. Sci. Technol.*, 27 070301 (2012).
- [Goldstein_1992] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Jr. Roming, C. E. Lyman, C. Fiori, and E. Lifshin. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. *Plenum Press*, New York (1992).
- [Gonzalez_Szwacki_2011] N. Gonzalez Szwacki, J. A. Majewski, and T. Dietl. Aggregation and magnetism of Cr, Mn, and Fe cations in GaN. *Physical Review B* 83, 184417 (2011).
- [Goodenough_1958] J.B. Goodenough. An interpretation of the magnetic properties of the perovskite-type mixed crystals $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$. *J. Phys. Chem. Solids* 6, 287 (1958).
- [Heying_1999] B. Heying, E.J. Tarsa, C.R. Elsass, P. Fini, S.P. DenBaars, J.S. Speck. Dislocation mediated surface morphology of GaN. *Appl. Phys. Lett.* 85, 6470 (1999).
- [Gosk_2005] J. Gosk, M. Zajac, A. Wolos, M. Kaminska, A. Twardowski, I. Grzegory, M. Bockowski, and S. Porowski. Magnetic anisotropy of bulk GaN:Mn single crystals codoped with Mg acceptors. *Phys. Rev. B* 71, 094432 (2005).
- [Granville_2008] S. Granville, B. J. Ruck, A. R. H. Preston, T. Stewart, F. Budde, H. J. Trodahl, A. Bittar, J. E. Downes, and M. Ridgway. Electronic properties of (Ga,Mn)N thin films with high Mn content. *J. Appl. Phys.* 104, 103710 (2008).
- [Granville_2010] S. Granville, B.J. Ruck, F. Budde, H.J. Trodahl, G.V.M. Williams. Nearest neighbor Mn antiferromagnetic exchange in $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. *Phys. Rev. B* 81, 184425 (2010).
- [Grois_2014] A. Grois, T. Devillers, T. Li, A. Bonanni. Planar array of self-assembled $\text{Ga}_x\text{Fe}_{4-x}\text{N}$ nanocrystals in GaN: magnetic anisotropy determined via ferromagnetic resonance. *Nanotechnology*, 25(39), 395704 (2014).

[Gryglewicz_2013] J. Gryglewicz, A. Stafiniak, J. Prażmowska-Czajka, M. Wośko, B. Paszkiewicz, R. Paszkiewicz, M. Tłaczała. Reactive ion etching of gallium nitride-based heterostructures. *Proceedings of Photonics and Microsystems* 12-14.07.2013, St. Marienthal, Germany, 21-23 (2013).

[Gryglewicz_2014] J. Gryglewicz. Optymalizacja procesu reaktywnego trawienia jonowego heterostruktur AlGa_N/Ga_N do zastosowań w przyrządach elektronicznych, rozprawa doktorska (2014).

[Grünberg_1992] P. Grünberg. Interlayer exchange, magnetotransport and magnetic domains in Fe/Cr layered structures. *J. Magn. Magn. Mat.* 104-107, 1734-1738 (1992).

[Guo_1995] J. D. Guo, M. S. Feng, R. J. Guo, F. M. Pan, C. Y. Chang. Study of Schottky barriers on n-type GaN grown by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 67 2657 (1995).

[Hatami_2009] M. Hatami, G. E. W. Bauer, Q. Zhang, P.J. Kelly. Thermoelectric effects in magnetic nanostructures. *Phys. Review B* **79**, 174426 (2009).

[Heida_1998] J. P. Heida, B. J. van Wees, J. J. Kuipers, T. M. Klapwijk, and G. Borghs. Spin-Orbit Interaction in a Two-Dimensional Electron Gas in a InAs/AlSb Quantum Well with Gate-Controlled Electron Density. *Physical Review B* 57 (1998).

[Hsu_2001] J. W. P. Hsu, M. J. Manfra, D.V. Lang, K.W. Balwin, L.N. Pfeiffer, R.J. Molnar. Surface morphology and electronic properties of dislocations in AlGa_N/Ga_N heterostructures. *J. Electron. Mater.* 30, 110 (2001).

[Hsu_Manfra_2011] J.W.P. Hsu, M.J. Manfra, D.V. Lang, S. Richter, S.N.G. Chu, A.M. Sergent, R.N. Kleiman, L.N. Pfeiffer, R.J. Molnar. Inhomogeneous spatial distribution of reverse bias leakage in GaN Schottky diodes. *Appl. Phys. Lett.* 78, 1685 (2001).

[Hu_2018] J. Hu, Y. Zhang, M. Sun, D. Piedra, N. Chowdhury, T. Palacios; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 78, (2018).

[Huai_2004] Y. Huai, F. Albert, P. Nguyen, M. Pakala, and T. Valet. Observation of spintransfer switching in deep submicron-sized and low-resistance magnetic tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett.* 84, 3118–3120 (2004).

[Iucolano_2007] F. Iucolano, F. Roccaforte, F. Giannazzo, V. Raineri. Barrier inhomogeneity and electrical properties of Pt/GaN Schottky contacts. *J. Appl. Phys.* 102, 113701 (2007).

[Iwińska_2019] M. Iwinska , M. Zajac , B. Lucznik , M. Fijalkowski , M. Amilusik , T. Sochacki , E. Litwin-Staszewska , R. Piotrkowski , I. Grzegory, and M. Bockowski. Iron and manganese as dopants used in the crystallization of highly resistive HVPE-GaN on native seeds. *Jpn. J. Appl. Phys.* 58 SC1047 (2019).

- [Jack_1952] K. H. Jack. The iron-nitrogen system: the crystal structures of ϵ -phase iron nitrides. *Acta Cryst.* 5, 404 (1952).
- [Jacobs_1995] H. Jacobs, D. Rechenbach, and U. Zachwieja. Structure determination of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₃N. *J. Alloys Compd.* 227, 10 (1995).
- [Janicki_2017] L. Janicki, G. Kunert, M. Sawicki, E. Piskorska-Hommel, K. Gas, R. Jakiela, D. Hommel, and R. Kudrawiec. Fermi level and bands offsets determination in insulating (Ga,Mn)N/GaN structures. *Scientific Reports* 7, 41877 (2017).
- [Jullière_1975] M. Jullière. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett. A*, 54, 225 (1975).
- [Jungwirth_2007] T. Jungwirth, J. Sinova, A. H. MacDonald, B. L. Gallagher, V. Novak, K. W. Edmonds, A. W. Rushforth, R. P. Campion, C. T. Foxon, L. Eaves, E. Olejnik, J. Masek, S. R. Eric Yang, J. Wunderlich, C. Gould, L. W. Molenkamp, T. Dietl, and H. Ohno. Character of states near the Fermi level in (Ga,Mn)As: Impurity to valence band crossover. *Phys. Rev. B* 76, 125206 (2007).
- [Kalbarczyk_2019] K. Kalbarczyka, M. Foltyn, M. Grzybowski, W. Stefanowicz, R. Adhikari, Tian Li, R. Kruszka, E. Kamińska, A. Piotrowska, A. Bonanni, T. Dietl, and M. Sawicki. Two-Probe Measurements of Electron Transport in GaN:Si/(Ga,Mn)N/GaN:Si Spin Filter Structures. *Acta Physica Polonica A*, 130(5):1196-1198 (2016).
- [Kalbarczyk_2019] K. Kalbarczyk, K. Dybko, K. Gas, D. Sztenkiel, M. Foltyn, M. Majewicz, P. Nowicki, E. Łusakowska, D. Hommel, M. Sawicki. Electrical characteristics of vertical-geometry Schottky junction to magnetic insulator (Ga,Mn)N heteroepitaxially grown on sapphire. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 804, Pages 415-420 (2019).
- [Kanamori_1959] J. Kanamori. Superexchange interaction and symmetry properties of electron orbitals. *J. Phys. Chem. Solids* 10, 87 (1959).
- [Katayama-Yoshida_2007] H. Katayama-Yoshida, K. Sato, T. Fukushima, M. Toyoda, H. Kizaki, V. A. Dinh, and P. H. Dederichs. Theory of ferromagnetic semiconductors. *Phys. Status Solidi A* 204, 15 (2007).
- [Kato_2004] Y. K. Kato, R. C. Myers, A. C. Gossard, and D. D. Awschalom. Observation of the spin Hall effect in semiconductors. *Science* 306, 1910 (2004).
- [Kelsall_2008] R.W. Kelsall, I.W. Hamley, M. Geoghegan. Nanotechnologie. Wydawnictwo Naukowe PWN (2008).

- [Kilbride_2012] M. Kilbride, R. A. Pethrick. Enhancement of the surface electrical conductivity of thermoplastic composite matrices. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 226(3):252-264 (2012).
- [Kim_1972] T. K. Kim and M. Takahashi. New Magnetic Material Having Ultrahigh Magnetic Moment. *Appl. Phys. Lett.* 20 492 (1972).
- [Kokado_2006] S. Kokado, N. Fujima, K. Harigaya, H. Shimizu, and A. Sakuma. Theoretical analysis of highly spin-polarized transport in the iron nitride Fe₄N. *Phys. Rev. B* 73 172410 (2006).
- [Kossut_2010] J. Kossut, J. A. Gaj. Introduction to the Physics of Diluted Magnetic Semiconductors. *Springer Series in Materials Science* 144 (2010).
- [Kozodoy_1998] P. Kozodoy, J. P. Ibbetson, H. Marchand, P. T. Fini, S. Keller, J. S. Speck, S.P. DenBaars, U.K. Mishra. Electrical characterization of GaN p-n junctions with and without threading dislocations. *Appl. Phys. Lett.* 73, 975 (1998).
- [Kudryashov_1994] V. A. Kudryashov, T. Borzenko, V. Krasnov, V. Aristov. New microlithography technologies based on resist irradiation by low energy electrons. *Microelectronic Engineering* 23, 307 (1994).
- [Kumar_2013] A. Kumar, S. Vinayak, R. Singh. Micro-structural and temperature dependent electrical characterization of Ni/GaN Schottky barrier diodes. *Curr. Appl. Phys.* 13, 1137 (2013).
- [Kunert_2012] G. Kunert, S. Dobkowska, T. Li, H. Reuther, C. Kruse, S. Figge, R. Jakiela, A. Bonanni, J. Grenzer, W. Stefanowicz, J. von Borany, M. Sawicki, T. Dietl, and D. Hommel. Ga_{1-x}Mn_xN epitaxial films with high magnetization. *Applied Physics Letters* 101(2), 022413 (2012).
- [Kyser_1975] D. F. Kyser and N. S. Viswanathan. Monte carlo simulation of spatially distributed beams in electron-beam lithography. *Journal of Vacuum Science and Technology* 12(6):1305–1308 (1975). <https://doi.org/10.1116/1.568524>
- [Laurent_2016] M. A. Laurent, G. Gupta, D. J. Suntrup, S. P. DenBaars, U. K. Mishra. Barrier height in homogeneity and its impact on (Al,In,Ga)N Schottky diodes. *J. Appl. Phys.* 119, 064501 (2016).
- [Li_2008] T. Li, C. Simbrunner, A. Navarro-Quezada, M. Wegscheider, M. Quast, D. Litvinov, D. Gerthsen, A. Bonanni. Phase-dependent distribution of Fe-rich nanocrystals in MOVPE-grown (Ga,Fe)N. *Journal of Crystal Growth*, Volume 310, Issue 14, 3294-3298 (2008).
- [Ładnowski_2014] P. Ładnowski. Woltomierz fazoczuły, *Politechnika Warszawska Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych Instytut Systemów Elektronicznych* (2014).
- [Malguth_2008] E. Malguth, A. Hoffmann and M. R. Phillips. Fe in III–V and II–VI semiconductors. *Phys. Status Solidi b* 245 455 (2008).

- [Martin_2010] P.M. Martin. Handbook of deposition technologies for films and coatings – science. *Applications and technology*, Elsevier Inc., Stany Zjednoczone (2010).
- [Mattana_2003] R. Mattana, J.-M. George, H. Jaffrès, F. Nguyen Van Dau, A. Fert, B. Lepine, A. Guivarc’h, and G. Jezequel. Electrical Detection of Spin Accumulation in a p-Type GaAs Quantum Well. *Physical Review Letters* 90 (2003).
- [Morkoç_1999] H. Morkoç. Nitride Semiconductors and Devices. *Springer Series in Materials Science*, Vol. 32., Berlin: Springer-Verlag (1999).
- [Morkoç_2008] H. Morkoç. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices: Materials Properties, Physics and Growth. *WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Darmstadt* (2008).
- [Mott_1936] N. F. Mott. The electrical conductivity of transition metals. *Proc. Roy. Soc. A* 153, 699–718 (1936).
- [Mott_1964] N. F. Mott. Electrons in transition metals. *Advances in Physics*, volume 13, issue 51 (1964).
- [Myers_1999] E. B. Myers, D. C. Ralph, J. A. Katine, R. N. Louie, and R. A. Buhrman. Current-induced switching of domains in magnetic multilayer devices. *Science* 285, 867–880 (1999).
- [Nalwa_2002] H.S. Nalwa. Handbook of thin film materials Vol. 1, Deposition and processing of thin films. *Academic Press*, San Diego (2002).
- [Nanomateriały_UMK] Wprowadzenie do zajęć seminaryjno-laboratoryjnych “Nanomateriały wytwarzane z fazy gazowej i polimeryczne nanokompozyty” Wydział Chemii UMK
- [Narita_2020] T. Narita, H. Yoshida, K. Tomita, K. Kataoka, H. Sakurai, M. Horita, M. Bockowski, N. Ikarashi, J. Suda, T. Kachi, and Y. Tokuda. Progress on and challenges of p-type formation for GaN power devices. *J. Appl. Phys.* 128, 090901 (2020).
- [Navarro-Quezada_2010] A. Navarro-Quezada, W. Stefanowicz, T. Li, B. Faina, M. Rovezzi, R. Lechner, T. Devillers, F. d’Acapito, G. Bauer, M. Sawicki, T. Dietl, A. Bonanni. Embedded magnetic phases in (Ga,Fe)N: Key role of growth temperature. *Phys. Rev. B* 81, 205206 (2010). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205206>
- [Navarro-Quezada_2012] A. Navarro-Quezada, T. Devillers, Tian Li, A. Bonanni. Planar arrays of magnetic nanocrystals embedded in GaN. *Appl. Phys. Lett.*, 101 (8): 081911 (2012).

[Navarro-Quezada_2019] A. Navarro-Quezada, T. Devillers, T. Li, A. Bonanni. Tuning the Size, Shape and Density of γ' -Ga_yFe_{4-y}N Nanocrystals Embedded in GaN. *Crystals* 9, 50 (2019).

[Navarro-Quezada_2020] A. Navarro-Quezada, K. Gas, T. Truglas, V. Bauernfeind, M. Matzer, D. Kreil, A. Ney, H. Groiss, M. Sawicki, A. Bonanni. Out-of-Plane Magnetic Anisotropy in Ordered Ensembles of Fe_yN Nanocrystals Embedded in GaN. *Materials* 13, 3294 (2020)

[Nitta_1997] J. Nitta, T. Akazaki, H. Takayanagi, and T. Enoki. Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted Heterostructure. *Physical Review Letters*, 78 (1997).

[Northrup_2001] J. E. Northrup. Screw dislocations in GaN: the Ga-filled core model. *Appl. Phys. Lett.* 78, 2288 (2001).

[Ohno_1998] H. Ohno. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science* 281, 951 (1998).

[Ohno_1999] Y. Ohno, D. Young, B. a. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. Awschalom. Electrical Spin Injection in a Ferromagnetic Semiconductor Heterostructure. *Nature* 402, 6763 (1999).

[Okumura_1991] H. Okumura, S. Misawa, and S. Yoshida. Epitaxial growth of cubic and hexagonal GaN on GaAs by gas-source molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 59, 1058 (1991).

[Pankove_1975] J.I. Pankove, S. Bloom, and G. Harbeke. Optical properties of GaN. *RCA Review*, 36(1): p. 163-176. (1975).

[Panov_2012] A. V. Panov. Dipolar ordering of random two-dimensional spin ensemble. *Appl. Phys. Lett.* 100, 052406 (2012).

[Pearnton_1999] S. J. Pearnton, J. C. Zolper, R. J. Shul and F. Ren. GaN: Processing, Defects, and Devices. *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 1, pp. 1-79 (1999).

[Pereira_2017] L. M. C. Pereira. Experimentally evaluating the origin of dilute magnetism in nanomaterials. *J. Phys. D Appl. Phys.* 50, 393002 (2017).

[Persson_1997] M. Persson, J. Pettersson. Submicron air-bridge interconnection process for complex gate geometries. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 15, 1724 (1997).

[Petukhov_2002] A. G. Petukhov, A. N. Chantis, and D. O. Demchenko. Resonant Enhancement of Tunneling Magnetoresistance in Double-Barrier Magnetic Heterostructures. *Phys. Rev. Lett.* 89, 107205 (2002).

[Pinna_2012] N. Pinna, M. Knez. Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials. *Wiley-VCH*, Weinheim (2012).

- [Piskorska-Hommel_2015] E. Piskorska-Hommel, M. J. Winiarski, G. Kunert, I. N. Demchenko, O. D. Roshchupkina, J. Grenzer, J. Falta, D. Hommel, V. Holý. The electronic structure of homogeneous ferromagnetic (Ga, Mn)N epitaxial films. *Journal of Applied Physics* 117(6), 065702 (2015).
- [Polyakov_2013] A. Polyakov, N. Smirnov, M. W. Ha, C. K. Hahn, E.A. Kozhukhova, A.V. Govorkov, R.V. Ryzhuk, N.I. Kargin, H.S. Cho, I.H. Lee. Effects of annealing in oxygen on electrical properties of AlGa_N/Ga_N heterostructures grown on Si. *J. Alloy. Comp.* 575 17 (2013).
- [Reichmanis_1993] E. Reichmanis, Lithographic resist materials chemistry. *Annual Rev. Mater. Sci.* 23(1), (1993).
- [Rhoderick_1988] E. H. Rhoderick, R. H. Williams. Metal-Semiconductor Contacts, second ed.. *Clarendon, Oxford*, 1988.
- [Rounds_2018] R. Rounds, B. Sarkar, T. Sochacki, M. Bockowski, M. Imanishi, Y. Mori, R. Kirste, R. Collazo, Z. Sitar; *Journal of Applied Physics*, 124, 105106 (2018).
- [Rovezzi_2009] M. Rovezzi, F. D'Acapito, A. Navarro-Quezada, B. Faina, T. Li, A. Bonanni, F. Filippone, A. A. Bonapasta, and T. Dietl. Local structure of (Ga,Fe)N and (Ga,Fe)N:Si investigated by x-ray absorption fine structure spectroscopy. *Phys. Rev. B* 79 195209 (2009).
- [Santos_2004] T. S. Santos, J. S. Moodera. Observation of spin filtering with a ferromagnetic EuO tunnel barrier. *Phys. Rev. B* 69, 241203(R) (2004)
- [Sasaki_2002] T. Sasaki, S. Sonoda, Y. Yamamoto, K. Suga, S. Shimizu, K. Kindo, and H. Hori. Magnetic and transport characteristics on high Curie temperature ferromagnet of Mn-doped GaN. *J. Appl. Phys.* 91, 7911 (2002).
- [Sato_2001] K. Sato, H. Katayama-Yoshida. Material design of GaN-based ferromagnetic diluted magnetic semiconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40 (2001).
- [Sawicki_2011] M. Sawicki, W. Stefanowicz, A. Ney. Sensitive SQUID magnetometry for studying nanomagnetism. *Semicond. Sci. Technol.* 26, 064006 (2011)
- [Sawicki_2012] M. Sawicki, T. Devillers, S. Gałęski, C. Simserides, S. Dobkowska, B. Faina, A. Grois, A. Navarro-Quezada, K. Trohidou, J. Majewski, T. Dietl, A. Bonanni. Origin of low-temperature magnetic ordering in Ga_{1-x}Mn_xN. *Phys. Rev. B* 85, 205204 (2012).
- [Sawicki_2018] M. Sawicki, O. Proselkov, C. Sliwa, P. Aleshkevych, J. Z. Domagala, J. Sadowski and T. Dietl. Cubic anisotropy in (Ga,Mn)As layers: Experiment and theory. *Phys. Rev. B* 97, 184403 (2018).
- [Schneider_1987] J. Schneider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, and F. Kohl. Electronic structure of the neutral manganese acceptor in gallium arsenide. *Phys. Rev. Lett.* 59, 240 (1987).

- [Schulz_1977] Schulz H, Thiemann KH. Crystal structure refinement of AlN and GaN. *Solid State Commun.* 23, 815-819 (1977).
- [Sherwin_1993] M. E. Sherwin, R. Corless, J.R. Wendt. Submicron, footprint, air bridges defined by electron beam lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 11, 339 (1993).
- [Sherwin_1994] M. E. Sherwin, J.A. Simmons, T. E. Eiles, N. E. Harff, J. F. Klem. Parallel quantum point contacts fabricated with independently biased gates and a submicrometer airbridge post. *Appl. Phys. Lett.* 65, 2326 (1994).
- [Sheu_2007] B. L. Sheu, R. C. Myers, J.-M. Tang, N. Samarth, D. D. Awschalom, P. Schiffer, and M. E. Flatte. Onset of Ferromagnetism in Low-Doped $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$. *Phys. Rev. Lett.* 99, 227205 (2007).
- [Simserides_2014] C. Simserides, J.A. Majewski, K.N. Trohidou, T. Dietl. Theory of ferromagnetism driven by superexchange in dilute magnetic semi-conductors, EPJ Web Conf. 75, 01003 (2014).
- [Simmons_1963] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.* 34 , 1793– 1803 (1963).
- [Slonczewski_1996] J. C. Slonczewski. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* 159 , L1– L7 (1996).
- [Sochacki_2019] T. Sochacki, S. Sintonen, J. L. Weyher, M. Amilusik, A. Sidor, M. Bockowski. Synchrotron radiation X-ray topography and defect selective etching analysis of threading dislocations in halide vapor phase epitaxy GaN crystal grown on ammonothermal seed. *Japanese Journal Of Applied Physics* Vol. 58, Issue: C (2019).
- [Sonoda_2005] S. Sonoda, Y. Yamamoto, T. Sasaki, K. Suga, K. Kindo, and H. Hori. Local electronic structure around Mn and Ga in Mn-doped GaN films showing room temperature ferromagnetism. *Solid State Commun.* 133, 177 (2005).
- [Sonoda_2006] S. Sonoda, I. Tanaka, H. Ikeno, T. Yamamoto, F. Oba, T. Araki, Y. Yamamoto, K. Suga, Y. Nanishi, Y. Akasaka, K. Kindo, and H. Hori. Coexistence of Mn^{2+} and Mn^{3+} in ferromagnetic GaMnN . *J. Phys. Condens. Matter* 18, 4615 (2006).
- [Stanford Research] „About Lock-In Amplifiers – Stanford Research Application Note#3”
- [Stefanowicz_2010] W. Stefanowicz, D. Sztenkiel, B. Faina, A. Grois, M. Rovezzi, T. Devillers, F. d'Acapito, A. Navarro-Quezada, T. Li, R. Jakiela, M. Sawicki, T. Dietl, A. Bonanni. Structural and paramagnetic properties of dilute $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. *Phys. Rev. B* 81 235210 (2010).

- [Stefanowicz_2013] S. Stefanowicz, G. Kunert, C. Simserides, J.A. Majewski, W. Stefanowicz, C. Kruse, S. Figge, Li Tian, R. Jakiela, K.N. Trohidou, A. Bonanni, D. Hommel, M. Sawicki, T. Dietl. Phase diagram and critical behavior of the random ferromagnet $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$. *Phys. Rev. B* 88, 081201(R) (2013).
- [Stefanowicz_2014] W. Stefanowicz, R. Adhikari, T. Andrearczyk, B. Faina, M. Sawicki, J. A. Majewski, T. Dietl, A. Bonanni. Experimental determination of Rashba spin-orbit coupling in wurtzite n-GaN:Si. *Phys. Rev. B* 89, 205201 (2014).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205201>
- [Sugahara_2010] S. Sugahara and J. Nitta. Spin Transistor Electronics: An Overview and Outlook. *Proceedings of the IEEE* 98(12):2124–2154 (2010).
- [Sun_1999] J. Z. Sun. Current-driven magnetic switching in manganite trilayer junctions. *J. Magn. Magn. Mater.* 202, 157–62 (1999).
- [Suntola_1977] T. Suntola, J. Antson. *US patent* 4,058,430 (1977).
- [Suntola_1989] T. Suntola. Atomic layer epitaxy. *Materials Science Reports*, Volume 4, Issue 5, (1989).
- [Sztenkiel_2016] D. Sztenkiel, M. Foltyn, G.P. Mazur, R. Adhikari, K. Kosiel, K. Gas, M. Zgierski, R. Kruszka, R. Jakiela, T. Li, A. Piotrowska, A. Bonanni, M. Sawicki, T. Dietl. Stretching magnetism with an electric field in a nitride semiconductor. *Nature Communications* 7, 13232 (2016).
- [Sztenkiel_2020] D. Sztenkiel, K. Gas, J. Domagala, D. Hommel and M. Sawicki. Crystal field model simulations of magnetic response of pairs, triplets and quartets of Mn^{3+} ions in GaN. *New J. Phys.* 22 123016, (2020)
- [Takahashi_2000] M. Takahashi and H. Shoji. $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$ problem — giant magnetic moment or not. *J. Magn. Magn. Mater.* 208 145 (2000).
- [Taube_2011] A. Taube, S. Gierałowska, T. Gutt, T. Małachowski, I. Pasternak, T. Wojciechowski, W. Rzdokiewicz, M. Sawicki, A. Piotrowska. Electronic properties of thin HfO_2 films fabricated by atomic layer deposition on 4H-SiC. *Acta Phys. Pol.* 119, 696 (2011).
- [Technolutions] Materiały promocyjne firmy Technolutions
- [Titov_2005] 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, and Y. A. Uspenskii. X-ray absorption near-edge structure and valence state of Mn in $(\text{Ga},\text{Mn})\text{N}$. *Phys. Rev. B* 72, 115209 (2005).

- [Titov_2006] A. Titov, E. Kulatova, Y. A. Uspenskii, X. Biquard, D. Halley, S. Kuroda, E. Bellet-Amalric, H. Mariette, and J. Cibert. Pre-edge features in X-ray absorption structure of Mn in GaMnN, GaMnAs and GeMn. *J. Magn. Magn. Mater.* 300, 144 (2006).
- [Tokuda_2010] H. Tokuda, K. Kodama, and M. Kuzuhara. Temperature dependence of electron concentration and mobility in n-GaN measured up to 1020 K. *Applied Physics Letters*, 96(25) (2010).
- [Torzo_2022] G. Torzo, G. Delfitto. The lock-in amplifier: what is it for? how to build one?. *Rev. Bras. Ensino Fís.*. Vol. 44 (2022).
- [Twardowski_1985] A. Twardowski, M. von Ortenberg, and M. Demianiuk. Magnetization of ZnFeSe semimagnetic semiconductors. *J. Cryst. Growth* 72, 401 (1985).
- [Tsoi_1998] M. Tsoi, A. G. M. Jansen, J. Bass, W. C. Chiang, M. Seck, V. Tsoi, and P. Wyder. Excitation of a magnetic multilayer by an electric current. *Phys. Rev. Lett.* 80, 4281– 4284 (1998).
- [Tsunoda_2009] M. Tsunoda, Y. Komasaki, S. Kokado, S. Isogami, C. C. Chen, and M. Takahashi. Negative Anisotropic Magnetoresistance in Fe₄N Film. *Appl. Phys. Express* 2 083001 (2009).
- [Tsymbal_2019] E.Y. Tsymbal, I. Žutić. Spintronics Handbook, Second Edition: Spin Transport and Magnetism. *CRC Press* (2019).
- [Uchida_2008] K. Uchida, S. Takahashi, K. Harii, J. Ieda, W. Koshibae, K. Ando, S. Meakawa, and E. Saitoh. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature* 455, 778 (2008).
- [Ul-Hamid_2018] Ul-Hamid, Anwar. A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy. *Springer* (2018).
- [Varshni_1967] Y. P. Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica* 34, (1967).
- [Vurgaftman_2003] I. Vurgaftman, J. R. Meyer; *Band parameters for nitrogen-containing semiconductors*, Journal of Applied Physics, 94, no. 6 (2003).
- [Wang_2005] K. Wang, R. Champion, K. Edmonds, M. Sawicki, T. Dietl, C. Foxon, and B. Gallagher. Magnetism in (Ga,Mn)As Thin Films With TC Up To 173K. *AIP Conf. Proc.* 772, 333 (2005).
- [Wegrowe_1999] J. E. Wegrowe, D. Kelly, Y. Jaccard, P. Guittienne, and J. P. Ansermet. Current-induced magnetization reversal in magnetic nanowires. *Europhys. Lett.* 45, 626– 632 (1999).

- [Witowski_1999] A. M. Witowski, K. Pakuła, J. M. Baranowski, M. L. Sadowski, P. Wyder, Electron effective mass in hexagonal GaN. *Appl. Phys. Lett.* 75 4154 (1999).
- [Wołoś_2004] A. Wołoś, A. Wyszomolek, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Boćkowski, I. Grzegory, S. Porowski, and M. Potemski. Neutral Mn acceptor in bulk GaN in high magnetic fields. *Phys. Rev. B* 70 245202 (2004)
- [Wong_2010] Y.Y. Wong, E.Y. Chang, T.H. Yang, J.R. Chang, J.T. Ku, M.K. Hudait, W.C. Chou, M. Chen, K.L. Lin. The roles of threading dislocations on electrical properties of AlGaIn/GaN heterostructure grown by MBE. *J. Electrochem. Soc.* 157, H746 (2010).
- [Wu_2002] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K.M. Yu, J.W. Ager, III, E.E. Haller, H. Lu, W.J. Schaff. Effects of the narrow band gap on the properties of InN. *Physical Review B*, 66 201403 (2002).
- [Wunderlich_2010] J. Wunderlich, B.-G. Park, A. C. Irvine, L. P. Zarbo, E. Rozkotova, P. Nemec, V. Novak, J. Sinova, and T. Jungwirth. Spin Hall Effect transistor. *Science* 330, 1801 (2010).
- [Yamamoto_2013] T. Yamamoto, H. Sazawa, N. Nishikawa, M. Kiuchi, T. Ide, M. Shimizu, T. Inoue, M. Hata. Reduction in buffer leakage current with Mn-doped GaN buffer layer grown by metal organic chemical vapor deposition. *Japan. J. Appl. Phys.* 52, 08JN12 (2013).
- [Yamanouchi_2004] M. Yamanouchi, D. Chiba, F. Matsukura, and H. Ohno. Current-induced domain-wall switching in a ferromagnetic semiconductor structure. *Nature* 428, 539–542 (2004).
- [Yi-Feng_Wu_2001] Yi-Feng Wu, D. Kopolnek, J.P. Ibbetson, P. Parikh, B.P. Keller, U.K. Mishra; *IEEE Trans. Electron Devices*, 48, no. 3, (2001).
- [Yu_1998] L.S. Yu, Q.Z. Liu, Q.J. Xing, D.J. Qiao, S.S. Lau, J. Redwing. The role of the tunneling component in the current-voltage characteristics of metal-GaN Schottky diodes. *J. Appl. Phys.* 84, 2099 (1998).
- [Yuasa_2004] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials* 3, 868 (2004).
- [Yuasa_2007] S Yuasa and D D Djayaprawira. Giant tunnel magnetoresistance in magnetic tunnel junctions with a crystalline MgO(001) barrier. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 R337 (2007). DOI: 10.1088/0022-3727/40/21/R01
- [Zajac_2001] M. Zajac, R. Doradzinski, J. Gosk, J. Szczytko, M. Lefeld-Sosnowska, M. Kaminska, A. Twardowski, M. Palczewska, E. Grzanka, and W. Gebicki. Magnetic and optical properties of GaMnN magnetic semiconductor. *Appl. Phys. Lett.* 78, 1276 (2001).

[Zajac_2003] M. Zajac, J. Gosk, E. Grzanka, M. Kamińska, A. Twardowski, B. Strojek, T. Szyszko, S. Podsiadło. Possible origin of ferromagnetism in (Ga,Mn)N. *J. Appl. Phys.* 93, 4715 (2003).

[Zdanowski_1991] J. Zdanowski. Trawienie jonowe i plazmowe w technologii i badaniach. *Elektronika*, 7, 3-10 (1991).

[Zhou_2007] W. Zhou, Z. L. Wang. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. *Springer Science & Business Media*, New York; London (2007).

[4200-SC] 4200-SCS Semiconductor Characterization System QuickStart Manual