

„Struktura i własności hybrydowych nanodrutów magnetycznych na podstawie badań transmisyjnej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości przestrzennej i energetycznej”

Streszczenie

Odkrycie niskotemperaturowego ferromagnetyzmu w połowie XX wieku w półprzewodnikach domieszkowanych metalami przejściowymi (np. Mn), znanych pod nazwą rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych (*ang. Diluted Magnetic Semiconductors DMS*) otworzyło nowe perspektywy dla fizyki ciała stałego i inżynierii materiałowej. Ponadto, odkrycie to pozwoliło na badania nowych zjawisk fizycznych wiążących ferromagnetyzm z własnościami półprzewodnikowymi, zachęcając naukowców do szerszej eksploracji tej klasy materiałów pod kątem ich zastosowania w spintronice (dziedzinie wykorzystującej nie tylko ładunek, ale też spin elektronu). Dotychczasowe badania nad DMS, których głównym przedstawicielem jest (Ga,Mn)As o strukturze blendy cynkowej, pokazują że materiał ten (otrzymywany w postaci cienkich warstw) po odpowiedniej obróbce osiąga temperaturę Curie (T_C) ~ 200 K = -73 °C, która wyklucza jego zastosowanie w urządzeniach pracujących w temperaturze pokojowej. Jednym z pomysłów na wykorzystanie potencjału (Ga,Mn)As jest jego wygrzewanie i dzięki temu otrzymanie materiału hybrydowego będącego półprzewodnikiem z ferromagnetycznymi nanowtrąceniami, których T_C jest znacznie wyższe niż T_C materiału wyjściowego. W szczególności, taki nanokompozyt powstaje na drodze przemiany fazowej (Ga,Mn)As w kompozyt nanokryształów MnAs osadzonych w matrycy GaAs. Dane dostępne w literaturze wciąż nie dają jednoznacznych odpowiedzi na pytania dotyczące szczegółów mechanizmu i natury przejścia fazowego zachodzącego w DMS.

W niniejszej rozprawie dotychczasowy stan wiedzy został rozszerzony o dane oparte na badaniach eksperymentalnych, które zawierają opis dynamiki i kinetyki przemiany fazowej zachodzącej w (Ga,Mn)As, o wurcytowej (WZ) budowie krystalicznej, używając w tym celu zaawansowanych metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

(Ga,Mn)As o strukturze wurcytu może być uzyskany w postaci nanodrutów, w formie otoczki wokół wurcytowego rdzenia zbudowanego z arsenku galu, dziedzicząc jego krystaliczną strukturę. W związku z tym, przedmiotem niniejszej rozprawy są nanodrutu, które zostały wytworzone dzięki użyciu nierównowagowej metody wzrostu kryształów, tj. epitaksji z wiązek molekularnych (*ang. molecular beam epitaxy – MBE*). Technika ta umożliwia krystalizację roztworów stałych o składach chemicznych znacznie odbiegających od ich równowagi termodynamicznej i została użyta w niniejszej pracy do wytworzenia wurcytowych nanodrutów (o rdzeniach z GaAs i (Ga,In)As oraz otoczkach: (Ga,Al)As, (Ga,Mn)As, MnAs, GaAs).

Jednym z najważniejszych odkryć tego doktoratu było zaobserwowanie wysokotemperaturowego ferromagnetyzmu występującego w nanokryształach MnAs (powyżej 127°C = 400 K) i skorelowanie go z naprężeniami wywieranymi przez matrycę WZ-GaAs na nanokryształy, blokującymi ich magneto-strukturalną przemianę fazową (która dla objętościowego MnAs

Dzięki wnikliwej analizie danych zauważono uprzywilejowaną (anizotropową) nukleację nanokrystalitów i ich zwiększoną ruchliwość w płaszczyźnie bazalnej (0001), tj. prostopadle do osi nanodrutu, co zostało poparte teoretycznymi obliczeniami energii migracji dla dyfuzji Mn w WZ-GaAs odbywającej się poprzez mechanizm wakansowy (dla temperatur > 200 °C).

Zaobserwowano istotną różnicę pomiędzy WZ-Ga_{1-x}Mn_xAs zawierającym $x=6\%$ a $x=4\%$ Mn, dla których rozpoczęcie segregacji atomów manganu (zarodkowanie) zachodzi w innych temperaturach, odpowiednio 300 i 360 °C, po czym następuje przejście fazowe do α -MnAs w 350-400 °C (na zarejestrowanych obrazach widoczne prążki Moiré), a następnie w wyższych temperaturach (> 440 °C) ich rozrost (*ang. coarsening*).

W wyższych temperaturach (~ 500 °C) udało się zaobserwować ucieczkę nanokrystalitów MnAs do wolnych powierzchni nanodrutu. Z tego powodu rozszerzono badania *in-situ* o nanodruty zawierające dodatkową otoczkę (Ga,Al)As znajdującą się za otoczką (Ga,Mn)As i potwierdzono, że działa ona jak bariera dyfuzyjna dla nanokrystalitów MnAs, zatrzymując je wewnątrz nanodrutu.

Biorąc pod uwagę wszystkie powyższe aspekty, udało się zademonstrować metody kontrolowania procesu segregacji Mn w WZ-GaAs (będącym jedną z otoczek w nanodrutach) otrzymując oczekiwaną wielkość i rozkład przestrzenny powstających nanokrystalitów MnAs pod kątem ich potencjalnego zastosowania w nowych nano-urządzeniach spintornicznych.

Uzyskane unikalne dane eksperymentalne w odróżnieniu od większości danych dostępnych w literaturze (które zwykle dotyczą procesów wydzieleniowych w roztworach stałych tj. stopy metali), traktują o wydzieleniach w matrycy związku półprzewodnikowego i w tym sensie są pionierskie. Dodatkowo dotyczą związku wykrystalizowanego w termodynamicznie nietypowej dla GaAs strukturze wurcytu.

Analizy teoretyczne zamieszczone w tej pracy, wyznaczające ścieżki i energie migracji atomów manganu w WZ-GaAs, są punktem startowym dla kolejnych badań i otwierają nowe możliwości w stosowaniu inżynierii naprężeń dla materiałów o nietypowych strukturach krystalicznych w celu kontrolowania ich własności elektronowych i magnetycznych, a w konsekwencji zastosowanie ich w dziedzinie fizyki półprzewodników, stopów metalicznych (związków intermetalicznych) czy ceramiki.

Słowa klucze: wygrzewanie *in-situ*, HR-STEM, nanodruty, nanokrystality, wydzielenie, WZ-(Ga,Mn)As, MnAs

Anna Koleta