

Instytut Fizyki Jądrowej PAN
im. Henryka Niewodniczańskiego w Krakowie



Rozprawa doktorska pt.

MAGNETOTRANSPORTOWE WŁASNOŚCI ZŁĄCZY
METAL/TLENEK METALU/METAL

JULIUSZ CHOJENKA

Promotor:

Prof. dr hab. Marta Wolny-Marszałek

Promotor pomocniczy:

dr Arkadiusz Zarzycki

Kraków, 2022

Podziękowania

Ukończenie zaprezentowanej rozprawy doktorskiej byłoby niemożliwe bez pomocy wielu osób, którym chciałbym serdecznie podziękować.

Pani Marcie Wolny-Marszałek za opiekę, poświęcony czas, cierpliwość oraz konstruktywną krytykę potrzebną do napisania tej pracy.

Arkadiuszowi Zarzyckiemu za godziny naukowych dyskusji oraz cierpliwość przy odpowiadaniu na ciągłe pytania.

Marcinowi Perzanowskiemu za pomoc przy wykonywaniu eksperymentów oraz cenne uwagi dotyczące interpretacji.

Tamásowi Fodorowi z Instytutu Badań Jądrowych ATOMKI na Węgrzech za pomoc w wykonaniu eksperymentów SNMS oraz XPS.

Krystianowi Mrozowi z Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego za pomoc w wykonaniu eksperymentów spektroskopii UV-Vis.

Pracownikom IFJ — Michałowi Krupińskiemu, Mohammadowi Shakeriemu, Amandzie Bartkowiak, Małgorzacie Jasiurkowskiej-Delaporte, Piotrowi Koniecznemu oraz Magdalenie Fitcie — za wiele żartów i wspaniałą atmosferę.

Doktorantom — Oliwi Polit, Aleksandrze Pacanowskiej, Dominikowi Czerni oraz Wojciechowi Sasowi — za nieustanną motywację do pracy.

Mojej mamie za troskę i wychowanie.

Żonie Kindze za to, że jest i zawsze mnie wspiera.

Streszczenie

Magnetoopór jest jednym z najczęściej wykorzystywanych zjawisk magnetycznych w zastosowaniach komercyjnych takich jak magazynowanie danych na dyskach twardej wraz z ich odczytem za pomocą głowicy magnetooporowej, czy też czujnikach pola magnetycznego bądź w magnetycznych pamięciach operacyjnych. Obecnie bada się układy, w których łączy się właściwości półprzewodnikowe oraz magnetyczne, aby stworzyć urządzenia spintroniczne, charakteryzujące się niższym zużyciem energii i większą szybkością działania.

W poniższej pracy przedstawiłem metody wytworzenia złączy metal/tlenek metalu/metal, w których środkowa warstwa jest półprzewodnikiem powstałym poprzez anodyzację tytanu albo żelaza. Anodyzacja jest elektrochemicznym procesem służącym do produkcji tlenków metali przejściowych, charakteryzujących się występowaniem jednorodnych i uporządkowanych nanostruktur, które mogą przyjmować formę nanoporów lub nanorurek. Występowanie przestrzennie uporządkowanych struktur o rozmiarach dziesiątek nanometrów wpływa na własności magnetyczne oraz elektryczne całego złącza. Dodatkowo, anodyzacja jest procesem, który umożliwia kontrolowanie rozmiarów oraz typu nanostruktur za pomocą przyłożonego napięcia, kompozycji elektrolitu, temperatury oraz czasu.

Głównym celem niniejszej rozprawy było stworzenie nanostrukturyzowanego złącza Schottky'ego z dwiema barierami potencjału, które dodatkowo jest czułe na zewnętrzne pole magnetyczne. W trakcie badań wytworzyłem cztery kombinacje złączy metal/tlenek metalu/metal (użyte metale to Ti oraz Fe), a następnie wybrałem jedno z nich do dalszych badań dotyczących wpływu nanostrukturyzacji na jego własności fizyczne. Obrazowanie powierzchni tlenków pokazało ziarnistą morfologię w układach anodyzowanych przy niskim potencjale 5 V oraz nanoporowate struktury dla wyższych napięć 15 V oraz 60 V. Własności półprzewodnikowe potwierdziłem poprzez wyznaczenie wartości przerwy energetycznej równej 2,3 eV dla obu tlenków. Pomiarzy profili głębokościowych potwierdziły strukturę warstwową złączy, natomiast międzywierzchnia tlenek metalu/metal ujawniły występowanie dyfuzji tlenu do górnej warstwy metalu. Wyniki badań za pomocą magnetometru typu SQUID pozwoliły na określenie podstawowych wielkości magnetycznych. Ponadto, analiza pętli histerezy pokazała istnienie dwóch faz magnetycznych w badanych układach. Większość wytworzonych złączy charakteryzuje się przewodnictwem omowym, poza układem tytan/tlenek tytanu/żelazo o charakterystyce diody Schottky'ego posiadającym pojedynczą barierę potencjału w temperaturze pokojowej oraz dwie bariery energetyczne w temperaturze 50 K. Magnetoopór dla złączy o przewodnictwie omowym ma dodatnie wartości w temperaturze pokojowej oraz ujemne w temperaturze 5 K. Dla złącza Schottky'ego wartości magnetooporu są dodatnie w całym mierzonym zakresie temperatur, a także silnie zależą od polaryzacji prądu.

Abstract

Magnetoresistance is a phenomenon most often used in commercial applications such as data storage in hard drives, read-heads, magnetic field sensors, or in magnetic random access memories. At present, scientific interest focuses on systems which combine the semiconducting and magnetic properties for the creation of spintronic devices with low power consumption and high speed of work.

In this work, I present methods of the production of metal/metal oxide/metal junctions in which interlayer is a semiconductor made by anodization of titanium or iron. Anodization is an electrochemical process used for the fabrication of oxides with homogenous and well-ordered nanostructures in form of nanopores or nanotubes. The electrical and magnetic properties of investigated junctions are strongly influenced by the presence of spatially ordered structures of the size of tens nanometers. Additionally, anodization is a process that allows easy tuning of the sizes and types of nanostructures by the applied voltage, electrolyte composition, temperature, and time.

The main goal of this thesis was to create a nanopatterned Schottky junction with two potential barriers which is additionally sensitive to an external magnetic field. To achieve this aim I fabricated four combinations of metal/metal oxide/metal junctions (the metals used were Ti or Fe), and then selected one for further research on the effect of nanopatterning on its physical properties. Imaging of the oxide surfaces showed a granular morphology in anodized systems at a low potential of 5 V and nanoporous structures at higher voltages of 15 V and 6 V. I confirmed the semiconductor properties of oxides by determining the value of the energy gap equal to 2,3 eV for both oxides. Measurements of the depth profiles confirmed the layered structure of the junctions, while the oxide/metal interface revealed the presence of oxygen diffusion into the upper metal layer. The results of the research with the use of the SQUID magnetometer allowed to determine the basic magnetic quantities. Moreover, the analysis of the hysteresis loop showed the existence of two magnetic phases in the tested systems. Most of the fabricated junctions are characterized by ohmic conductivity, except for the titanium/titanium oxide/iron system with Schottky diode characteristics, having a single potential barrier at room temperature and two energy barriers at a temperature of 50 K. The magnetoresistance for junctions with ohmic conductivity is positive at room temperature and negative at 5 K. For the Schottky junction, the magnetoresistance values are positive in the entire measured temperature range, and also strongly depend on the current polarization.

Spis treści

Wstęp	5
1 Kontakt metal – półprzewodnik	8
1.1 Bariera metal – półprzewodnik	8
1.2 Przepływ prądu w złączu metal-półprzewodnik	12
1.3 Kontakt omowy pomiędzy metalem i półprzewodnikiem	14
1.4 Półprzewodnikowe tlenki metali	16
2 Metody eksperymentalne	20
2.1 Osadzanie warstw metalicznych	20
2.2 Anodyzacja warstw metalicznych	22
2.3 Skaningowa mikroskopia elektronowa	24
2.4 Dyfrakcja rentgenowska	26
2.5 Spektroskopia UV-Vis	27
2.6 Spektroskopia masowa wtórnych atomów neutralnych	29
2.7 Spektroskopia fotoelektronów z zakresu promieniowania X	31
2.8 Magnetometria SQUID	32
2.9 Pomiary przewodnictwa elektrycznego	34

3	Opis preparatyki złączy	36
4	Właściwości złączy z mezoporowatymi tlenkami	39
4.1	Struktura złączy	39
4.2	Własności elektryczne złączy	42
4.3	Własności magnetyczne złączy	47
4.4	Własności magetotransportowe złączy	53
5	Właściwości nanostrukturyzowanych złączy Ti/ATiO/Fe	58
5.1	Morfologia i struktura	58
5.2	Transport elektryczny w nanoporowatych złączach	63
5.3	Wpływ nanostrukturyzacji na właściwości magnetyczne	67
5.4	Własności magnetooporowe	73
6	Złącze z dwiema barierami potencjału	78
6.1	Morfologia oraz własności strukturalne i magnetyczne złącza S-TAF	78
6.2	Zależność temperaturowa oporu oraz charakterystyki prądowo-napięciowe dla złącza S-TAF	81
6.3	Magnetoopór dla złącza S-TAF	84
	Podsumowanie	88
	Bibliografia	92

Wraz z szybkim rozwojem branży energetycznej, elektroniki samochodowej oraz elektroniki użytkowej wzrasta zapotrzebowanie na wysokowydajne urządzenia półprzewodnikowe. Głównym komponentem wykorzystywanym w nowoczesnej elektronice są złącza metal-półprzewodnik, które można podzielić na dwa typy: omowe, charakteryzujące się liniową zależnością prądu od napięcia oraz prostownicze, inaczej nazywane złączami Schottky'ego o nieliniowej charakterystyce prądowo-napięciowej. Złącza Schottky'ego są niezbędne do właściwej pracy urządzeń takich jak: diody, diody waraktorowe, tranzystory polowe MESFET, tranzystory z wysoką ruchliwością elektronów HEMT czy też tranzystory bipolarne z heterozłączem [1].

Nowym kierunkiem badań są złącza metal/półprzewodnik, w których warstwa metaliczna wykazuje właściwości ferromagnetyczne. W tego typu układach może zachodzić zjawisko wstrzykiwania spinowego, czyli indukowania przepływu spinowo spolaryzowanego prądu przez półprzewodnik. Realizacja układu ferromagnetyk/półprzewodnik, który będzie się charakteryzował wysoką wydajnością zjawiska wstrzykiwania spinów, pozwoli na wytworzenie tranzystorów spinowych a także innych urządzeń spintronicznych np. magnetycznych pamięci operacyjnych MRAM [2].

Zwiększenie polaryzacji spinowej w magnetycznych złączach Schottky'ego jest możliwe poprzez użycie silnie domieszkowanego i zdegenerowanego półprzewodnika. W takim materiale powstają dodatkowe stany energetyczne, nazywane stanami powierzchniowymi, dla których prawdopodobieństwo przeskoaku elektronu jest zależne od jego spinu [3]. Jakość międzywierzchni w złączach ferromagnetyk/półprzewodnik również wpływa na polaryzację spinową, co zostało teoretycznie obliczone przez Roundy'ego oraz Raikha [4]. Autorzy pokazali, że dla układów o wysokiej szorstkości międzywierzchni dochodzi do wzmocnienia polaryzacji spinowej, co wynika ze zmiany lokalnego rozkładu pola elektrycznego na nanostrukturach.

W niniejszej rozprawie opiszę własności magnetotransportowe nanostrukturizowanych złą-

czach metal / tlenek metalu / metal, gdzie warstwy metaliczne będą się składać z tytanu lub żelaza, a warstwą półprzewodnikową będzie tlenek tytanu albo tlenek żelaza. Oba tlenki są półprzewodnikami typu n o szerokiej przerwie energetycznej oraz posiadają wysoką stabilność chemiczną i termiczną. Ponadto najczęściej spotykane tlenki żelaza mają własności ferromagnetyczne w temperaturze pokojowej, natomiast w tlenkach tytanu jest możliwa indukcja samoistnego namagnesowania wynikającego z obecności wakancji tlenowych [5, 6]. Ważnym ze względów komercyjnych jest również niski koszt produkcji tych tlenków metali przejściowych oraz fakt, że są nietoksyczne. Dodatkowo, wybierając odpowiednią metodę wytwarzania można w łatwy sposób uzyskać tlenki o różnej morfologii powierzchni. Kontrola morfologii powierzchni tlenków pozwoli na modyfikację jakości międzywierzchni w złączu metal-półprzewodnik i zmianę własności transportowych w takim układzie.

Do produkcji tlenków metali przejściowych wykorzystałem elektrochemiczny proces anodyzacji, który umożliwia wytworzenie nanostrukturyzowanych układów takich jak nanorurki i nanopory. Anodyzacja umożliwia łatwą kontrolę parametrów takich jak średnica nanoporów lub długość nanorurek poprzez dobór warunków procesu takich jak przyłożone napięcie elektryczne, czas oraz skład elektrolitu. Przykładowo, wyższe napięcia anodyzacji skutkują większymi rozmiarami nanostruktur a wydłużenie procesu pozwala osiągnąć wyższe uporządkowanie przestrzenne porów lub rurek.

Jednym z celów poniższej pracy jest zbadanie wpływu nanostrukturyzacji oraz morfologii międzywierzchni na właściwości magnetotransportowe złączy metal / tlenek metalu / metal. Kolejnym celem jest uzyskanie złącza z dwiema barierami potencjału odpowiednio na międzywierzchniach metal/tlenek metalu oraz tlenek metalu/metal. Istnienie barier potencjału powinno spowodować pojawienie się zależności własności magnetotransportowych od polaryzacji prądu, wynikającą z polaryzacji spinowej elektronów.

W pierwszym rozdziale omówiłem strukturę pasmową złączy metal-półprzewodnik przy tworzeniu się bariery potencjału. Dodatkowo opisałem podstawowe mechanizmy przewodnictwa elektrycznego dla takich układów, którymi są: emisja termiczna, dyfuzja oraz tunelowanie nośników. Wyjaśniłem także możliwe przyczyny powstawania kontaktów omowych. Na koniec przedstawiłem przegląd badań dotyczących złączy Schottky'ego z półprzewodnikowymi tlenkami metali.

W dwóch pierwszych sekcjach rozdziału drugiego opisałem metody wytwarzania układów metal / tlenek metalu / metal, na które składają się nanoszenie cienkich warstw z fazy gazowej przy wykorzystaniu wiązki elektronów oraz elektrochemiczny proces anodyzacji, pozwalający na uzyskanie nanostrukturyzowanych tlenków metali. W kolejnych częściach omówiłem wykorzystane metody charakteryzacji materiałowej takie jak: dyfrakcja rentgenowska (XRD), spektroskopia fotoelektronów z zakresu promieniowania X (XPS), skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia masowa wtórnych atomów neutralnych (SNMS), spektroskopia

UV-Vis oraz magnetometria typu SQUID i pomiary przewodnictwa elektrycznego.

Rozdział trzeci jest poświęcony szczegółowemu opisowi preparatyki układów metal / tlenek metalu / metal, w którym zawarłem informacje o składzie pierwiastkowym wszystkich typów przygotowanych złączy. W tej części pokazałem również właściwości półprzewodnikowe wytworzonych tlenków wraz z wyznaczeniem dla nich wartości przerwy energetycznej.

W rozdziale czwartym skupiłem się na opisie właściwości strukturalnych, elektrycznych oraz magnetycznych czterech typów złączy: tytan/tlenek tytanu/tytan, tytan/tlenek tytanu/żelazo, żelazo/tlenek żelaza/tytan, żelazo/tlenek żelaza/żelazo. Tlenki w tych złączach były wykonane przy użyciu procesu anodyzacji z niskim przyłożonym napięciem (5 V), co zapewniło ciągłą warstwę tlenku na powierzchni metalu.

Kolejny rozdział zawiera porównanie złączy tytan/tlenek tytanu/żelazo, które charakteryzują się różną morfologią tlenku, począwszy od ciągłej warstwy (5 V), poprzez nanopory o wewnętrznej średnicy około 20 nm (15 V), do dużych nanoporów o średnicy około 50 nm (60 V). Szczególną uwagę w tym rozdziale poświęciłem właściwościom magnetycznym złączy, ze względu na dwufazowy charakter pętli namagnesowania dla układu z porami o średnicy 20 nm oraz nietypowy przebieg krzywych ZFC-FC z maksimum przy około 50 K. Przy pomiarach magnetooporu w funkcji temperatury również pojawia się ekstremum w podobnej temperaturze, co wskazuje na wspólne źródło tego zjawiska.

W rozdziale szóstym przedstawiam wyniki dla pojedynczego układu tytan/tlenek tytanu/żelazo, dla którego wielkość nanostruktur wynosi około 20 nm. Charakterystyka prądowo-napięciowa tego złącza pokazuje zachowanie diody Schottky'ego z wyraźnie widocznym kierunkiem przewodnictwa. Co ciekawe, w temperaturze pokojowej jest to złącze z jedną barierą potencjału, natomiast przy ochłodzeniu do 50 K, pojawia się druga bariera potencjału. Dodatkowo własności magnetooporowe tego złącza są silnie zależne od polaryzacji płynącego prądu.

Poniższa rozprawa kończy się podsumowaniem, które zawiera opis najważniejszych wyników ze szczególnym podkreśleniem właściwości transportowych badanych złączy. Przedstawione wyniki są częścią prowadzonych badań, których szerszym celem jest wytworzenie złączy metal / tlenek metalu / metal opartych na półprzewodnikowych lub półmetalicznych magnetycznych tlenkach metali przejściowych.

Kontakt metal – półprzewodnik

W tym rozdziale rozprawy przedstawię mechanizm powstawania bariery potencjału na granicy metal-półprzewodnik oraz opiszę mechanizmy przewodnictwa dla takich układów. W dalszej części dokonam krótkiego omówienia aktualnego stanu wiedzy dotyczącego złączy, w których warstwę półprzewodnika tworzy tlenek metalu.

1.1 Bariera metal – półprzewodnik

Przewodnictwo elektryczne w ciele stałym jest opisywane za pomocą kwantowomechanicznej teorii pasmowej, która zakłada, że elektrony w materiale mogą znajdować się wyłącznie na dyskretnych poziomach energetycznych nazywanych pasmami dozwolonymi. W uproszczeniu przyjmuje się istnienie dwóch podstawowych pasm dozwolonych:

- pasmo walencyjne, które odpowiada energiom elektronów walencyjnych związanych z jądrem atomu;
- pasmo przewodnictwa, opisujące elektrony walencyjne uwolnione z atomu, będące równocześnie nośnikami ładunku w ciele stałym.

Pasmo przewodnictwa posiada wyższą energię niż pasmo walencyjne, a różnica pomiędzy tymi pasmami tworzy pasmo zabronione, w którym nie występują poziomy energetyczne możliwe do obsadzenia przez elektrony. Szerokość pasma zabronionego nosi nazwę przerwy energetycznej E_g i oznacza minimalną energię potrzebną, aby elektron przeskoczył z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

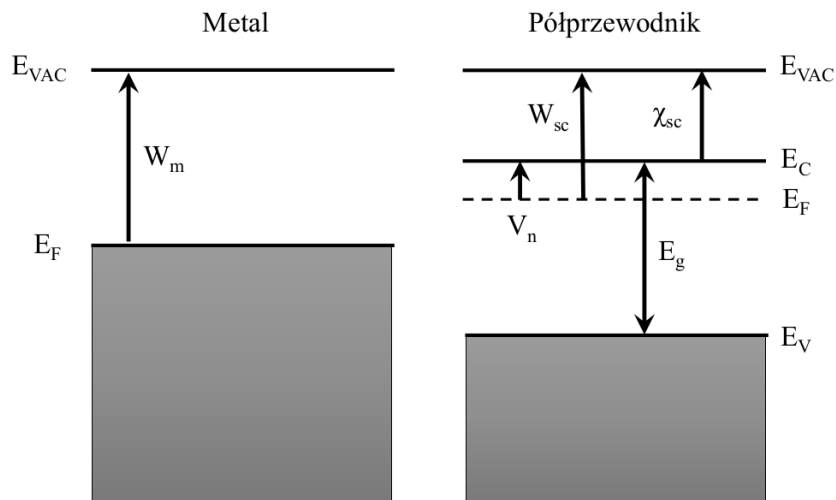
Dla przewodników metalicznych przerwa energetyczna nie występuje, co może być spowodowane przekrywaniem się pasma przewodnictwa oraz walencyjnego, lub częściowym obsadzeniem pasma walencyjnego. W obu przypadkach w materiale występują swobodne nośniki

ładunku odpowiedzialne za przepływ prądu. Ze względu na istnienie przerwy energetycznej w półprzewodnikach, przepływ prądu jest możliwy wyłącznie po przeskoczeniu elektronów do pasma przewodnictwa. Schematyczne przedstawienie modelu pasmowego dla metali oraz półprzewodników w warunkach równowagowych przedstawiłem na rys. 1.1. Parametrem opisującym zdolność materiału do emisji elektronów oraz określającym kontaktową różnicę potencjałów na granicy dwóch różnych materiałów jest praca wyjścia. Praca wyjścia metalu W_m (półprzewodnika W_{sc}) jest definiowana jako minimalna energia kinetyczna wymagana, aby elektron opuścił powierzchnię materiału i stał się elektronem swobodnym w temperaturze 0 K. Przykładowe wartości pracy wyjścia dla różnych pierwiastków zamieściłem w tabeli 1.1.

Tabela 1.1: Wartości pracy wyjścia dla wybranych pierwiastków.

Z	Metal	W_m (eV)	Z	Metal	W_m (eV)	Z	Metal	W_m (eV)
14	Si	4,9	28	Ni	4,9	47	Ag	4,7
22	Ti	4,1	32	Ge	5,0	78	Pt	5,3
26	Fe	4,4	33	As	3,75	79	Au	4,8

W przypadku półprzewodników energia Fermiego silnie zależy od temperatury oraz domieszkowania. Z tego powodu, lepszym parametrem do scharakteryzowania własności takiego materiału jest powinowactwo elektronowe χ_{sc} , będące z definicji różnicą pomiędzy poziomem próżni E_{vac} a krawędzią pasma przewodnictwa E_c , co można zapisać jako: $\chi_{sc} = E_{vac} - E_c > 0$.



Rysunek 1.1: Struktura pasmowa w metalu i półprzewodniku.

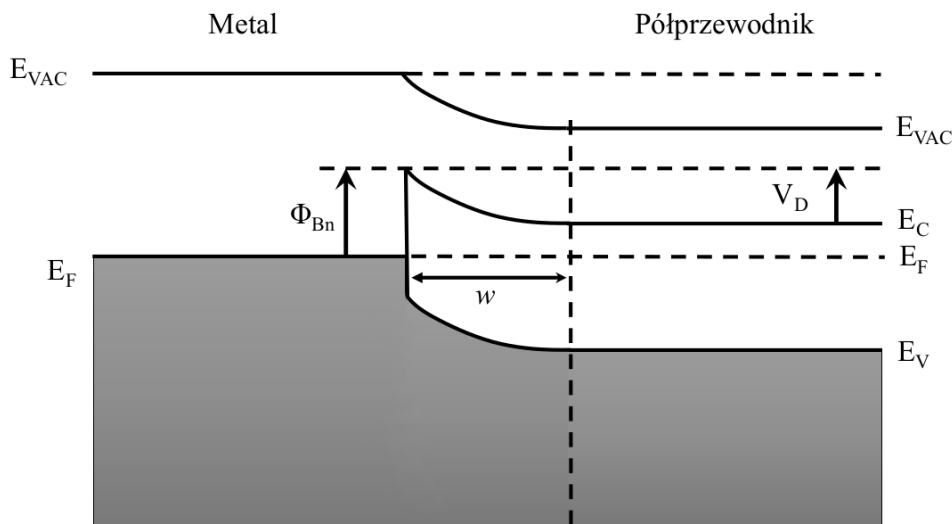
Układy metal-półprzewodnik w bezpośrednim kontakcie tworzą złącze elektryczne, które występują w dwóch podstawowych rodzajach. Pierwszym z nich jest złącze Schottky'ego o własnościach prostowniczych, charakteryzujące się niesymetryczną zależnością prądowo-napięciową z wyraźnym kierunkiem przewodnictwa oraz kierunkiem zaporowym. Drugi typ

złącza metal-półprzewodnik to kontakt omowy, którego charakterystyka prądowo-napięciowa jest liniowa dla dodatniej oraz ujemnej polaryzacji prądu, czym spełnia prawo Ohma. W tej części rozprawy wyjaśnię mechanizmy powstawania prostowniczego złącza metal-półprzewodnik, natomiast szczegółowego omówienia kontaktów omowych w układach metal-półprzewodnik dokonam w części 1.3.

Rysunek 1.2 przedstawia schematyczną strukturę pasmową układu metal-półprzewodnik w bezpośrednim kontakcie, w sytuacji, gdy poziom Fermiego metalu jest niższy niż poziom Fermiego półprzewodnika. W momencie kontaktu metal-półprzewodnik dochodzi do wyrównania tych poziomów pomiędzy materiałami. W przypadku, gdy energia Fermiego półprzewodnika przed kontaktem jest wyższa niż dla metalu ($E_{F,sc} > E_{F,m}$), elektrony będą przepływać z półprzewodnika do metalu. Oznacza to, że powierzchnia metalu w punkcie styku zostanie ujemnie naładowana, co z kolei będzie kompensowane przez ładunek dodatni po stronie półprzewodnika. Całość stworzy warstwę z przestrzennym rozkładem ładunku elektrycznego, noszącą nazwę warstwy zubożonej. Zgodnie z modelem Schottky’ego-Motta [7, 8], wysokość bariery potencjału dla półprzewodnika typu n ϕ_{Bn} można zapisać jako:

$$\phi_{Bn} = W_m - \chi_{sc}, \quad (1.1)$$

Wzór ten jest słuszny przy założeniu, że kontakt jest idealny, co oznacza niezdegenerowany półprzewodnik, dla którego nie występują stany powierzchniowe.



Rysunek 1.2: Struktura pasmowa złącza metal-półprzewodnik.

Podobnie dla półprzewodnika typu p wysokość bariery potencjału dla idealnego kontaktu można przedstawić jako:

$$\phi_{Bp} = \frac{E_g}{q} - (W_m - \chi_{sc}) = \frac{E_g}{q} - \phi_{Bn}, \quad (1.2)$$

gdzie E_g oznacza wartość przerwy energetycznej półprzewodnika, natomiast q jest ładunkiem elektrycznym. Rozważania w dalszej części rozprawy będą ograniczone wyłącznie do półprzewodników typu n . Warto zauważyć, że w miejscu kontaktu pomiędzy metalem a półprzewodnikiem pojawia się obszar, w którym dochodzi do spadku napięcia. Pojawiająca się różnica potencjałów nosi nazwę napięcia kontaktowego albo potencjału dyfuzyjnego V_D , który może być wyrażony jako:

$$V_D = W_m - W_{sc} = \phi_{Bn} - V_n, \quad (1.3)$$

gdzie potencjał Fermiego można zapisać jako $V_n = (E_c - E_F)/q = (k_B T/q) \ln(N_c/N_D)$, a N_c oraz N_D oznacza odpowiednio koncentrację nośników na krawędzi pasma przewodnictwa i koncentrację domieszek w półprzewodniku.

Wysokość bariery potencjału można określić za pomocą reguły Schottky'ego-Motta dla idealnego kontaktu metal-półprzewodnik ze wzoru 1.1. W układach rzeczywistych mogą występować stany powierzchniowe, prowadząc przy ich dużej koncentracji do samoistnego zakrzywienia pasma walencyjnego oraz przewodnictwa i samoistnego powstania warstwy zubożonej. Powoduje to, że powstała na granicy metal-półprzewodnik bariera potencjału jest niezależna od wartości pracy wyjścia użytego metalu.

Aby wyliczyć szerokość warstwy zubożonej oraz opisać rozkład przestrzenny ładunku i wartość pola elektrycznego dla złącza metal-półprzewodnik należy znaleźć rozwiązanie równania Poissona dla przestrzennie naładowanego obszaru (ang. *space-charge region*) przy użyciu odpowiednich warunków brzegowych, mianowicie obszar półprzewodnika poza warstwą zubożoną jest neutralny elektrycznie, natomiast w miejscu kontaktu pomiędzy materiałami istnieje bariera potencjału. Jednowymiarowe równanie Poissona dla warstwy zubożonej w złączu Schottky'ego jest dane wzorem:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon_s}, \quad (1.4)$$

gdzie ϵ_s to stała dielektryczna półprzewodnika, natomiast ϵ_0 oznacza przenikalność elektryczną próżni. Gęstość ładunku ρ dla obszaru $0 < x < w$, gdzie 0 oznacza kontakt metal-półprzewodnika a w jest szerokością warstwy zubożonej, można zapisać jako:

$$\rho = q[N_D - n(x)], \quad (1.5)$$

przy czym $n(x)$ jest gęstością elektronową w warstwie zubożonej. Na potrzeby tej pracy zdecydowałem pominąć poszczególne kroki rozwiązania równania 1.4, które można znaleźć w wielu podręcznikach [9, 10]. Podaję jedynie wyliczoną szerokość warstwy zubożonej, gdy do złącza metal-półprzewodnik jest przyłożone napięcie V_a . Równanie na szerokość warstwy zubożonej

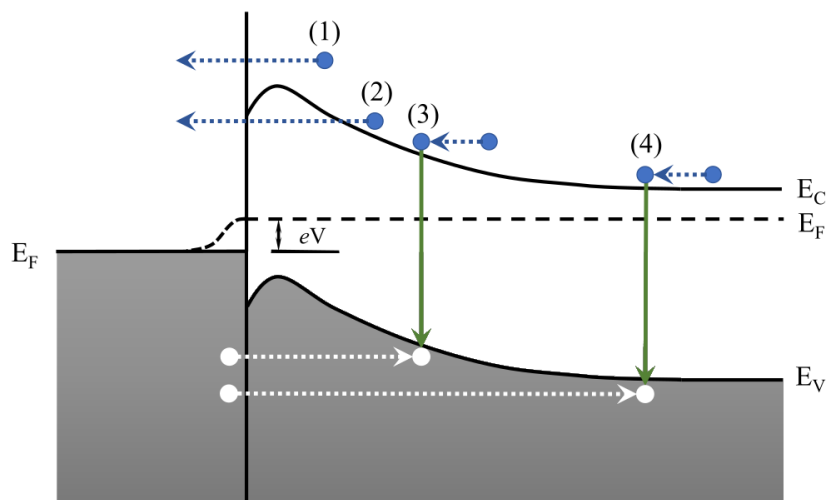
przyjmuje postać:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_s(V_D - V_a)}{qN_D}}. \quad (1.6)$$

Co warto zauważyć, szerokość warstwy zubożonej jest wprost proporcjonalna do pierwiastka z przyłożonego napięcia V_a oraz jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka z koncentracji domieszek w półprzewodniku. Zwiększenie napięcia elektrycznego w układzie metal-półprzewodnik z barierą potencjału będzie prowadzić do zmniejszenia zakresu obszaru przestrzennie naładowanego, gdy prąd będzie płynął w kierunku przewodzenia ($V_a \geq 0$) oraz dla przeciwnej polaryzacji ($V_a < 0$) dojdzie do powiększenia tego obszaru.

1.2 Przepływ prądu w złączu metal-półprzewodnik

Złącze metal-półprzewodnik z barierą Schottky'ego jest układem o przewodnictwie nośników większościowych, czyli elektronów (dziur) w przypadku półprzewodnika typu n (typu p). Takie zachowanie jest odmienne niż znane dla złącza pn , gdzie oba rodzaje nośników uczestniczą w przewodzeniu prądu. Na rys. 1.3 przedstawiłem możliwe mechanizmy transportu elektrycznego dla półprzewodnika typu n .



Rysunek 1.3: Schematyczne przedstawienie mechanizmów przewodnictwa dla układu metal-półprzewodnik pod wpływem przyłożonego napięcia.

Emisja termiczna (1) zakłada ruch elektronów powyżej bariery potencjału i wymaga gorących elektronów o odpowiednio wysokiej energii kinetycznej, która jest większa niż wysokość bariery ϕ_{Bn} . Tunelowanie (2) przez barierę potencjału jest istotnym mechanizmem dla układów o wysokiej koncentracji domieszek, które powodują zwężenie bariery. Dodatkowo możliwe są

jeszcze rekombinacja (3) nośników ładunku w warstwie zubożonej oraz iniekcja dziury (4) z metalu do półprzewodnika i rekombinacja.

Transport nośników ładunku a tym samym przepływ prądu w złączach Schottky'ego najczęściej jest opisywany przy użyciu modelu emisji termicznej wprowadzonego przez Bethego albo modelu dyfuzyjnego zaproponowanego przez Schottky'ego. W modelu emisji termicznej całkowity prąd płynący w złączu w funkcji temperatury T oraz przyłożonego napięcia V_a jest dany wyrażeniem:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (1.7)$$

gdzie k_B jest stałą Boltzmana a gęstość prądu nasycenia J_0 jest dana wzorem:

$$J_0 = A^* T^2 \exp \left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T} \right), \quad (1.8)$$

gdzie A^* jest stałą Richardsona, którą można obliczyć z wyrażenia $A^* = 4\pi m^* q k_B^2 / h^3$, w którym m^* oznacza masę efektywną elektronu oraz h jest stałą Plancka. Dla elektronów w próżni stała Richardsona wynosi około $120 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$.

W modelu dyfuzyjnym całkowita gęstość prądu płynącego przez układ wyrażona w równaniu 1.7 jest identyczna, natomiast gęstość prądu nasycenia przyjmuje postać:

$$J'_0 = \left(\frac{q^2 D_n N_c}{k_B T} \right) \sqrt{\frac{2q(V_D - V_a) N_D}{\epsilon_0 \epsilon_s}} \exp \left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T} \right), \quad (1.9)$$

gdzie D_n jest stałą dyfuzji nośników ładunku w warstwie zubożonej. Porównanie modelu Bethego oraz modelu Schottky'ego pokazuje, że równanie emisji termicznej jest silnie zależy od temperatury układu, natomiast w modelu dyfuzyjnym dominującym czynnikiem determinującym gęstość prądu jest przyłożone napięcie elektryczne.

Ostatecznie, oba powyższe modele zostały połączone w jeden przez Crowella oraz Sze [11], którzy wykorzystali warunki brzegowe dla termicznej szybkości rekombinacji na międzywierzchni metal-półprzewodnik oraz rozważali efekty rozpraszania elektronów na fononach optycznych i kwantowo-mechaniczne odbicia na granicy metal-półprzewodnik. Gęstość prądu wyprowadzona przy użyciu powyższych założeń przyjmuje postać:

$$J = \frac{q N_c v_R}{1 + v_R / v_D} \exp \left(-\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T} \right) \left[\exp \left(\frac{qV_a}{k_B T} \right) - 1 \right], \quad (1.10)$$

gdzie v_R jest szybkością rekombinacji na międzywierzchni, natomiast v_D określa szybkość dyfuzji związaną z transportem elektronowym w warstwie zubożonej. Jeżeli v_R jest dużo większe

niż v_D to w układzie dominuje mechanizm dyfuzyjny, natomiast w odwrotnym przypadku, przeważający przyczynę do płynącego prądu pochodzi z emisji termicznej.

Pozostaje jeszcze do omówienia jeden mechanizm przewodnictwa w złączach Schottky’ego, w przypadku gdy warstwa półprzewodząca jest zdegenerowana. Półprzewodnik zdegenerowany charakteryzuje się dużą koncentracją domieszek, bądź defektów, które sprawiają, że przewodnictwo materiału jest bliższe metalicznemu niż półprzewodnikowemu. Prowadzi to do sytuacji, w której następuje zmniejszenie szerokości warstwy zubożonej, w wyniku czego prąd przepływający przez granicę między metalem a półprzewodnikiem jest zdominowany przez proces tunelowania. W takim przypadku gęstość prądu można przedstawić jako:

$$J_t \approx \exp\left(-\frac{q\phi_{Bn}}{E_{00}}\right), \quad (1.11)$$

gdzie $E_{00} = (q\hbar/2)\sqrt{N_D/m^*\epsilon_0\epsilon_s}$, a \hbar oznacza zredukowaną stałą Plancka. Z powyższego równania wynika, że gęstość prądu tunelowania rośnie wykładniczo wraz z pierwiastkiem koncentracji domieszek oraz w taki sam sposób maleje przy wzroście wysokości bariery potencjału. Taki mechanizm przewodnictwa będzie dominować w układach silnie domieszkowanych lub o dużej koncentracji defektów i stanów powierzchniowych.

1.3 Kontakt omowy pomiędzy metalem i półprzewodnikiem

Pojęcie kontaktu omowego odpowiada sytuacji, w której charakterystyka prądowo-napięciowa złącza metal-półprzewodnik w kierunku przewodnictwa oraz zaporowym jest liniowa i symetryczna. W układach rzeczywistych przyjmuje się, że mamy do czynienia z kontaktem omowym w sytuacji, gdy spadek napięcia na granicy metal-półprzewodnik jest relatywnie mały w porównaniu do spadku napięcia w całej objętości półprzewodnika. Dodatkowo, omowy charakter układu będzie się manifestował jako niski opór kontaktowy R_c . Opór kontaktowy jest definiowany jako odwrotność pochodnej prądu po napięciu dla wartości napięcia $V = 0$, co można przedstawić jako:

$$R_c = \left(\frac{\partial I}{\partial V}\right)_{V=0}^{-1}. \quad (1.12)$$

Równanie 1.12 pozwala na charakteryzację i porównanie pomiędzy różnymi układami metal-półprzewodnik oraz może być pomocne przy określeniu mechanizmu przewodnictwa w układach o liniowej charakterystyce prądowo-napięciowej. Transport elektryczny w tego rodzaju złączach może się różnić, co wynika z odmiennych mechanizmów przepływu prądu, które schematycznie przedstawiłem na rys. 1.4.

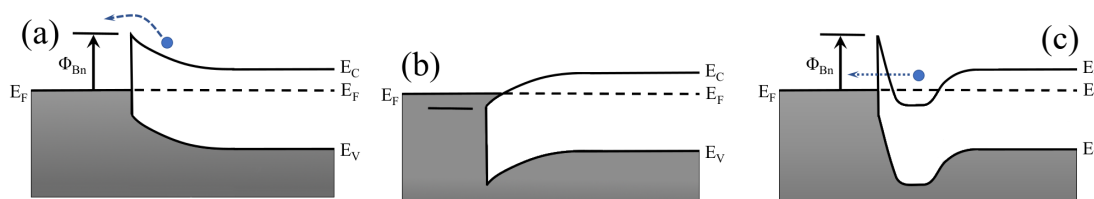
Można wyróżnić trzy główne przyczyny powstawania kontaktów omowych dla złącza metal-półprzewodnik, są to:

- niska bariera potencjału na międzywierzchni,
- powstanie warstwy akumulacyjnej na granicy metal-półprzewodnik,
- wąska warstwa zubożona.

Generalnie przewodnictwo prądu dla kontaktów omowych opartych na złączu metal/półprzewodnik typu n jest najczęściej zdominowane przez proces emisji termicznej (rys. 1.4a). W takim przypadku wyrażenie na opór kontaktowy można zapisać w postaci [10]:

$$R_c = \left(\frac{k_B}{qA^*T} \right) \exp \left(\frac{q\phi_{Bn}}{k_B T} \right). \quad (1.13)$$

Z powyższego równania wynika, że aby otrzymać niski opór kontaktowy, to bariera potencjału na granicy warstw powinna być jak najmniejsza, natomiast nawet niewielkie obniżenie jej wysokości będzie skutkowało bardzo dużą redukcją w wartości R_c .



Rysunek 1.4: Schematyczne struktury pasmowe dla układów metal-półprzewodnik charakteryzujących się kontaktem omowym, wynikającym z: a) niskiej bariery potencjału, b) istnienia warstwy akumulacyjnej, c) tunelowania poprzez barierę potencjału.

Kontakt omowy pojawia się również, gdy praca wyjścia dla metalu jest niższa niż dla półprzewodnika typu n , czyli $W_m < E_{vac} - E_F$. Prowadzi to do powstania warstwy akumulacyjnej i braku bariery potencjału (rys. 1.4b). Takie zachowanie prowadzi do swobodnego przepływu nośników pomiędzy metalem a półprzewodnikiem.

Dla układów silnie domieszkowanych (rys. 1.4c), w których warstwa zubożona jest wąska, głównym wkładem do przewodnictwa jest proces tunelowania, dla którego opór kontaktowy jest wyrażony wzorem:

$$R_c = \exp \left[\left(\frac{2\phi_{Bn}}{\hbar} \right) \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_s m^*}{N_D}} \right]. \quad (1.14)$$

Wartość oporu kontaktowego, wynikającego z procesu tunelowania nośników ładunku, jest niezależna od temperatury złącza, natomiast wykazuje zależność wykładniczą od koncentracji domieszek N_D oraz wysokości bariery potencjału.

Najczęściej stosowanymi strategiami w celu stworzenia kontaktu omowego w układach metal-półprzewodnik są:

1. Dobór materiałów ze względu na pracę wyjścia.
2. Naniesienie cienkiej, silnie domieszkowanej warstwy na podłoże o takim samym typie domieszki, aby wytworzyć złącze n^{++}/n albo p^{++}/p o warstwowym rozłożeniu nośników ładunku na powierzchni półprzewodnika. Spowoduje to zmniejszenie szerokości warstwy zubożonej oraz wymusi silne tunelowanie.
3. Zbudowanie heterozłącza przy użyciu materiałów o różnej koncentracji domieszek i małej przerwie energetycznej (np. n^+ -InAs/ n^+ -GaAs).
4. Zwiększenie gęstości centrów rekombinacji na powierzchni półprzewodnika, tak aby powierzchnia pochłaniała jak największą liczbę nośników większościowych w punkcie styku.

Zwykle wytworzenie kontaktów omowych wymaga użycia wieloetapowych procedur, które zakładają modyfikację warstwy półprzewodnikowej, tak aby ją wzbogacić o nośniki ładunków blisko powierzchni kontaktu, albo stworzenie wielowarstwowego heterozłącza z gradientem koncentracji nośników ładunku. Można również wprowadzić defekty powierzchniowe, aby zwiększyć powierzchnię styku pomiędzy metalem oraz półprzewodnikiem, co skutkuje łatwiejszą rekombinacją.

1.4 Półprzewodnikowe tlenki metali

Półprzewodniki charakteryzujące się szerokimi przerwami energetycznymi o wartościach E_g większych niż 2 eV są doskonałym kandydatem do różnorodnych zastosowań takich jak: elektronika operująca w podwyższonych temperaturach [12], urządzenia zasilające [13], czujniki promieniowania UV [14], czujniki gazów [15], elementy ogniw fotowoltaicznych [16], pamięci operacyjne [17] oraz wiele innych. Istnieje wiele półprzewodnikowych tlenków metali, które posiadają różnorodne właściwości fizyczne oraz fizykochemiczne, jednak na cele niniejszej rozprawy skupię się wyłącznie na opisie złączy bazujących na tlenkach tytanu oraz tlenkach żelaza, ponieważ stanowią one podstawę badań omawianych w niniejszej pracy.

Dwutlenek tytanu jest jednym z najszerzej badanych półprzewodników tlenkowych ze względu na swoje właściwości elektryczne oraz optyczne, które głównie zależą od wielkości kryształitów, kształtu oraz fazy krystalicznej tego materiału. Dla TiO_2 istnieją trzy różne struktury krystaliczne: anataz, rutyl oraz brukit. Alotropowość tlenku tytanu jest powodem różnic w strukturze elektronowej poszczególnych faz. Dla rutylu występują dwa rodzaje przerwy energetycznej:

prosta (3,06 eV) oraz skośna (3,10 eV), natomiast w anatazie jest obserwowana tylko przerwa skośna (3,20 eV). Natomiast dla brukitu szerokość przerwy nie została wyznaczona. Ponadto TiO_2 jest samoistnym półprzewodnikiem typu n [18].

Naturę powstawania bariery Schottky'ego dla dwutlenku tytanu w kontakcie z różnymi metalami szlachetnymi opisał Hossein-Babaei et al. [19]. Badany tlenek tytanu był mieszaniną dwóch faz: rutylu oraz anatazu. Na podłożu z TiO_2 autorzy nanieśli cztery elektrody wykonane ze srebra, złota, platyny oraz tytanu. Wszystkie próbki z metalami szlachetnymi wykazywały charakterystykę złącza prostowniczego, przy czym wygrzewanie przez 60 minut w 523 K oraz w kontrolowanej atmosferze spowodowało wzrost wysokości bariery energetycznej dla każdej z nich. Natomiast z pomiarów pomiędzy warstwą tytanu oraz TiO_2 , autorzy wysnuli wniosek o braku formowania się bariery potencjału na tej międzywierzchni.

Na wysokość bariery potencjału, oprócz materiału kontaktów, w tlenkach tytanu wpływa również szerokość warstwy TiO_2 co wiąże się bezpośrednio z wielkością kryształitów. Wysokość bariery jest większa dla układów, które charakteryzują się mniejszymi ziarnami [20]. Innym ciekawym sposobem sterowana wysokością bariery w złączach Schottky'ego na bazie tlenków tytanu jest adsorpcja wodoru, która powoduje zmianę stanów powierzchniowych na granicy pomiędzy TiO_2 oraz kontaktem elektrycznym [21]. Przy czym jest to metoda sterowania dynamicznego, ponieważ odpowiedź układu jest zależna od ciągłej obecności gazu i jest silniejsza wraz z upływającym czasem, powodując w układzie przejście pomiędzy złączem Schottky'ego a kontaktem omowym. Najpopularniejszą metodą zmiany właściwości elektrycznych w półprzewodnikach jest domieszkowanie, przy czym tlenki tytanu nie są wyjątkiem. Jednak domieszkowanie TiO_2 ma na celu dodatkowo poprawę wartości optycznych i takie modyfikacje robi się np. przy użyciu atomów Fe [22]. Dodatek żelaza powoduje pochłanianie szerszego spektrum fal elektromagnetycznych, szczególnie w zakresie światła widzialnego, a ponadto mniejsza wartość przerwy energetycznej tlenku tytanu.

Zjawisko przełączania polaryzacji złącza Schottky'ego Pt/ TiO_{2-x} /Pt zaobserwował Zhong et al. [23]. W tym celu, autorzy przykładali napięcie impulsowe o długości 50 ms i wartości od -4 V do -9 V do platynowych kontaktów, co powodowało zmianę położenia wakancji tlenowych w objętości tlenku tytanu. Dodatkowo zauważyli, że efekt zmiany polaryzacji nie występuje dla układów wygrzewanych w 400 °C, co ma być związane z wyższą koncentracją wakancji tlenowych w TiO_2 . Oznacza to istnienie kolejnego parametru, za pomocą którego można sterować zachowaniem złącza Schottky'ego, bazujących na półprzewodnikowych tlenkach tytanu.

Poprawę własności fizycznych tlenków tytanu można również uzyskać za pomocą nanostrukturyzacji, która pozwala na uzyskanie TiO_2 o różnych morfologiach m.in. nanodrutów, czy też nanorurek. Takie tlenki charakteryzują się większą powierzchnią, co przekłada się na większą wydajność np. procesów fotokatalitycznych czy też dyfuzji elektronowej. Obecnie pro-

wadzone są badania nad wpływem morfologii na właściwości złączy Schottky'ego, w których elementem półprzewodnikowym jest nanostrukturyzowany tlenek tytanu [24, 25]. Eksperymenty dotyczą głównie zastosowania TiO_2 jako: wysokoczułe detektory wodoru [26, 27], czujniki promieniowania nadfioletowego [28] oraz szybkie fotodetektory [29].

Żelazo, podobnie jak Ti, również posiada trzy stechiometryczne tlenki, którymi są: hematyt ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) oraz magnetyt (Fe_3O_4). Wśród tych tlenków jedynie hematyt jest półprzewodnikiem typu n z przerwą energetyczną równą 2,1 eV [30]. W dodatku $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ wykazuje słaby ferromagnetyzm w temperaturze pokojowej, który jest wynikiem niekolinearnie ustawionych spinów pomiędzy atomami żelaza w dwóch podsieciach. Poniżej temperatury około 260 K w hematycie, następuje przejście Morina, polegające na antyrównoległym ustawieniu się momentów magnetycznych i przejścia do stanu antyferromagnetycznego. Własności izolujące prezentuje ferrimagnetyczny maghemit, który jest przejściową fazą pomiędzy hematytem oraz magnetytem. Magnetyt posiada uporządkowanie ferrimagnetyczne w temperaturze pokojowej oraz antyferromagnetyczny poniżej 125 K. Własności elektryczne Fe_3O_4 charakteryzuje silna polaryzacja spinowa co oznacza, że dla jednego kierunku spinów wykazuje przewodnictwo metaliczne, natomiast dla przeciwnego jest izolatorem, co w literaturze jest określane jako *half-metal* [31].

Przełączanie oporu jest zjawiskiem skokowej zmiany oporu elektrycznego w układzie pomiędzy stanem wysokooporowym oraz niskooporowym pod wpływem przyłożenia napięcia progowego charakterystycznego dla danego układu. W pracy [32] dotyczącej układów $\text{Pt/Fe}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ zaobserwowano występowanie tego zjawiska. Przełączenie pomiędzy stanami oporu w badanym układzie było wynikiem istnienia dwóch typów przewodnictwa, które były przełączane za pomocą tzw. bramki. W stanie o wyższym przewodnictwie (*off-state*) prąd płynął jednorodnie przez całą powierzchnię elektrody. Natomiast dla stanu o niższym przewodnictwie (*on-state*), nośniki ładunku lokalizowały się poprzez bramkę do ograniczonego obszaru o niższym oporze elektrycznym, który pomiędzy platynowymi elektrodami tworzył kanał w warstwie TiO_2 . Istnienie niskooporowego kanału przewodnictwa powodowało niejednorodny przepływ nośników ładunku w objętości tlenku. Autorzy uważają, że było to spowodowane lokalnym procesem utleniania oraz redukcji TiO_2 na granicach z warstwami platyny.

Podobne zjawisko zostało zbadane dla układu $\text{Au}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{FTO}$ w pracy [33], w której autorzy opisali zachowanie układu przed oraz po elektroformowaniu. W pierwszym przypadku przełączenie oporu było wynikiem zmiany wysokości bariery Schottky'ego, natomiast po elektroformowaniu dochodziło do miękkiego przebiccia i powstania dodatkowych, niskooporowych kanałów przewodnictwa, na skutek zwiększenia liczby wakancji tlenowych w hematycie.

Nanostrukturyzowane złącze Schottky'ego może być uzyskane również dzięki zastosowaniu nanocząstek, co zostało pokazane przez Sangaiya oraz Jayaprakasha [34]. Autorzy przeprowadzili dokładną analizę krystalograficzną nanocząstek w szerokim zakresie temperatur wy-

grzewania od 300 °C do 900 °C. Uzyskane wyniki pokazały, że obróbka termiczna w 400 °C pozwala na uzyskanie jednofazowych nanocząstek α -Fe₂O₃, co pozwoliło na wytworzenie złącza Schottky'ego, którego charakterystyka zmieniała się w zależności od intensywności światła. Pomiar przy braku światła wykazały wyższą barierę potencjału, natomiast niższą barierę potencjału obserwowano, gdy układ był mierzony przy świetle laboratoryjnym. Autorzy sugerują, że absorpcja światła widzialnego mogła zmienić przewodnictwo nanocząstek, co w efekcie poskutkowało zmianami w charakterystykach I-V.

Magnetyt również tworzy złącze z barierą Schottky'ego, co zostało pokazane dla Fe₃O₄ naniesionego na różne podłoża m.in. na Si [35], GaN [36], ZnO oraz Nb:SrTiO₃ [37]. Co warte zaznaczenia, wysokość bariery Schottky'ego dla tych układów maleje wraz z temperaturą, natomiast samo złącze przy ochładzaniu dąży do charakterystyki prądowo-napięciowej heterozłącza takiej jak dla idealnego kontaktu metal-półprzewodnik. Takie zachowanie zaobserwował również Deniz w pracy [38] dla układu, w którym warstwę magnetytu tworzyły nanocząstki Fe₃O₄ naniesione na powierzchnię krzemu. Biorąc pod uwagę powyższe prace można założyć, że wpływ nanostrukturyzacji na własności złączy Schottki'ego bazujących na magnetycie jest zaniechwalny.

W literaturze znajduje się niewiele przykładów badań złączy Schottky'ego na bazie półprzewodnikowych tlenków metali, które dotyczą wpływu pola magnetycznego na transport elektryczny takich układów. Dodatkowo, większość kontaktów metalicznych wykorzystuje metale szlachetne, natomiast jest o wiele mniej badań stosujących inne materiały. Brakuje również eksperymentów dotyczących warunków powstawania dwóch barier potencjału pomiędzy poszczególnymi międzywierzchniami układu metal/tlenek metalu/metal. Poniższa rozprawa ma na celu omówienie wymienionych zagadnień dla złączy składających się z różnych kombinacji tytanu, żelaza oraz ich tlenków.

Metody eksperymentalne

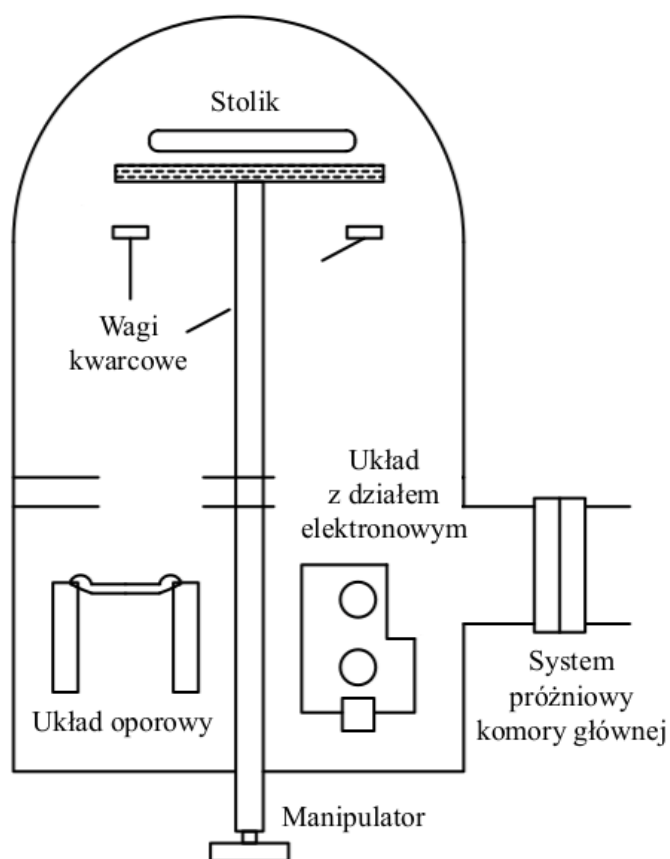
Ten rozdział jest poświęcony opisowi metod syntezy złączy metal/tlenek metalu/metal, na które składają się: fizyczne nanoszenie warstw z fazy gazowej oraz anodyzacja warstw metalicznych. W dalszej części rozdziału opisałem techniki pomiarowe, których użyłem do scharakteryzowania otrzymanych układów. Informację o morfologii powierzchni uzyskałem za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, natomiast do określenia struktury krystalograficznej wykorzystałem dyfrakcję promieniowania X. Przy użyciu spektroskopii UV-Vis w trybie pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego wyznaczyłem wartość przerwy energetycznej dla wytworzonych tlenków. Profil głębokościowy zbadałem przy użyciu spektroskopii masowej wtórnych atomów neutralnych, która w połączeniu ze spektroskopią fotoelektronów rentgenowskich umożliwiła mi określenie wpływu dyfuzji na jakość międzywierzchni na granicach warstwy tlenek/metal. Podstawowe właściwości magnetyczne zbadałem przy użyciu magnetometru typu SQUID, natomiast pomiary przewodności elektrycznej przeprowadziłem przy pomocy zmodyfikowanej metody czteropunktowej.

2.1 Osadzanie warstw metalicznych

Układy cienkowarstwowe są definiowane jako niskowymiarowe materiały, których grubość mieści się w zakresie od kilku nanometrów do kilkunastu mikrometrów. Proces nanoszenia cienkich warstw odbywa się w warunkach próżniowych, aby zminimalizować zanieczyszczenia powierzchniowe, mogące wpływać na własności układu. Do nanoszenia warstw metalicznych badanych w niniejszej rozprawie używałem fizycznego nanoszenia z fazy gazowej wspomaganego wiązką elektronów. Naparowywanie polega na ogrzaniu odparowywanego materiału do temperatury, w której ciśnienie parcjale jego par jest wyższe niż ciśnienie panujące w urządzeniu. W użytej metodzie doprowadzenie parowanego materiału do temperatury wrzenia jest realizowane poprzez bombardowanie jego powierzchni przy użyciu wiązki elektronów, co umożliwia otrzymywanie warstw z materiałów trudno topliwych, takich jak tytan, nikiel czy wolfram.

Ograniczeniem tej metody jest brak możliwości wykonywania procesów reaktywnych z powodu możliwości zniszczenia katody oraz niemożliwe jest odparowywanie materiałów dielektrycznych.

W trakcie naparowywania przy użyciu wiązki elektronów, przez wolframową katodę płynie prąd, który prowadzi do jej rozgrzania, czego wynikiem jest termiczna emisja elektronów. Następnie, uwolnione elektrony są przyspieszane w wysokim polu elektrycznym, w kierunku tygla zawierającego naparowywany materiał. Przykładowo, dla prądu emisji równego 1 A oraz napięcia przyspieszającego 10 kV w wyniku zderzenia wiązki elektronów z parowanym materiałem dostarczana jest moc rzędu 10 kW. Skupienie elektronów w wiązkę odbywa się przy użyciu silnego pola magnetycznego, które dodatkowo umożliwia kierowanie jej torem. Sterowanie torem wiązki elektronów pozwala na umiejscowienie katody poza obszarem par, co umożliwia uniknięcia jej zniszczenia. Dodatkowo, wiązkę elektronów można skupić w taki sposób, żeby podgrzewać tylko materiał i w ten sposób wyeliminować niepożądane zanieczyszczenia, pochodzące np. od tygla.



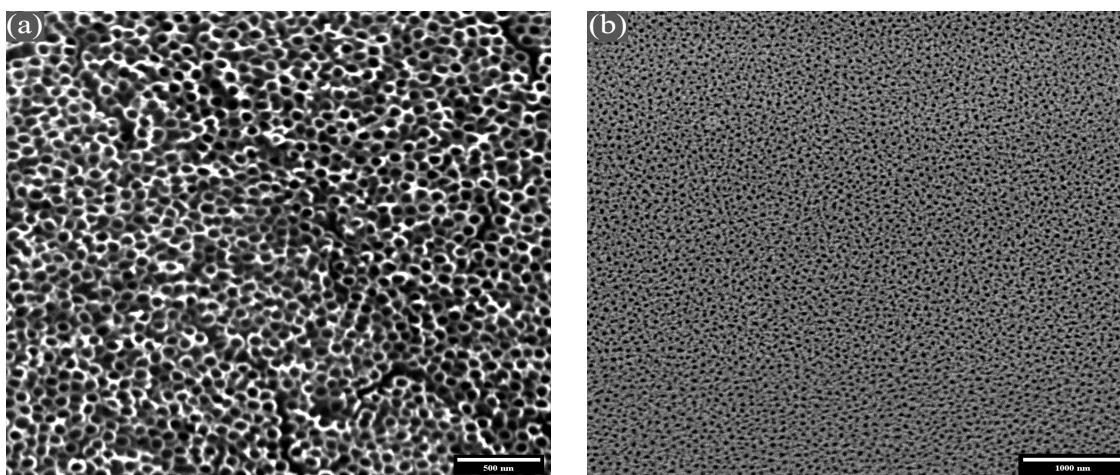
Rysunek 2.1: Schemat układu Univex 300 do depozycji cienkich warstw.

Na rys. 2.1 przedstawiłem układ próżniowy Univex 300 firmy Leybold, który znajduje się w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie i jest używany do nanoszenia cienkich warstw. System próżniowy w tym urządzeniu jest oparty na dwóch pompach: rotacyjnej do próżni

wstępnej oraz turbomolekularnej do próżni wysokiej. Pomiar grubości nanoszonych warstw jest wykonywany przy użyciu standardowej wagi kwarcowej o bazowej częstotliwości rezonansowej równej 6 MHz. Dodatkowo, Univex 300 posiada dwa układy do nanoszenia warstw, które różnią się metodą podgrzewania parowanych materiałów. Pierwszy z nich to układ oporowy, w którym materiał znajduje się w tyglu podgrzewanym poprzez drut oporowy, natomiast drugi, to opisany powyżej układ z działem elektronowym. Cienkie warstwy są nanoszone na podłoża zamocowane do stolika, który znajduje się za metalową przesłoną u góry układu. Szczegółowa procedura nanoszenia warstw znajduje się w rozdziale 3.

2.2 Anodyzacja warstw metalicznych

Anodyzacja, będąca elektrochemicznym procesem utleniania, jest wykorzystywana do syntezy warstwy tlenkowej na powierzchni metali przejściowych takich jak glin, cyrkon, tytan czy tantal. Anodyzowane tlenki metali najczęściej rosną w postaci nanoporów (rys. 2.2a) albo nanorurek (rys. 2.2b). Wpływ na typ morfologii uzyskanych tlenków oraz parametry takie jak średnica porów czy długość rurek są zależne od składu i pH elektrolitu, przyłożonego napięcia oraz czasu. Przy czym grubość tlenku oraz dalekozasięgowe uporządkowanie nanostruktur zwiększa się wraz z wydłużeniem czasu anodyzacji, natomiast rozmiary nanorurek (nanoporów) są większe dla wyższych przyłożonych potencjałów. Sterując napięciem anodyzacji można uzyskać mezoporowate tlenki o rozmiarach poniżej 4 nm, a także nanorurki (nanopory) o wewnętrznych średnicach równych 300 nm.

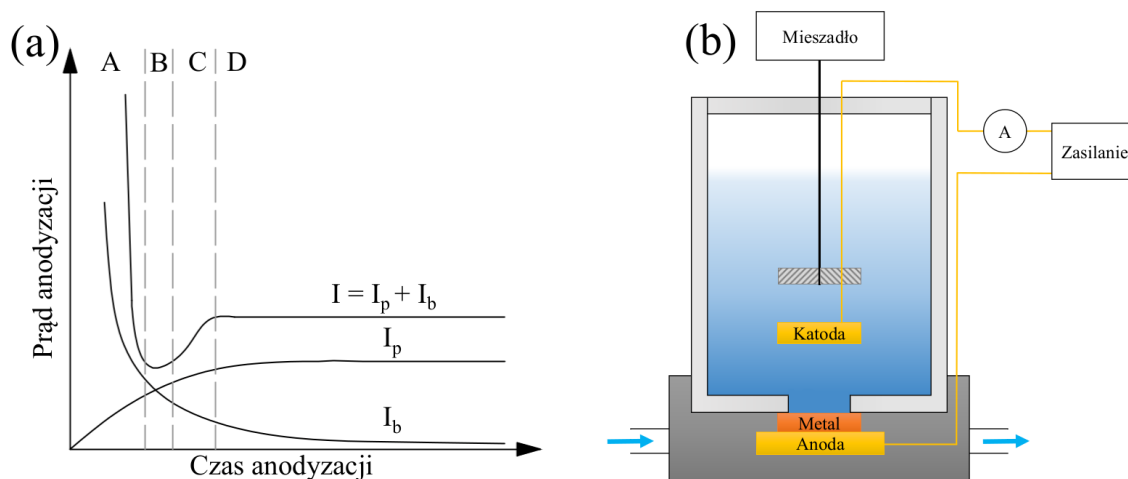


Rysunek 2.2: Przykładowe morfologie anodyzowanych tlenków tytanu: a) nanorurki oraz b) nanopory.

Do opisu takich układów najczęściej wykorzystywanym parametrem jest wewnętrzna średnica porów (rurek), która w idealnych warunkach, jest równa średnicy okręgu. Dla nieregularnych kształtów nanostruktur używa się średnicy Ferreta, określającą najmniejszą odległość

poprzeczną pomiędzy krawędziami. W niniejszej rozprawie pomiar oraz analizę rozkładu wewnętrznych średnic porów przeprowadziłem w programie ImageJ [39] z obrazów uzyskanych w skaningowej mikroskopii elektronowej. Wyznaczenia rozmiarów porów dokonałem poprzez oddzielenie porów od tła za pomocą funkcji progowania barwnego, następnie korzystając z wbudowanej funkcji *analyze particle* dokonałem pomiaru średnicy oraz powierzchni nanoporów.

Proces anodyzacji jest kontrolowany poprzez pomiar gęstości prądu, którego schematyczny przebieg zaprezentowałem na rys. 2.3a. Pod wpływem przyłożonego napięcia dochodzi do wymuszenia ruchu jonów w elektrolicie, co prowadzi do powstania warstwy tlenku (obszar A), która posiada wyższy opór elektryczny. Następnie ze względu na obecność jonów np. F^- (w przypadku anodyzacji tytanu lub żelaza) dochodzi do lokalnego rozpuszczania warstwy tlenkowej (obszar B), co tworzy negatywnie naładowaną wakancję kationową w tlenku. Pod wpływem przyłożonego potencjału, ta wakancja będzie migrować w stronę międzywierzchni metal/tlenek, gdzie nastąpi jej zapełnienie przez jon metalu M^+ , co widać jako wzrost prądu w obszarze C. Po pewnym czasie następuje wyrównanie prędkości wytrawiania oraz utleniania się warstwy metalicznej (obszar D). Kontrolując ilość oraz mobilność jonów w elektrolicie można sterować procesem anodyzacji w taki sposób, aby otrzymać pożądane struktury. Mechanizm powstawania porowatego tlenku można podzielić na poszczególne etapy: wzrost ciągłej warstwy tlenku na powierzchni anodyzowanego metalu, formowanie porów wraz z ich pogłębianiem, ustanowienie równowagi pomiędzy wytrawianiem oraz utlenianiem, stabilny wzrost tlenku wraz z pogłębiającymi się porami. Dokładny opis mechanizmu tworzenia nanostrukturizowanych warstw tlenków w procesie anodyzacji można znaleźć w pracy [40].



Rysunek 2.3: Zależność gęstości prądu od czasu anodyzacji a), gdzie I_p jest gęstością prądu odpowiedzialną za narastanie tlenku oraz I_b oznacza przyczynek do wartości prądu pochodzący od rozpuszczania tlenku. Rysunek b) przedstawia schemat układu do anodyzacji.

Anodyzację warstw tytanu oraz żelaza wykonałem przy użyciu układu do anodyzacji, znajdującego się w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie, której schemat umieściłem na rys. 2.3b. W skład zestawu do anodyzacji wchodzi teflonowa komora, platynowa katoda, stalowa

we mieszadło, multimetr Agilent 34410A oraz zasilacz Delta Electronica SM 300-10D. Szczegóły procesu anodyzacji znajdują się w rozdziale 3.

2.3 Skaningowa mikroskopia elektronowa

Podstawowym parametrem określającym każdy mikroskop jest jego zdolność rozdzielcza, która określa najmniejszą odległość pomiędzy dwoma punktami, pozwalającą ich rozróżnienie na uzyskanym obrazie. Maksymalna zdolność rozdzielcza mikroskopu optycznego wynosi około 200 nm, natomiast w przypadku skaningowych mikroskopów elektronowych, dzięki użyciu elektronów jako fali próbkującej, osiąga się zdolność rozdzielczej rzędu kilku nanometrów. Dzięki temu mikroskopia elektronowa jest techniką umożliwiającą obrazowanie powierzchni układów w skali nanometrycznej.

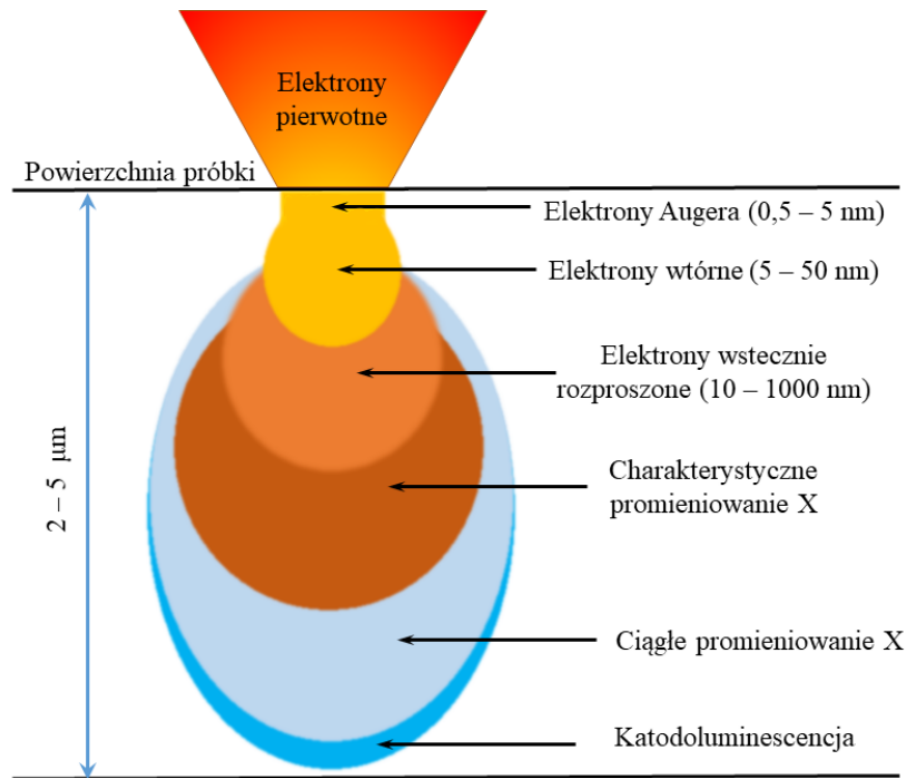
Skaningowa mikroskopia elektronowa jest metodą obrazowania powierzchni wykorzystującą oddziaływanie wiązki elektronowej z materiałem. Wiązka elektronów jest wytwarzana przez działło elektronowe, po czym następuje jej przyspieszenie w polu elektrycznym. Pomiedzy działem elektronowym a badanym materiałem umieszczony jest zestaw elektromagnetycznych soczewek ogniskujących oraz kolimujących pierwotną wiązkę elektronów. Skanowanie powierzchni wiązką elektronów jest możliwe dzięki specjalnemu zestawowi soczewek elektromagnetycznych, które są odpowiedzialne za przesuwanie zogniskowanej wiązki po próbce. Długość fali uzyskiwana dla przyspieszanych w mikroskopie elektronowym jest dana wzorem:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e eV}}, \quad (2.1)$$

gdzie h jest stałą Plancka, m_e masą elektronu, e jego ładunkiem oraz V napięciem przyspieszającym. Wynikiem oddziaływania wiązki elektronów z powierzchnią badanego materiału jest emisja elektronów oraz promieniowania rentgenowskiego. Na rys. 2.4 przedstawiłem rozdaje promieniowania emitowanego z próbki w pomiarach skaningowej mikroskopii elektronowej.

Do analizy morfologii powierzchni wykorzystywane są elektrony wtórne, których energia umownie nie przekracza 50 eV. Są to elektrony emitowane z powierzchni próbki na skutek niesprężystych zderzeń padających elektronów z wiązki pierwotnej z elektronami znajdującymi się na zewnętrznych powłokach atomów badanego materiału. Efektywność emisji elektronów wtórnych zwiększa się wraz ze wzrostem napięcia przyspieszającego wiązkę pierwotną. Elektrony wtórne dają obraz o dużym stosunku sygnału do szumu, co umożliwia obrazowanie powierzchni z wysoką rozdzielczością oraz głębią ostrości, przy czym należy pamiętać, że obszary znajdujące się w linii widzenia detektora będą jaśniejsze (kontrast cieniowania) oraz podobne zachowanie jest widoczne dla krawędzi (kontrast krawędziowy).

Równie często wykorzystywane do charakteryzacji powierzchni próbki są elektrony wstecznie rozproszone, które są emitowane z próbki w wyniku zderzeń sprężystych padających elektronów z atomami badanego materiału. Efektywność emisji elektronów wstecznie rozproszonych rośnie wraz ze wzrostem liczby atomowej rozpraszającego pierwiastka i jest niezależna od napięcia przyspieszającego. Oznacza to, kontrast w obrazach wykorzystujących elektrony wstecznie rozproszone jest wynikiem różnicy średniej liczby atomowej pomiędzy poszczególnymi punktami próbki.



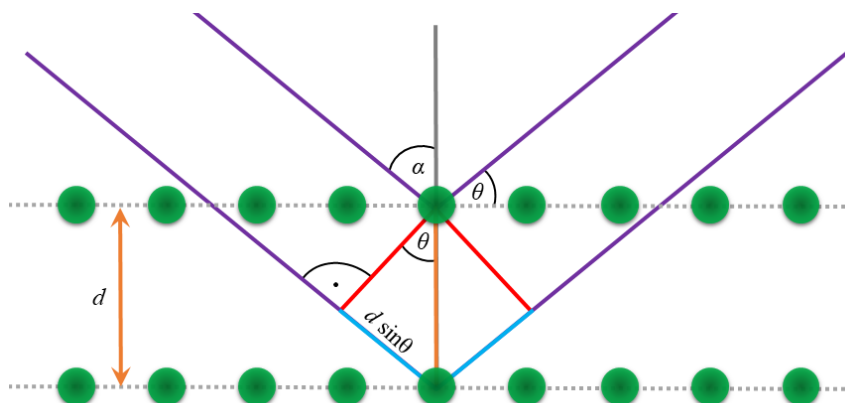
Rysunek 2.4: Schemat oddziaływania elektron-próbka.

Skaningowa mikroskopia elektronowa umożliwia również badanie składu chemicznego próbki, do czego wykorzystuje charakterystyczne promieniowanie X, które powstaje wskutek wybicia elektronu z wewnętrznej powłoki atomowej materiału próbki przez pierwotną wiązkę elektronów i następującego po tym przeskoku elektronu z wyższej powłoki. Temu przeskokowi towarzyszy emisja kwantu promieniowania elektromagnetycznego o energii charakterystycznej dla danego pierwiastka.

Obrazowanie SEM wykonałem przy użyciu mikroskopu Vega 3 firmy Tescan oraz JSM-IT100LV firmy JEOL dla modu pracy elektronów wtórnych. Średnie ciśnienie w trakcie pomiarów wynosiło 5×10^{-2} mbar. Natomiast wartość napięcia przyspieszającego była równa 3 kV-5 kV. Eksperymenty SEM przeprowadziłem w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie oraz na Uniwersytecie w Augsburgu w Niemczech.

2.4 Dyfrakcja rentgenowska

Dyfrakcja rentgenowska (XRD) jest metodą badania struktury krystalograficznej materiałów, która opiera się na elastycznym rozpraszaniu wiązki padającej na płaszczyznach krystalicznych badanej próbki. W metodzie XRD próbka jest oświetlana promieniowaniem X, padającym pod kątem θ , który jest większy niż kąt krytyczny. W trakcie pomiaru mierzona jest intensywność promieniowania odbitego w sposób zwierciadlany od próbki w funkcji kąta 2θ . W przypadku materiałów krystalicznych, wiązka promieniowania X odbija się od periodycznie ułożonych płaszczyzn atomowych, prostopadłych do kierunku wektora rozpraszania \mathbf{q} (rys. 2.5).



Rysunek 2.5: Dyfrakcja promieniowania X na płaszczyznach krystalicznych.

Dla fali odbitej występuje zjawisko interferencji konstruktywnej lub destruktywnej. Warunek zaistnienia interferencji konstruktywnej i pojawienia się refleksu dyfrakcyjnego pochodzącego od płaszczyzn krystalograficznych opisanych indeksami Millera (hkl) dla kątów 2θ jest opisany równaniem Braggów:

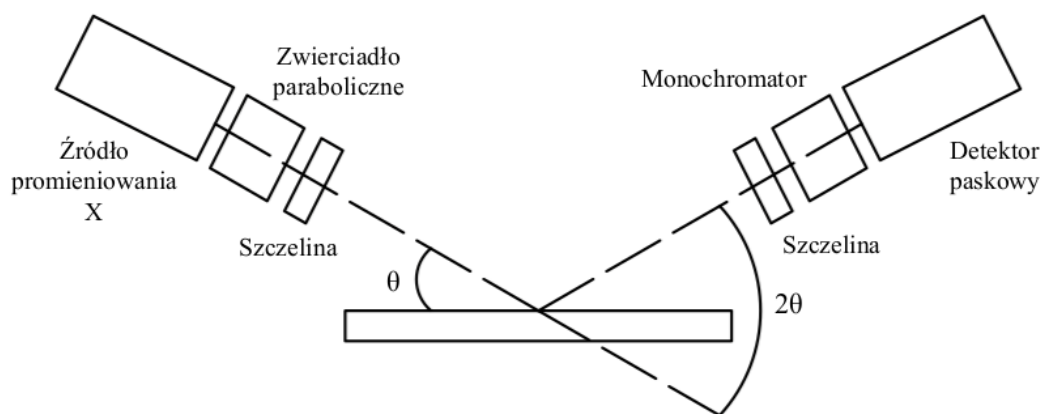
$$\lambda n = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.2)$$

gdzie, λ oznacza długość fali elektromagnetycznej, n jest rzędem refleksu, θ kątem refleksu, natomiast d_{hkl} to odległość między płaszczyznami. Odległość międzypłaszczyznowa d_{hkl} jest opisywana zależnością:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2.3)$$

gdzie h, k, l są indeksami Millera, natomiast a, b oraz c są parametrami sieciowymi komórki elementarnej. Rysunek 2.6 przedstawia układ do pomiarów dyfrakcyjnych w geometrii Bragg-Brentano. Kluczową cechą takiego układu jest skupienie promieniowania na powierzchnię próbki, co jest istotne przy badaniu układów cienkowarstwowych. Taka konfiguracja pozwala na

uzyskanie ostrych i wyraźnych refleksów, co pozwala na łatwiejszą analizę uzyskanych dyfraktogramów. Niestety wadą tej geometrii jest to, że wymaga bardzo precyzyjnego pozycjonowania, gdyż przy złym ustawieniu próbki może dojść do zmniejszenia intensywności refleksów dyfrakcyjnych, bądź ich całkowitego zniknięcia.



Rysunek 2.6: Schemat układu pomiarowego w geometrii Bragg-Brentano.

Pomiary dyfrakcyjne wykonywałem przy użyciu układu pomiarowego XRD X'Pert Pro firmy PANalytical z lampą miedzianą ($\lambda_{\text{Cu}K\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$), pracującą przy napięciu równym 40 kV oraz natężeniu prądu 30 mA. Pomiary były wykonywane w temperaturze pokojowej jako skany $\theta - 2\theta$ dla zakresu kąтового $20^\circ - 90^\circ$. Układ formujący wiązkę składał się ze szczeliny o stałej wysokości $1/2^\circ$ oraz zwierciadła parabolicznego W/Si zapewniającego uzyskanie wiązki równoległej. Wykorzystałem również układ szczelin Sollera $0,04 \text{ rad}$ oraz maskę o szerokości 5 mm ograniczającą szerokość wiązki. Optyka wiązki odbitej składała się ze szczeliny antyrozproszeniowej o wysokości 8,7 mm, układu szczelin Sollera $0,04 \text{ rad}$, monochromatora grafitowego odbijającego promieniowanie charakterystyczne K_β w odpowiednim kierunku, oraz półprzewodnikowego detektora paskowego o kątowym zakresie rejestracji równym $2,122^\circ$. W czasie pomiaru próbka była umieszczona na stoliku mającym możliwość regulacji wysokości. Krok pomiarowy wynosił $0,05^\circ$ a czas zbierania dla jednego punktu był równy 3000 s. Wszystkie eksperymenty dyfrakcyjne wykonałem w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

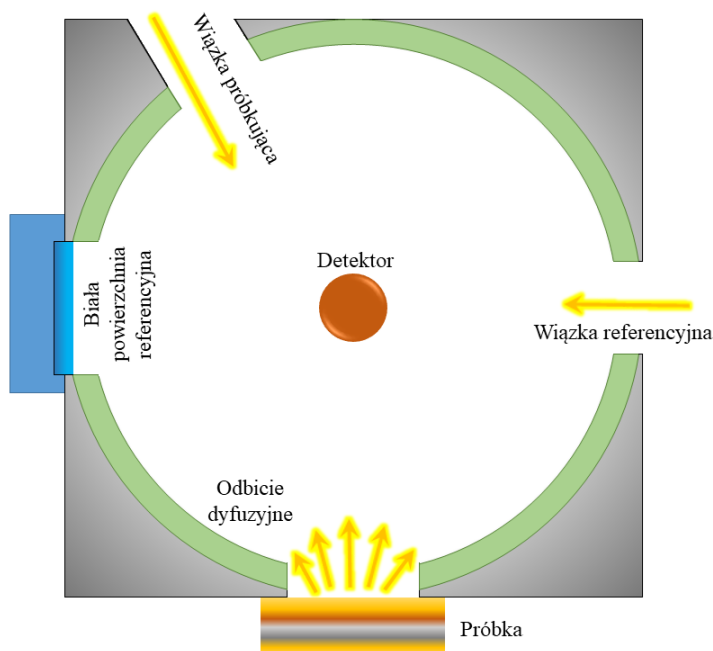
2.5 Spektroskopia UV-Vis

Jedną z podstawowych technik używanych do określania właściwości materiałów na podstawie ich oddziaływania ze światłem są pomiary odbicia, transmisji oraz absorpcji dla danej próbki. W przypadku pomiarów absorpcji, padający na powierzchnię foton jest pochłaniany przez atomy w materiale, co powoduje zmniejszenie intensywności wiązki odbitej. Analizując

widmo absorpcyjne danego materiału w funkcji energii fotonów, można otrzymać informacje dotyczące struktury elektronowej oraz atomowej. Metoda najczęściej wykorzystywana do pomiarów odbicia oraz transmisji światła nosi nazwę spektroskopii UV-Vis-NIR, która może być wykonywana w zakresie promieniowania elektromagnetycznego nadfioletowego (długość fali $\lambda = 200$ nm), przez światło widzialne ($\lambda = 400 - 800$ nm), aż po bliską podczerwień ($\lambda \sim 3 \mu\text{m}$).

Można rozróżnić dwa typy odbicia światła na powierzchni. Pierwszy z nich to odbicie kierunkowe, inaczej nazywane lustrzanym, dla którego kąt padania wiązki światła jest równy kątowi odbicia. Takie zachowanie jest obserwowane dla układów, których powierzchnia została dobrze wypolerowana. Natomiast próbki o szorstkich powierzchniach rozpraszają światło w wielu kierunkach, które nie w każdym przypadku są związane z kątem padania wiązki światła próbkującego. Takie zjawisko nosi nazwę odbicia dyfuzyjnego i występuje m.in. dla próbek proszkowych, układów ceramicznych, papieru czy nanostrukturizowanych powierzchni.

Do pomiarów widm rozpraszania dyfuzyjnego (ang. *diffuse reflectance spectra – DRS*) używa się sfer całkujących (rys. 2.7), które są pokryte od wewnątrz specjalnym materiałem takim jak siarczek baru, który posiada wysoki niezwierniadlany współczynnik odbicia o stałym widmie w szerokim zakresie długości fal elektromagnetycznych. Niestety, sfery całkujące, mimo wysokiego współczynnika odbicia, wprowadzają wysokie straty uzyskanego sygnału, co powoduje trudności z pomiarami układów o niskiej reflektancji.



Rysunek 2.7: Schemat pomiaru rozpraszania dyfuzyjnego przy użyciu sfery całkującej.

Ilościowa analiza widm rozpraszania dyfuzyjnego jest możliwa dzięki zastosowaniu funkcji Kubelki-Munka [41], którą można przedstawić w formie:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty^2)}{2R_\infty}, \quad (2.4)$$

gdzie refleksyjność próbki o nieskończonej grubości $R_\infty = R_{\text{próbki}}/R_{\text{podłoża}}$, jest stosunkiem refleksyjności próbki i podłoża. Z dobrym przybliżeniem można założyć, że R_∞ jest równe współczynnikowi odbicia dla układów nieprzezroczystych.

Pomiary rozpraszania dyfuzyjnego pozwalają na wyznaczenie wartości przerwy energetycznej dla materiałów półprzewodnikowych. W tym celu wykorzystuje się metodę zaproponowaną przez Tauc [42], który pokazał, że współczynniki absorpcji α może być opisany za pomocą równania:

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g), \quad (2.5)$$

gdzie h oznacza stałą Plancka, ν jest częstotliwością fotonów, E_g wartością przerwy energetycznej, natomiast B jest stałą. Współczynnik γ określa typ przerwy energetycznej. Gdy wartość $\gamma = 1/2$ oznacza to przerwę prostą, natomiast w przypadku $\gamma = 2$ przerwa jest skośna. W celu wyznaczenia przerwy energetycznej można użyć funkcji Kubelki-Munka, co daje:

$$(F(R_\infty) \cdot h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g). \quad (2.6)$$

W niniejszej rozprawie po konwersji danych eksperymentalnych do postaci opisanej we wzorze 2.6, wykorzystywałem zmodyfikowaną metodę obliczenia wartości E_g , która opiera się na dopasowaniu dwóch prostych, jednej do linii bazowej funkcji Kubelki-Munka, natomiast drugiej do rosnącej części tej funkcji oznaczającej zwiększoną absorpcję fotonów. Rzut na oś x punktu przecięcia tych prostych określa wartość przerwy energetycznej. Metoda, którą użyłem została zaproponowana w pracy [43].

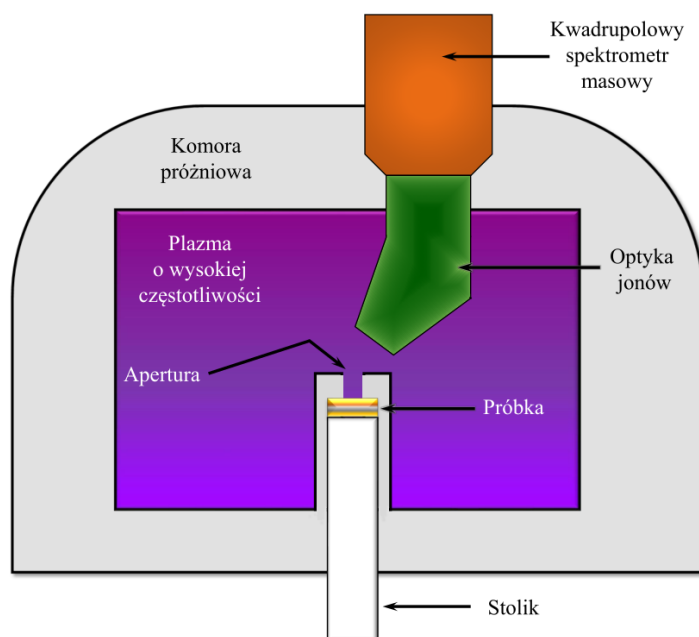
Pomiary UV-Vis w trybie rozpraszania dyfuzyjnego wykonałem w temperaturze pokojowej przy użyciu spektrometru UV-3600 Shimadzu ze sferą całkującą o średnicy 15 cm. Widma zbierałem w zakresie długości fal elektromagnetycznych od 300 nm do 800 nm. Pomiary przeprowadziłem na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

2.6 Spektroskopia masowa wtórnych atomów neutralnych

Profil głębokościowego składu atomowego wielowarstw i badanie procesów mieszania międzywarstwowego oraz dyfuzji można przeprowadzić przy wykorzystaniu metod spektroskopii masowej. Jedną z metod pozwalających na wykonanie takich pomiarów jest spektroskopia ma-

sowa jonów wtórnych (SIMS). Za pomocą działa jonowego bombarduje się powierzchnię badanej próbki, co prowadzi do zderzeń jon-atom i indukuje zderzenia pomiędzy atomami w sieci krystalicznej. Gdy energia przekazana przez jony do atomów jest wyższa niż energia wiązania, dochodzi do emisji jonów wtórnych, które są analizowane przez spektrometr masowy. Atomy wybijane z powierzchni przy użyciu działa jonowego są zjonizowane tylko w 1%. Dodatkowo, otoczenie chemiczne na powierzchni znacząco wpływa na wydajność tego procesu co jest znane pod nazwą efektu matrycy.

Spektroskopia masowa wtórnych atomów neutralnych (SNMS) jest metodą podobną do SIMS. Również w tym przypadku dochodzi do rozpylania atomów z powierzchni próbki, jednakże ich jonizacja następuje dopiero w plazmie argonowej wzbudzonej falą elektromagnetyczną o cyklotronowej częstotliwości rezonansowej dla elektronu (ang. *electron cyclotron wave resonance*). Pozwala to na zwiększenie czułości oraz wydajności procesu, ponieważ większość rozpylanych z powierzchni atomów jest obojętna elektrycznie. Ze względu na to, że proces jonizacji następuje po wyrwaniu atomów z powierzchni próbki, to unika się efektu matrycy, gdyż prawdopodobieństwo jonizacji różnych pierwiastków będzie niemalże identyczne i niezależne od otoczenia chemicznego.



Rysunek 2.8: Schemat układu spektroskopii masowej wtórnych atomów neutralnych.

Schematyczne przedstawienie metody SNMS znajduje się na rys. 2.8. Badana próbka jest zamontowana na specjalnym stoliku, który jest skierowany bezpośrednio w stronę plazmy jonizacyjnej. Takie ustawienie próbki pozwala na wykorzystanie plazmy argonowej jako źródła jonów do rozpylania atomów z powierzchni warstwy w trybie bezpośredniego bombardowania (ang. *direct bombardment mode*). System optyki jonowej przyspiesza jony Ar^+ , które uderzają prostopadłe w badaną powierzchnię z dobrze zdefiniowaną energią kontrolowaną przez napięcie

przyłożone do próbki oraz elektrodę odniesienia w komorze plazmy. Następnie pary materiału powstałe wskutek bombardowania są jonizowane w plazmie argonowej i skupiane przez optykę jonową, która kieruje zjonizowane cząstki do kwadrupolowego spektrometru mas. Ze względu na jednorodną gęstość prądu rozpylającego na całej badanej powierzchni oraz niską energię jonów pierwotnych głębokościowa rozdzielczość pomiarowa wynosi około 1 nm.

Pomiary spektroskopii masowej wtórych atomów neutralnych przeprowadziłem przy użyciu spektrometru typu INA-X firmy SPECS. Eksperyment był wykonywany w temperaturze pokojowej. Rozpylanie przeprowadziłem przy użyciu plazmy argonowej, natomiast napięcie pomiędzy próbkami a elektrodą odniesienia wynosiło 330 V. Średnie ciśnienie w trakcie rozpylania wynosiło 10^{-3} mbar, natomiast powierzchnia pomiaru była ograniczona przez maskę tantalową o średnicy 1 mm². Pomiary SNMS wykonałem w Instytucie Badań Jądrowych ATOMKI w Debreczynie na Węgrzech.

2.7 Spektroskopia fotoelektronów z zakresu promieniowania X

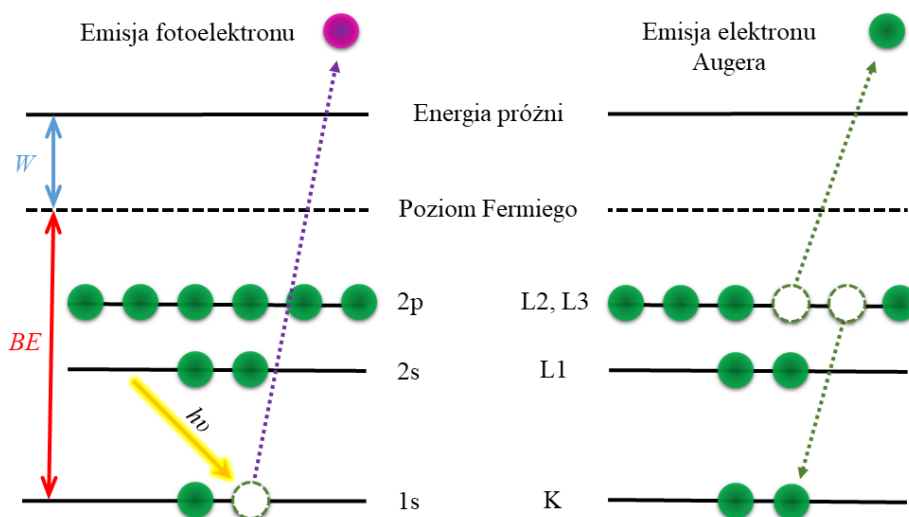
Spektroskopia fotoelektronów z zakresu promieniowania X (XPS), znana również jako spektroskopia elektronów do analizy chemicznej (ESCA) jest wykorzystywana w szerokim zakresie do charakteryzacji materiałów, przy czym należy pamiętać, że jej zastosowanie jest ograniczone wyłącznie do powierzchni próbki i informacje dotyczące ilości pierwiastków, otoczenia chemicznego oraz struktury elektronowej są zbierane maksymalnie z głębokości do 10 nm.

Pomiary XPS są oparte na efekcie fotoelektrycznym, którego schemat przedstawiłem na rys. 2.9. Proces emisji fotoelektronu jest spowodowany absorpcją fotonu o energii $h\nu$ przez atom. Pochłonięcie kwantu energii o tej konkretnej energii powoduje emisję fotoelektronu, który posiada energię kinetyczną równą:

$$KE = h\nu - BE - \phi_{\text{spect}}, \quad (2.7)$$

gdzie BE oznacza energię wiązania elektronu, natomiast ϕ_{spect} jest pracą wyjścia dla spektrometru. Ze względu na wyrównanie poziomów Fermiego dla próbki i spektrometru, to w celu obliczenia energii wiązania wystarczy znać pracę wyjścia używanego urządzenia. Przy czym energia kinetyczna fotoelektronu zależy od źródła promieniowania, do porównania widm XPS zebranych przy użyciu różnych źródeł dane są prezentowane w funkcji energii wiązania, która jest charakterystyczna dla każdego atomu.

Emisja fotoelektronu pozostawia atom w stanie zjonizowanym. Dodatkowa energia w takim układzie jest uwalniana w procesie relaksacji, podczas którego elektron z wyższej powłoki wypełnia powstałą dziurę, co prowadzi do emisji fotonu z zakresu X, fluorescencji rentgenow-



Rysunek 2.9: Proces emisji fotoelektronu oraz proces relaksacji z emisją elektronu Augera.

skiej, czy też pokazanej na rys. 2.9 emisji drugiego elektronu, która nosi nazwę emisji elektronu Augera. W każdym z powyższych przypadków energia jest zachowana i następuje emisja elektronu, bądź fotonu o dobrze zdefiniowanej energii równej różnicy pomiędzy energiami orbitali.

W trakcie pomiaru XPS, elektrony są wzbudzone przy użyciu monochromatycznego źródła promieniowania rentgenowskiego. Monochromatyczne promieniowanie jest uzyskiwane przez wykorzystanie glinu lub magnezu jako anody. Następnie wzbudzone elektrony przepływają przez hemisferyczny filtr energii i są rejestrowane przez detektor, co pozwala na ilościowe określenie fotoelektronów pochodzących od danego pierwiastka.

Do poniższej rozprawy widma XPS zbierałem używając źródła Al $K\alpha$ o energii 1,487 keV przy napięciu przyspieszającym 10 kV oraz prądzie emisji 10 mA. Pomiar odbywał się w temperaturze pokojowej i ciśnieniu równym 5×10^{-10} mbar. Eksperyment był przeprowadzany przy użyciu hemisferycznego analizatora energii z detektorem MCD-5 typu Phoibos firmy SPECS. Wszystkie pomiary XPS wykonałem w Instytucie Badań Jądrowych ATOMKI w Debreczynie na Węgrzech.

2.8 Magnetometria SQUID

Istnieje wiele metod pomiaru właściwości magnetycznych materiału, opartych o efekty związane z cewkami indukcyjnymi, strumieniem pola magnetycznego, magnetooporem czy też pomiarami magnetoptycznymi. Jednak największą czułością charakteryzuje się SQUID, czyli nadprzewodzący interferometr kwantowy (ang. *superconducting quantum interference device*). Jest to urządzenie pracujące w temperaturach kriogenicznych, którego czułość może osiągnąć

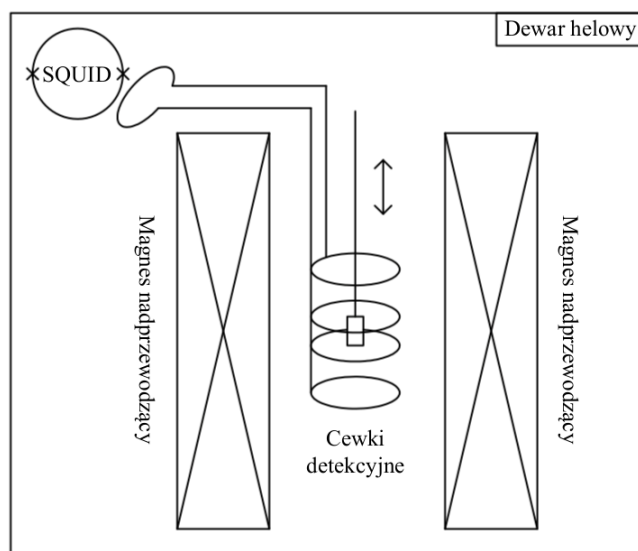
wartość 10^{-8} emu.

Element SQUID jest nadprzewodzącą pętlą z co najmniej jednym złączem Josephsona, którego charakterystyka prądowo-napięciowa nie wykazuje histerezy. Dodatkowo ma dobrze określony prąd krytyczny I_c oraz opór w stanie normalnym R_n . Zasada działania magnetometru bazującego na elemencie SQUID, opiera się na przesunięciu fazowym funkcji falowej par Coopera zależnym od strumienia magnetycznego Φ przepływającego przez nadprzewodnikową pętlę. Różnice faz w pętli SQUID prowadzą do zmiany napięcia, które przy optymalnym prądzie podkładu $I_B \cong 2I_c$ zależą okresowo od strumienia pola magnetycznego, zgodnie z wyrażeniem [44]:

$$V \approx \frac{R_n I_B}{2} \sqrt{1 - \left(\frac{2I_c}{I_B} \cos \frac{\pi \Phi}{\Phi_0} \right)^2}, \quad (2.8)$$

gdzie okres modulacji jest równy kwantowi strumienia magnetycznego $\Phi_0 \approx 2,07 \times 10^{-15} \text{ T}\cdot\text{m}^2$.

Na podstawie powyższych informacji można stwierdzić, że pomiary przy użyciu magnetometru SQUID umożliwiają precyzyjne pomiary strumienia magnetycznego, co w konsekwencji pozwala na pomiary magnetyzacji badanego układu. W praktyce jednak pojawia się szereg problemów związanych z urządzeniem nadprzewodzącym, szczególnie pomiary magnetyzacji próbki powyżej temperatury krytycznej i pola krytycznego charakterystycznych dla SQUID. Aby przeprowadzić takie eksperymenty, wykorzystuje się specjalnie zaprojektowane magnetometry, w których pętla SQUID jest odizolowana od próbki, co przedstawiłem schematycznie na rys. 2.10.



Rysunek 2.10: Schemat magnetometru opartego na SQUID.

W takim układzie sygnał jest zbierany dla próbki, która porusza się pionowo pomiędzy

czterema cewkami detekcyjnymi, połączonymi elektrycznie z odizolowaną oraz ekranowaną pętlą SQUID. Użycie czterech cewek detekcyjnych pozwala zniwelować zewnętrzne pole magnetyczne oraz odseparować sygnał pochodzący wyłącznie od mierzonego materiału. Napięcie indukowane na elemencie SQUID, pochodzące od cewek detekcyjnych, jest przedstawiane w funkcji pozycji próbki. Co następnie jest przeliczane przy użyciu algorytmu stworzonego przez producenta na wartość magnetyzacji badanego układu.

Badania własności magnetycznych wykonałem przy użyciu magnetometru MPMS XL-7 firmy Quantum Design, który znajduje się w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie. Eksperymenty prowadziłem w szerokim zakresie temperatur od 5 K do 300 K dla pól magnetycznych od -50 kOe do 50 kOe. Pomiarów wykonywałem dla dwóch różnych geometrii przyłożonego pola magnetycznego, które było prostopadłe (*out-of-plane*) albo równoległe (*in-plane*) do powierzchni próbki.

2.9 Pomiary przewodnictwa elektrycznego

Jedną z najpopularniejszych technik wykorzystywanych do pomiaru transportu elektrycznego jest metoda czteropunktowa. W klasycznym podejściu wykorzystuje się cztery elektrody ustawione w jednej linii, przy czym dwa zewnętrzne kontakty odpowiadają za doprowadzenie prądu do badanego materiału, natomiast wewnętrzne kontakty są używane do pomiaru otrzymanego napięcia. Zastosowanie osobnych elektrod prądowych oraz napięciowych ma na celu zniwelowanie wpływu oporu kontaktów, pojawiającego się na granicy ich styku z badanym materiałem, co jest szczególnie istotne przy pomiarach układów półprzewodnikowych.

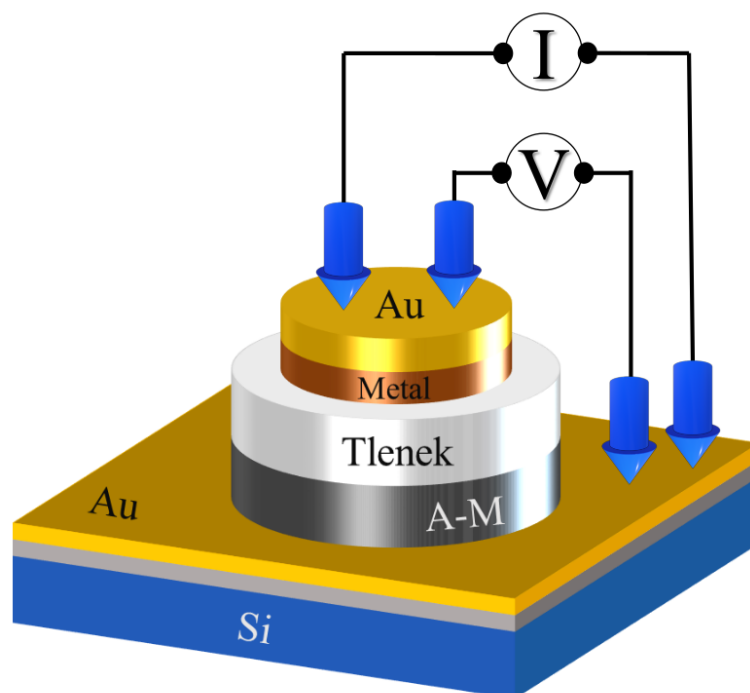
Przy standardowych pomiarach metodą czteropunktową przewodność elektryczną materiału wyznacza wzór [45]:

$$\rho = \frac{Vwd}{Il}, \quad (2.9)$$

gdzie V oznacza zmierzone napięcie, I wartość prądu płynącego przez próbkę, w oraz d są odpowiednio szerokością oraz wysokością badanego materiału, natomiast l jest określa odległość pomiędzy elektrodami próbkującymi.

Na rys. 2.11 przedstawiłem konfigurację kontaktów elektrycznych do pomiarów własności transportowych w układach metal/tlenek metalu/metal. Aby wymusić przepływ prądu w badanym układzie, do górnej oraz dolnej warstwy złota doprowadziłem kontakt prądowy oraz napięciowy. Pozwoliło mi to na pomiar charakterystyk prądowo-napięciowych w układach metal/tlenek metalu/metal oraz pomiaru oporu elektrycznego, również w obecności pola magne-

tycznego. Dodatkowo, po doprowadzeniu kontaktów próbkujących do powierzchni tlenku, badałem własności elektryczne dla obu międzywierzchni metal/tlenek metalu.



Rysunek 2.11: Schemat pomiaru przewodnictwa dla złącza z anodyzowanym tlenkiem.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego wykonałem w kriostacie magnetometru MPMS XL-7 firmy Quantum Design, przy użyciu specjalnego uchwyty pomiarowego, doprowadzającego kontakty próbkujące do powierzchni badanych układów. Ponadto, w skład zestawu pomiarowego wchodziło źródło prądu SourceMeter 2400, Nanovoltmeter 2182A oraz System switch/multimeter 3706A firmy Keitley. Eksperymenty wykonałem dla szerokiego zakresu temperatur od 5 K do 300 K oraz dla pól zawierających się w przedziale od -50 kOe do 50 kOe. Charakterystyki I-V były zbierane do maksymalnej wartości prądu wynoszącej 10 mA. Zależności oporu od temperatury oraz oporu od pola magnetycznego badałem dla dwóch wartości prądu 0,1 mA oraz 1 mA. Wszystkie pomiary transportowe wykonałem w Instytucie Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie.

Opis preparatyki złączy

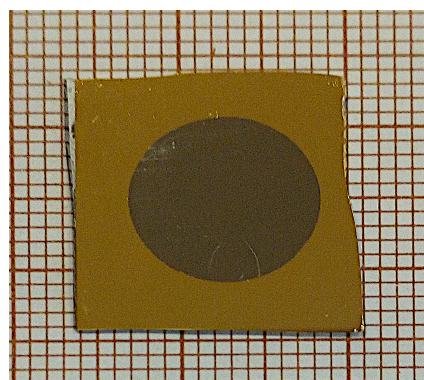
Wytwarzanie złączy z anodyzowanymi tlenkami tytanu lub żelaza wykonywałem w kilku etapach, wyszczególnionych poniżej:

- naniesienie układu cienkowarstwowego do anodyzacji;
- anodyzacja układu cienkowarstwowego;
- naniesienie na anodyzowany tlenek warstwy metalu oraz wykonanie kontaktu elektrycznego;
- wygrzewanie w komorze próżniowej.

Jako podłoża użyłem polerowanych, monokrystalicznych płytek krzemowych o orientacji (100), które pociąłem na kwadraty o wymiarach 17 mm × 17 mm. Tak przygotowane podłoża wyczyściłem przy użyciu myjki ultradźwiękowej, zanurzając je na 10 minut kolejno do trzech różnych rozpuszczalników: acetonu, izopropanolu oraz wody destylowanej.

Po procesie mycia wysuszyłem podłoża w strumieniu gorącego powietrza a następnie włożyłem do komory próżniowej Univex 300 w celu naniesienia 50 nm tytanu, jako warstwy adhezyjnej oraz 100 nm złota, służącego jako kontakt elektryczny. Nanoszenie odbywało się w próżni rzędu 10^{-5} mbar, przy użyciu układu z działem elektronowym. Grubość nanoszonych warstw była kontrolowana za pomocą detektorów kwarcowych.

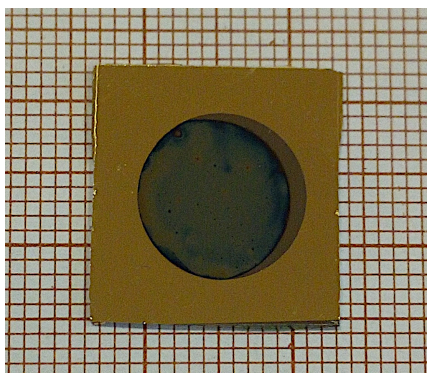
Na tak przygotowanym podłożu została naniesiona warstwa tytanu lub żelaza o grubości 300 nm użyta następnie w



Rysunek 3.1: Zdjęcie układu Si/Ti/Au/Fe przygotowanego do anodyzacji.

procesie anodyzacji. Podczas tego etapu, depozycja odbywała się przez maskę w kształcie koła o średnicy 1 cm. Rysunek 3.1 przedstawia typowy układ wielowarstwowy przygotowany do anodyzacji.

Do wytworzenia tlenków tytanu oraz żelaza wykorzystałem wykonaną w IFJ PAN w Krakowie teflonową komorę do anodyzacji, w której powierzchnia kontaktu pomiędzy metalem a elektrolitem jest równa polu użytej maski.



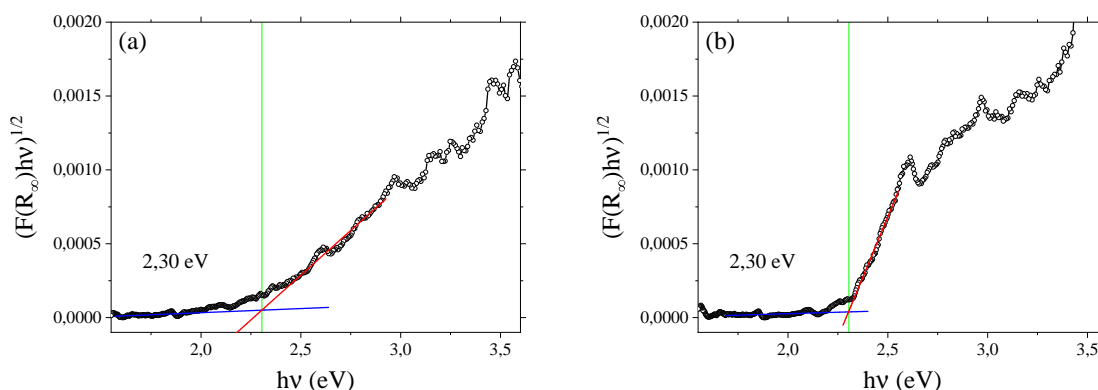
Rysunek 3.2: Zdjęcie układu Si/Ti/Au/Fe po anodyzacji.

Do procesu utleniania obu metali użyłem elektrolitu o takim samym składzie, mianowicie 0,5% wagowego NH_4F rozpuszczonego w glicerynie. Użycie gliceryny jako bazy elektrolitu nie jest częstą praktyką, jednak zdecydowałem się ją zastosować ze względu na wolne tempo przebiegu procesu anodyzacji. W przypadku cienkich warstw zastosowanie elektrolitu na bazie rozpuszczalnika o dużej gęstości umożliwia precyzyjną kontrolę procesu anodyzacji, co pozwala uniknąć zniszczenia naniesionej warstwy metalu. Przy wcześniejszych próbach wykorzystania najczęściej używanych do anodyzacji tytanu i żelaza elektrolitów na ba-

zanie glikolu etylenowego z dodatkiem wody, dochodziło do oderwania się naniesionej warstwy Ti (Fe) od złota. W przypadku próbek opisanych w niniejszej rozprawie zastosowane parametry anodyzacji we wszystkich przypadkach były takie same, w szczególności czas anodyzacji wynosił 45 minut, natomiast przyłożony potencjał elektryczny miał wartość 5 V, 15 V, lub 60 V, co umożliwiło otrzymanie serii próbek z anodyzowaną warstwą tlenku tytanu (ATiO) lub tlenku żelaza (AFeO) o różnej morfologii. Przykład anodyzowanego tlenku żelaza jest pokazany na rys. 3.2.

Anodyzowane tlenki tytanu jak również tlenki żelaza (III) są półprzewodnikami. Dla weryfikacji charakteru przewodnictwa wytworzonych warstw tlenków metali przejściowych wykonałem pomiary spektroskopii UV-Vis w trybie odbicia dyfuzyjnego. Otrzymane wyniki analizy widm spektroskopowych UV-Vis dla tlenku tytanu oraz tlenku żelaza są zaprezentowane na rys. 3.3 jako wykresy funkcji Tauca. Wyznaczone wartości przerwy energetycznej dla obu tlenków wynoszą 2,3 eV, co potwierdza półprzewodnikowy charakter ich przewodnictwa elektrycznego. Uzyskane dla wytworzonych tlenków wartości przerwy energetycznej są w dobrej zgodności z wartościami znanymi z innych badań gdzie określono wartość przerwy energetycznej dla rutylu wynoszącą około 3,1 eV [46] natomiast dla hematytu było to około 2,1 eV [47]. Zaobserwowane różnice pomiędzy literaturowymi wartościami przerwy energetycznej a otrzymanymi z analizy widm UV-Vis dla tlenków tytanu oraz żelaza wynikają z różnic w strukturze krystalograficznej. Wartości znane z literatury podawane są dla materiałów o dobrze określonej strukturze krystalograficznej, natomiast rezultatem anodyzacji są najczęściej tlenki amorficzne,

które dodatkowo cechują się dużą liczbą defektów strukturalnych.



Rysunek 3.3: Wyznaczona wartość przerwy energetycznej dla a) tlenku tytanu oraz b) tlenku żelaza.

Na anodyzowane tlenki naniosłem następnie warstwę 50 nm tytanu lub żelaza oraz 50 nm złota, tym razem przez maskę o średnicy 0,7 cm. Górna warstwa złota pełni dwie funkcje: kontaktu elektrycznego oraz bariery ochronnej przed zanieczyszczeniami z powietrza. Ostatecznie wytworzyłem cztery różne układy, którym przypisałem nazwy kodowe wymienione w tabeli 3.1.

Tabela 3.1: Struktura warstwowa wytworzonych złączy. δ jest współczynnikiem proporcjonalności wynikającym ze wzrostu objętości danego materiału po utlenianiu.

Nazwa	Naniesiony układ	Napięcie anodyzacji (V)
TAT	Si/Ti _{50 nm} /Au _{100 nm} /Ti _{300-x nm} /ATiO _{δx nm} /Ti _{50 nm} /Au _{50 nm}	5
TAF	Si/Ti _{50 nm} /Au _{100 nm} /Ti _{300-x nm} /ATiO _{δx nm} /Fe _{50 nm} /Au _{50 nm}	5, 15, 60
FAT	Si/Ti _{50 nm} /Au _{100 nm} /Fe _{300-x nm} /AFeO _{δx nm} /Ti _{50 nm} /Au _{50 nm}	5
FAF	Si/Ti _{50 nm} /Au _{100 nm} /Fe _{300-x nm} /AFeO _{δx nm} /Fe _{50 nm} /Au _{50 nm}	5

Przygotowane próbki wygrzałem w temperaturze 470 °C, nieco powyżej temperatury przejścia fazowego anatazu oraz hematytu, w komorze próżniowej Univex 450, znajdującej się w IFJ PAN w Krakowie. Próbki zostały umieszczone na miedzianym stoliku grzewczym a źródłem ciepła były lampy halogenowe. Kontrola procesu wygrzewania była prowadzona za pomocą sterownika PID podłączonego do źródła zasilania oraz czujnika PT-100. Wygrzewanie zostało przeprowadzone w próżni rzędu 10⁻⁵ mbar, aby uniknąć zanieczyszczeń i ograniczyć dostęp tlenu.

Właściwości złączy z mezoporowatymi tlenkami

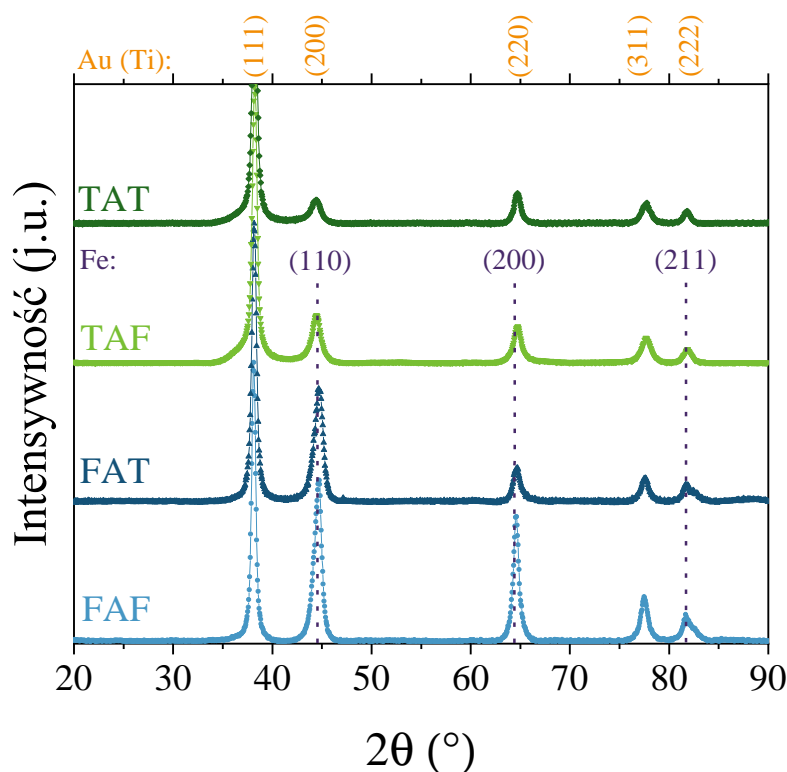
W tej części rozprawy przedstawię własności strukturalne, elektryczne, magnetyczne oraz magnetotransportowe czterech typów złączy metal/tlenek metalu/metal, w których tlenek ma charakter ciągłej, mezoporowatej warstwy oraz opiszę wpływ wygrzewania układów na ich własności fizyczne.

4.1 Struktura złączy

Dyfraktogramy dla niewygrzanych złączy metal/tlenek metalu/metal są przedstawione na rys. 4.1. Dla każdej próbki największą intensywność mają refleksy pochodzące od warstwy złota. Najbardziej intensywne maksimum znajduje się dla kąta $38,2^\circ$, co odpowiada płaszczyźnie krystalograficznej (111) w strukturze *fcc* Au. Duża intensywność refleksów pochodzących od złota wynika z jego dużej gęstości wynoszącej $19,3 \text{ g/cm}^3$ oraz prostej struktury kubicznej o dużej symetrii. Ponadto, widoczne są również mniej intensywne refleksy pochodzące od pozostałych płaszczyzn krystalograficznych złota, co wskazuje na polikrystaliczny charakter naniesionych warstw.

Zaskakujący może być brak refleksów dla kąta 39° pochodzących od warstwy tytanu o strukturze *hcp*. Inną rzadziej spotykaną fazą tytanu jest układ o strukturze *fcc* posiadający główny refleks dyfrakcyjny dla kąta $38,2^\circ$. Taka struktura była obserwowana na przykład dla objętościowego Ti sproszkowanego za pomocą mielenia mechanicznego [48], ultracienkich warstw epitaksjalnych [49, 50] oraz cienkich warstw polikrystalicznych [51]. Zaobserwowano również [52], że w przypadku nanoszenia warstw Ti przy użyciu działa elektronowego, tytan preferuje wzrost w strukturze kubicznej ściennie centrowanej (*fcc*). W procesie depozycji tytanu stosowałem działło elektronowe i otrzymałem Ti o strukturze *fcc*, posiadającej parametr sieciowy $a = 4,05 \text{ \AA}$. Jest to wartość niemalże identyczna z parametrem sieciowym a złota ($4,07 \text{ \AA}$), co powoduje, że refleksy od głównych płaszczyzn krystalograficznych Au oraz Ti nakładają się na

siebie i są niemożliwe do rozróżnienia.

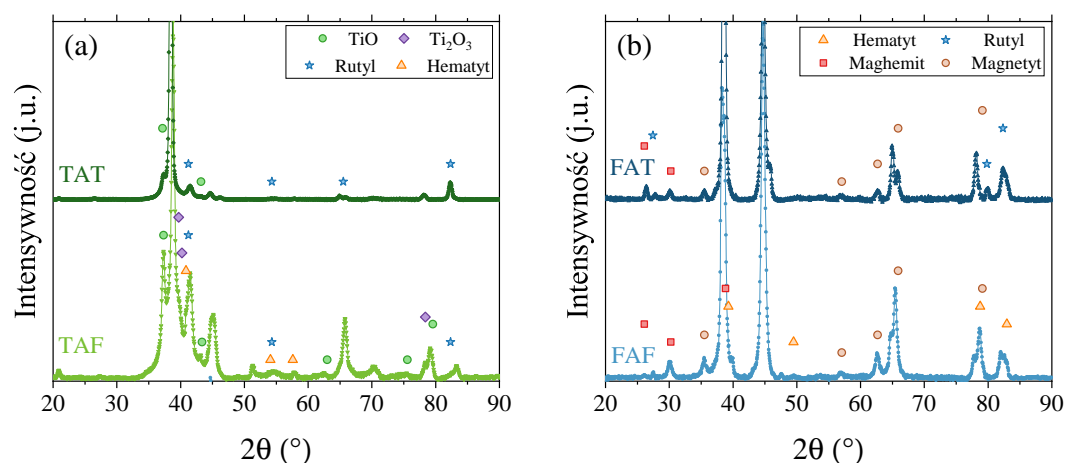


Rysunek 4.1: Dyfraktogramy złączy TAT, TAF, FAT oraz FAF bezpośrednio po naniesieniu warstw.

Dla próbek zawierających żelazo dodatkowo zaobserwowałem refleksy pochodzące od struktury (*bcc*) żelaza zaznaczone na rys. 4.1 za pomocą przerywanych fioletowych linii wraz z określeniem płaszczyzn krystalograficznych, od których pochodzą. Żelazo, podobnie jak złoto (*fcc*), rośnie w układzie regularnym i położenie refleksów pochodzących od tych pierwiastków jest zbliżone, jednak ich źródłem są inne płaszczyzny krystalograficzne. Najbardziej intensywne maksimum dla Fe występuje dla kąta $44,3^\circ$ i pochodzi od płaszczyzny (110). Intensywność tego refleksu zwiększa się wraz ze wzrostem ilości żelaza w złączach. W każdym z badanych układów naniesione metale przed wygrzewaniem są polikrystaliczne. Dodatkowo nie zaobserwowałem obecności innych faz, w tym refleksów pochodzących od tlenków tytanu lub żelaza, co wskazuje na ich amorficzny charakter, będący wynikiem procesu syntezy [53, 54].

Dyfraktogramy zmierzone po wygrzaniu próbek w 450°C przez 15 minut przedstawia rys. 4.2. Złącza zawierające anodyzowany tlenek tytanu, TAT oraz TAF, tworzą mieszaninę różnych tlenków tytanu, przy czym dla TAT są to rutył oraz TiO , natomiast w przypadku złącza z górną warstwą żelaza, TAF, pojawia się dodatkowo tlenek Ti_2O_3 . Najbardziej intensywne refleksy pochodzą od płaszczyzny krystalograficznej (111) rutyłu oraz TiO , odpowiednio dla kątów $41,5^\circ$ i $37,2^\circ$, natomiast nie obserwuje się żadnego refleksu związanego z anatazem, który jest prekursorem dla powstawania rutyłu [55]. Zmiana struktury tlenku tytanu dla materiałów

litych odbywa się w temperaturze co najmniej 873 K, czyli co najmniej 100 stopni większej niż zastosowana temperatura wygrzewania. Brak refleksów pochodzących od anatazu wskazuje na dużą wydajność procesu wygrzewania prowadzącą do powstania stabilniejszego rutylu. Obniżenie temperatury przejścia fazowego pomiędzy anatazem a rutylem, może wynikać z faktu, że procesy dyfuzyjne w układach cienkowarstwowym zachodzą znacznie szybciej niż w materiałach objętościowych.



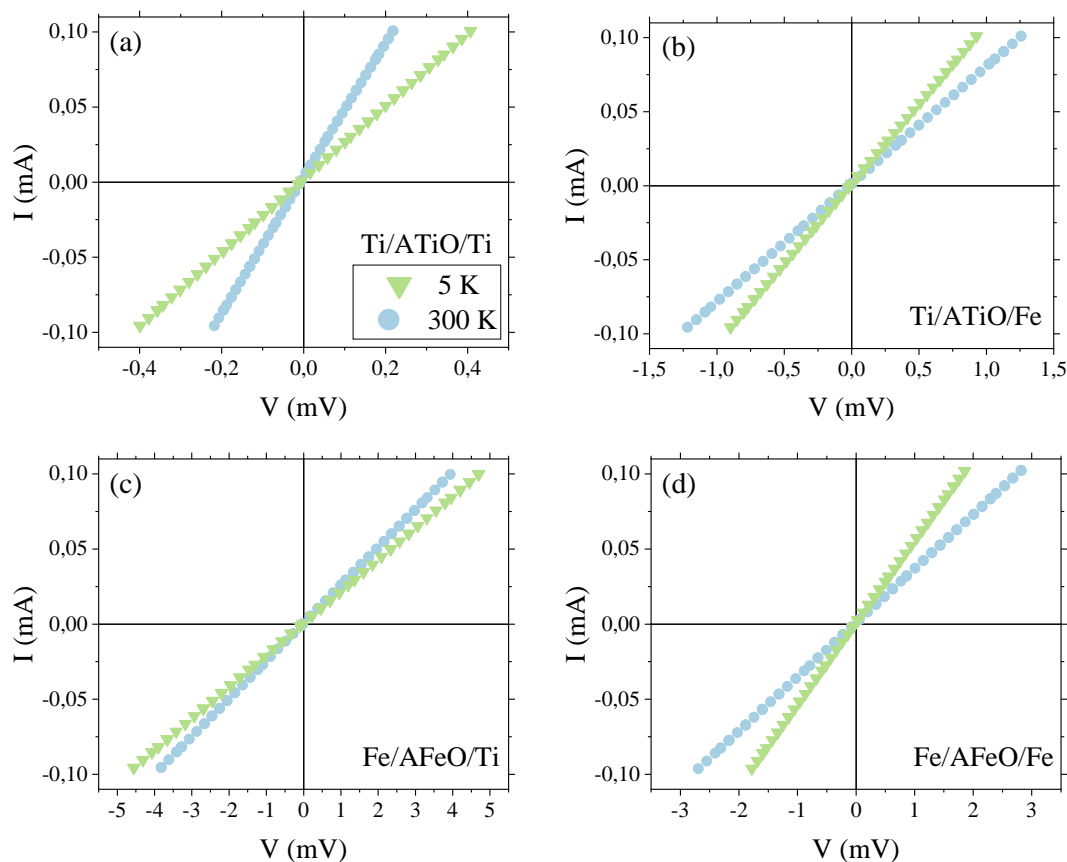
Rysunek 4.2: Dyfraktogramy wygrzanych złączy: a) TAT i TAF oraz b) FAT i FAF.

Złącza z anodyzowanymi tlenkami żelaza po wygrzewaniu tworzą mieszaninę, składającą się z magnetytu oraz maghemitu dla obu układów, natomiast dla próbki FAF pojawiają się dodatkowo refleksy odpowiadające hematytowi. Podobnie dla złącza TAF, dla którego warstwa żelaza została naniesiona na tlenku tytanu, również widać refleksy pochodzące od hematytu. Z kolei dla złącza FAT pojawiły się refleksy właściwe dla rutylu. Obecność wyżej wymienionych tlenków jest spowodowana mieszanieniem się materiałów oraz dyfuzją pomiędzy anodyzowanym tlenkiem a górną warstwą metalu. Dyfuzja międzyatomowa jest procesem silnie zależnym od temperatury, z tego powodu wygrzewanie może prowadzić do wzrostu mieszania się warstw i utleniania górnej warstwy metalicznej. Proces wygrzewania prowadzony był w komorze próżniowej a złącze od góry pokryte było warstwą złota, można więc założyć, że utlenianie na skutek adsorpcji tlenu z powietrza było niemożliwe. Na ograniczoną ilość tlenu w próbce TAF wskazuje również powstawanie Ti₂O₃. Formowanie się tego tlenku oznacza, że tlen dyfundował z warstwy anodyzowanego tlenku do górnej warstwy metalicznej. Dyfuzja międzyatomowa może być również odpowiedzialna za brak hematytu w próbce FAT, ponieważ zwiększona mobilność atomów tlenu jest odpowiedzialna za bezpośrednie przejście fazowe z α -Fe₂O₃ do γ -Fe₂O₃, czyli maghemitu [56].

4.2 Właściwości elektryczne złączy

Charakterystyki prądowo-napięciowe złączy przed wygrzewaniem, pokazane na rys. 4.3, zmierzylem w temperaturze 5 K oraz 300 K. Wszystkie układy prezentują zachowanie liniowe pomimo wyznaczonej w rozdziale 3 wartości przerwy energetycznej, świadczącej o półprzewodnikowym charakterze tlenków. Liniowa zależność prądu od napięcia wskazuje na niską barierę potencjału na kontakcie metal-półprzewodnik, albo wąską warstwę zubożoną i tunelowanie nośników przez barierę.

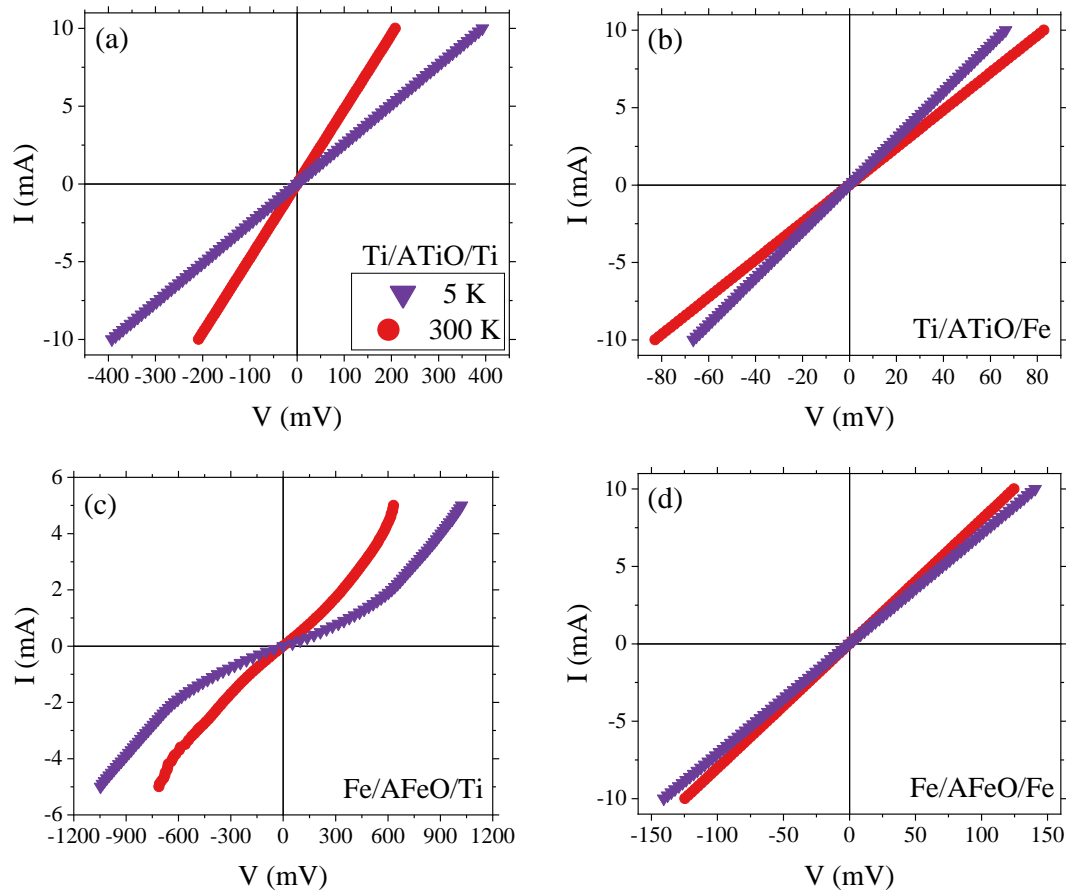
W układach metalicznych, nachylenie charakterystyk prądowo-napięciowych powinno rosnąć wraz z obniżaniem temperatury, co jest związane z wyższą przewodnością wynikającą z mniejszego rozpraszania elektronów na fononach sieci. Widoczne to jest dla układów TAF (rys. 4.3b) oraz FAF (rys. 4.3d), natomiast dla układów TAT (rys. 4.3a) oraz FAT (rys. 4.3c) obserwowany jest spadek przewodności dla niższej temperatury. Świadczy to o dominującym wpływie górnej warstwy metalicznej na przewodnictwo w niskich temperaturach, gdzie dla warstwy żelaza bariera potencjału na granicy metal/półprzewodnik jest zaniedbywalnie niska, natomiast dla warstwy tytanu posiada widoczny wpływ.



Rysunek 4.3: Charakterystyki I-V niewygrzanych złączy: a) TAT, b) TAF, c) FAT, d) FAF.

Charakterystyki prądowo-napięciowe dla układów poddanych procesowi wygrzewania pre-

zentuję na rys. 4.4. Podobnie jak poprzednio pomiary wykonane zostały w temperaturze 5 K oraz 300 K. W tym przypadku charakterystyki prądowo-napięciowe są również liniowe z wyjątkiem układu FAT (rys. 4.4c). Obserwowane w niskiej temperaturze zmiany przewodności mogą być spowodowane powstaniem wykrystalizowanych faz tlenkowych i pojawieniem się bariery potencjału, która jest różna dla poszczególnych złączy.



Rysunek 4.4: Charakterystyki I-V wygrzanych złączy: a) TAT, b) TAF, c) FAT, d) FAF.

Układ FAT posiada charakterystykę prądowo-napięciową właściwą dla bipolarnego złącza symetrycznego względem polaryzacji przyłożonego napięcia [57]. W przeciwieństwie do typowej diody, w takich układach nie wyróżnia się kierunku zaporowego oraz przewodnictwa. Kształt krzywej I-V dla złącza FAT jest przebiegiem dla których równanie prądu można przedstawić w postaci:

$$I = R(V)^\delta \cdot V, \quad (4.1)$$

gdzie δ jest współczynnikiem nieliniowości [58, 59]. Im większe odchylenie wartości δ od jedności, tym silniejsze jest odchylenie układu od przewodnictwa metalicznego. Wartości współczynnika nieliniowości dla układu FAT wynoszą 1,5(1) i 2,0(1) w temperaturze odpowiednio 300 K oraz 5 K. Zmiana pomiędzy stanem pasywnym o wysokim oporze a stanem aktyw-

nym, w którym opór się zmniejsza, następuje przy potencjale około 600 mV. Podobne wartości tych parametrów były obserwowane w półprzewodnikowych tytanitach żelaza, takich jak mieszanka hematytu z ilmenitem [59, 60]. Nieliniowa charakterystyka układu FAT jest wynikiem dyfuzji atomów na międzywierzchni tlenek żelaza/tytan, w efekcie czego powstaje mieszanina Fe-Ti-O, która jest odpowiedzialna za istnienie silnej bariery potencjału pomiędzy warstwami. Porównując złącze FAT ze złączami wykorzystującymi tlenki ZnO czy SnO₂ widać, że wartości współczynnika nieliniowości są kilkadziesiąt razy mniejsze, lecz równocześnie przejście do stanu aktywnego odbywa przy mniejszych napięciach [61, 62].

Należy nadmienić, że zbadałem wpływ pola magnetycznego na własności transportu elektrycznego wszystkich powyżej opisanych złączy dla przyłożonego pola magnetycznego równego 10 kOe, które kierunek był równoległy oraz prostopadły do płaszczyzny próbek. Badanie to wykazało brak wpływu pola magnetycznego na charakterystyki prądowo-napięciowe dla przedstawionych układów, niezależnie od geometrii pomiaru.

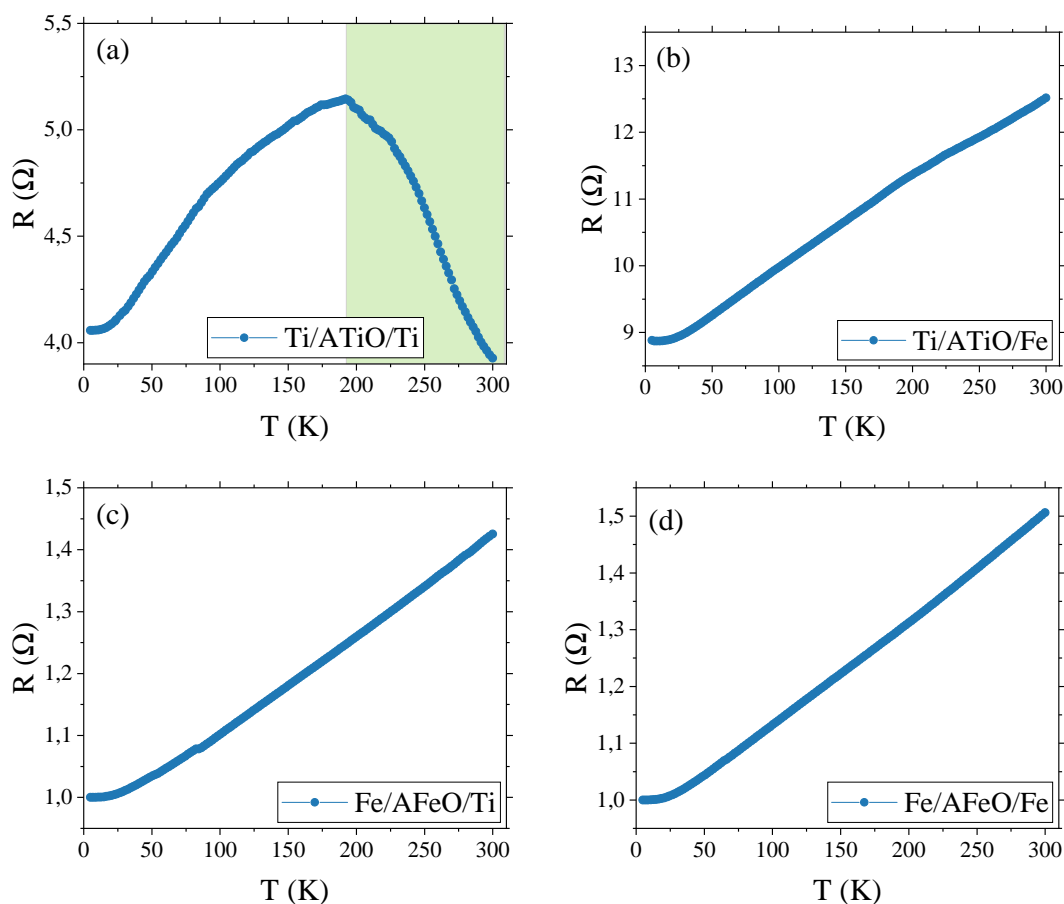
Przebieg zależności oporu elektrycznego od temperatury został pokazany na rys. 4.5 dla układów niewygrzanych. Opór elektryczny w metalach jest wynikiem rozpraszania elektronów przewodnictwa na fononach oraz defektach i zanieczyszczeniach. Każdy z wymienionych czynników wnosi inny przyczynek do temperaturowej zależności oporu elektrycznego. Rozpraszanie na defektach takich jak zanieczyszczenia, dyslokacje, defekty powierzchniowe, czy inne niedoskonałości próbek dają niezależny od temperatury wkład do oporu, tzw. opór resztkowy, którego wartość wskazuje na jakość badanego materiału. Najważniejszym wkładem do oporu elektrycznego jest rozpraszanie elektronów na drganiach sieci krystalicznej, które silnie zależy od temperatury. Oba mechanizmy są niezależne od siebie, co pozwala na przedstawienie oporu elektrycznego przy użyciu zasady Matthiessena jako:

$$\rho(T) = \rho_i + \rho_{ph}(T). \quad (4.2)$$

W powyższym równaniu opór pochodzący od wszystkich defektów i zanieczyszczeń niezależnie od ich typu jest oznaczony jako ρ_i , natomiast opór wynikający z drgań sieci krystalicznej jako $\rho_{ph}(T)$. Zależność temperaturowa dla rozpraszania fononowego powyżej temperatury Debye'a Θ_D jest proporcjonalna do T . Natomiast w niskich temperaturach ilość fononów na jednostkę objętości maleje jak T^3 , a ich energia i pęd są na tyle małe, że są nieefektywne przy rozpraszaniu elektronów. Bloch pokazał, że wkład do oporności pochodzący od rozpraszania elektronów na fononach zachowuje się jak:

$$\rho_{ph}(T) \propto \begin{cases} T & \text{dla } T \geq \Theta_D, \\ T^n & \text{dla } T \ll \Theta_D, \end{cases} \quad (4.3)$$

gdzie n z obliczeń teoretycznych jest równe 5, natomiast eksperymentalnie zawiera się w przedziale pomiędzy 3 a 5 [63]. W wysokich temperaturach opór elektryczny jest zatem liniowo zależny do temperatury. Zachowanie liniowe jest widoczne dla układów TAF, FAT oraz FAF w zakresie temperatur od 40 K do 300 K. W niższych temperaturach, gdy rozpraszanie elektronów na fononach jest mniej efektywne, wartości oporu wykazują zachowanie wykładnicze, zgodne z przewidywaniami Blocha, dążąc do wartości stałej, wynikającej z rozpraszania na defektach. Wynika stąd, iż te złącza w całym zmierzonym zakresie temperatur mają zachowanie typowe dla przewodnictwa metalicznego.



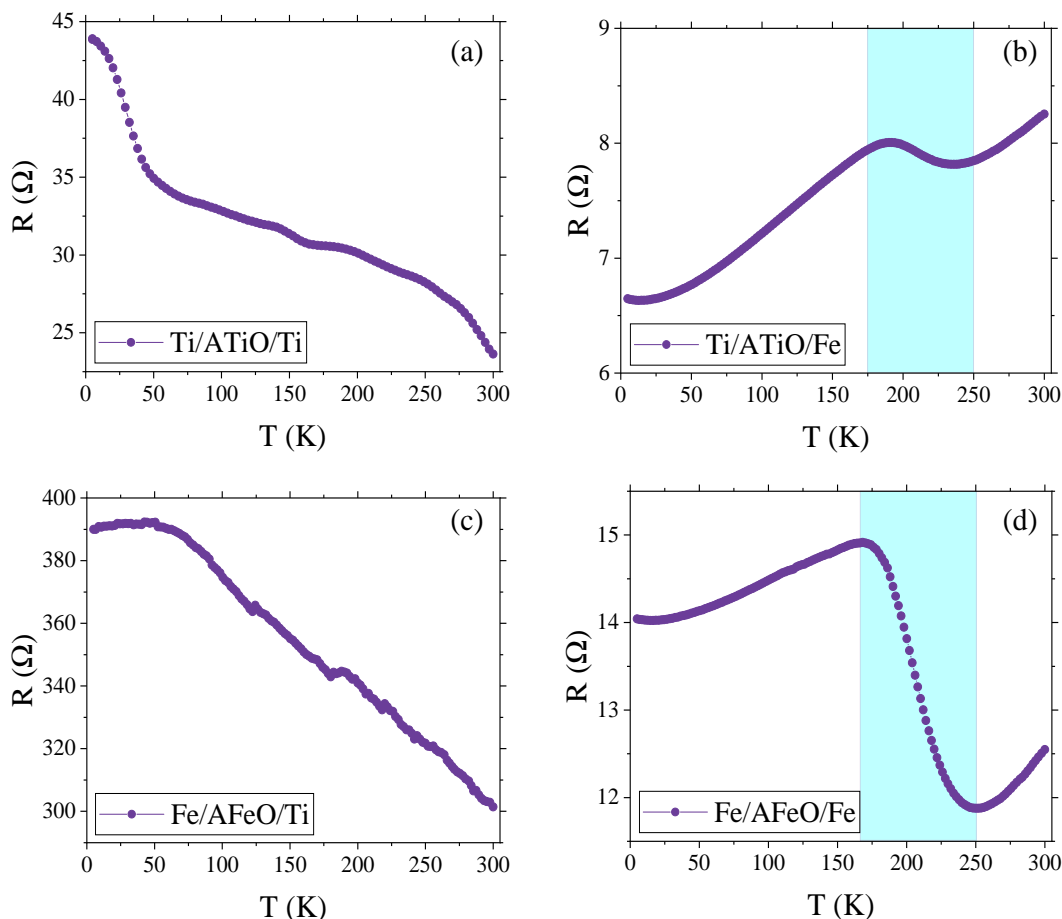
Rysunek 4.5: Zależność oporu od temperatury dla niewygrzanych złączy: a) TAT, b) TAF, c) FAT, d) FAF.

Podobna zależność jest obserwowana dla złącza TAT w zakresie temperatur od 5 K do 200 K. Natomiast opór złącza TAT powyżej temperatury ok 200 K maleje ze wzrostem temperatury, co może być związane z obecnością półprzewodnikowego tlenku tytanu. Dla niedomieszkowanych półprzewodników zależność pomiędzy opornością a temperaturą jest proporcjonalna do:

$$\rho \propto T^{-3/2} e^{E_g/k_B T}, \quad (4.4)$$

gdzie człon potęgowy odpowiada za rozpraszanie na fononach, a część wykładnicza opisuje aktywacyjny charakter oporności zależny od wartości przerwy energetycznej E_g . Ten wzór do-

brze opisuje przebieg oporu w funkcji temperatury dla złącza TAT w zakresie temperatur od 200 K do 300 K. Wynika stąd istnienie dwóch kanałów przepływu prądu przez złącze. Dla jednego z nich opór wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, podczas gdy dla drugiego maleje. W temperaturze około 200 K następuje zmiana kanału przewodnictwa elektronów, co prowadzi do zamiany kanału przewodnictwa na ten o niższym oporze.



Rysunek 4.6: Zależność oporu od temperatury dla wygrzanych złączy: a) TAT, b) TAF, c) FAT, d) FAF.

Rysunek 4.6 pokazuje zależność temperaturową oporu dla wygrzanych układów metal/tlenek metalu/metal. W przypadku dwóch układów, w których górną warstwę metaliczną jest tytan: TAT (rys. 4.6a) oraz FAT (rys. 4.6c) widać wzrost oporu elektrycznego ze spadkiem temperatury, co jest charakterystyczne dla materiałów półprzewodnikowych. Przy czym w odróżnieniu od typowych półprzewodników dla złącza FAT opór osiąga nasycenie w temperaturze 50 K i podczas dalszego schładzania utrzymuje się na stałym poziomie. Dla złączy TAT oraz TAF temperaturowa zależność oporu jest podobna do obserwowanej w półprzewodnikach samoistnych, gdzie wzrost temperatury powoduje spadek oporu elektrycznego, co jest związane z większą ruchliwością nośników i większym prawdopodobieństwem przejścia elektronu do pasma przewodnictwa.

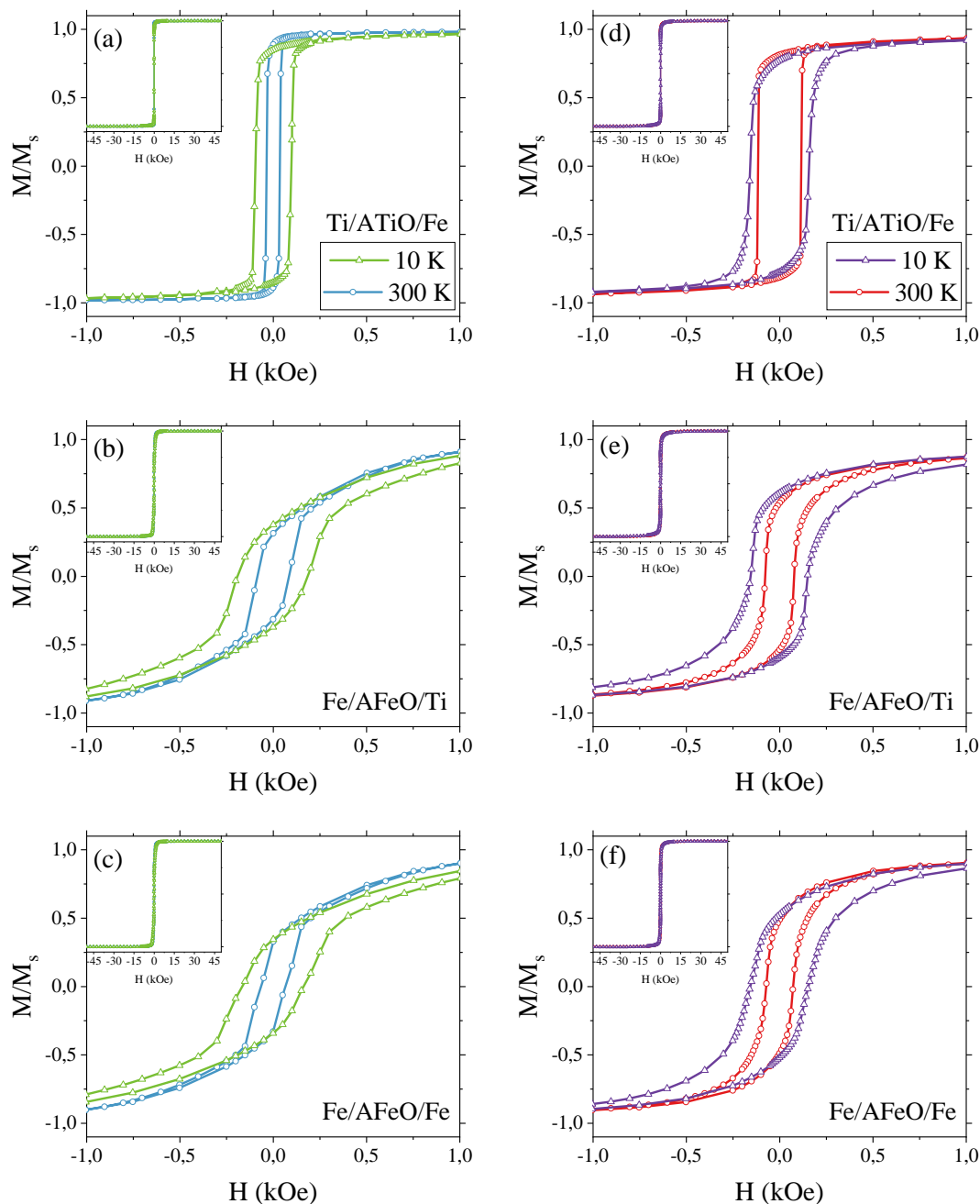
W przypadku złącza TAF (rys. 4.6b) oraz FAF (rys. 4.6d) zależność oporu od temperatury jest bardziej złożona. W niskich temperaturach (poniżej 170 K) zależność oporu elektrycznego jest charakterystyczna dla przewodnictwa metalicznego, gdzie największy wpływ na opór posiada rozpraszanie fononowe, powodujące liniowy wzrost oporu elektrycznego wraz z ogrzewaniem próbek. W zakresie temperatur od około 170 K do 250 K temperaturowa zależność oporu zmienia się na zależność podobną do obserwowanego w półprzewodnikach samoistnych, a powyżej 250 K ponownie jest widoczny spadek oporu jak w układach o przewodnictwie metalicznym. Może to świadczyć o istnieniu dwóch kanałów przewodnictwa związanych z obecnością w złączach TAF oraz FAF szerokiej gamy tlenków. Najprawdopodobniej jeden kanał jest zbudowany z półprzewodnika, który w wysokich temperaturach charakteryzuje się niskim oporem elektrycznym, który rośnie przy schładzaniu. Natomiast drugi kanał, składający się z silnie zdefektowanego anodyzowanego tlenku ma charakter metaliczny, co w niskich temperaturach prowadzi do zmniejszenia oporu elektrycznego i zamiany kanałów przewodnictwa na ten o niższym oporze.

4.3 Własności magnetyczne złączy

Siła sygnału magnetycznego zależy od składu złączy, w szczególności obecności żelaza oraz jego tlenków. Krzywe namagnesowania $M(H_{\parallel})$ w geometrii *in-plane* w temperaturze 10 K oraz 300 K są zaprezentowane na rys. 4.7 dla próbek bezpośrednio po nanoszeniu oraz po wygrzewaniu. Dane pomiarowe zostały znormalizowane do magnetyzacji nasycenia M_s . Dla każdego z wykresów jest wstawiony przebieg magnetyzacji w szerszym zakresie pola od -50 kOe do 50 kOe. Sygnał magnetyczny dla złącza TAT, nie zawierającego żelaza, jest bardzo słaby i nie został uwzględniony w zestawieniu na rys. 4.7. Do określenia łatwego kierunku magnetyzacji wykonałem identyczne pomiary w geometrii *out-of-plane*, w której pole magnetyczne (H_{\perp}) jest przyłożone prostopadle do powierzchni próbki. Wyliczony stosunek magnetyzacji remanencji do magnetyzacji nasycenia M_r/M_s dla obu geometrii jest przedstawiony w tabeli 4.1.

Tabela 4.1: Stosunek magnetyzacji remanencji M_r do magnetyzacji nasycenia M_s dla badanych złączy.

Temperatura	300 K			10 K		
Układ	TAF	FAT	FAF	TAF	FAT	FAF
<i>Geometria in-plane</i>						
Niewygrzane	0,886	0,314	0,329	0,851	0,378	0,344
Wygrzane	0,814	0,527	0,489	0,773	0,609	0,526
<i>Geometria out-of-plane</i>						
Niewygrzane	0,041	0,013	0,012	0,060	0,021	0,016
Wygrzane	0,065	0,068	0,048	0,064	0,067	0,029



Rysunek 4.7: Namagnesowanie w funkcji pola dla niewygrzanych złączy: a) TAF, b) FAT, c) FAF oraz dla wygrzanych złączy: d) TAF, e) FAT, f) FAF.

Na podstawie pomiarów magnetyzacji w geometrii *in-plane* oraz *out-of-plane* a także obliczonego stosunku M_r/M_s można stwierdzić, że łatwym kierunkiem namagnesowania w badanych układach jest kierunek równoległy do płaszczyzny próbki. Największy wpływ na łatwy kierunek magnetyzacji w próbce ma anizotropia magnetyczna. Istnieje wiele czynników wpływających na anizotropię magnetyczną, jednym z nich jest struktura krystalograficzna, która wnosi przyczynek znany jako anizotropia magnetokrystaliczna. W przypadku układu regularnego energię anizotropii magnetokrystalicznej można zapisać jako:

$$E = K_1 \left(\frac{1}{4} \sin^2 \theta \sin^2 2\phi + \cos^2 \theta \right) \sin^2 \theta + \frac{K_2}{16} \sin^2 2\phi \sin^2 2\theta \sin^2 \theta + \dots, \quad (4.5)$$

gdzie K_1 oraz K_2 są stałymi anizotropii jednoosiowej, natomiast θ wyznacza kąt pomiędzy magnetyzacją a osią krystalograficzną c , natomiast Φ jest kątem azymutalnym dla wektora magnetyzacji. Energia anizotropii jest większa dla układów o niskiej symetrii sieci krystalograficznej i mniejsza dla układów wysokostymetrycznych takich jak żelazo czy nikiel w układzie kubicznym.

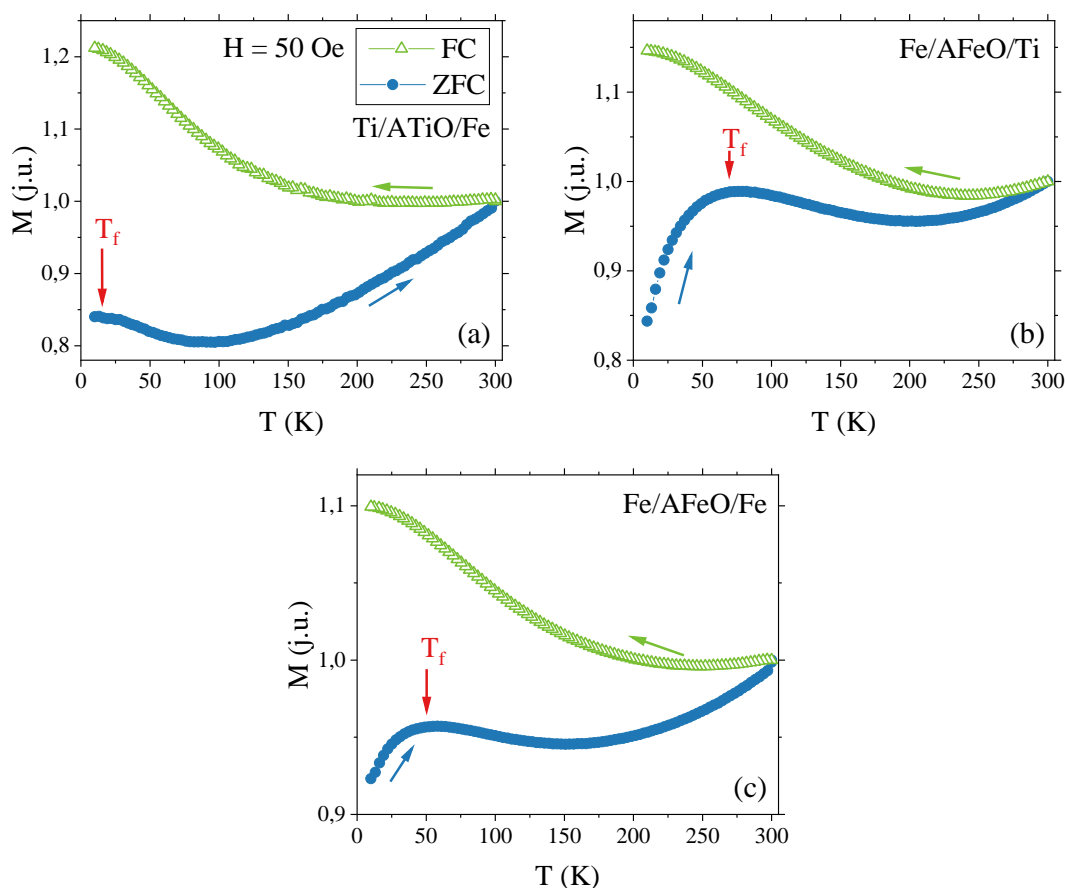
W przypadku układów cienkowarstwowych istotnym przyczynkiem do anizotropii magnetycznej próbki jest anizotropia kształtu, która wynosi $\frac{1}{2} \mu_0 M^2 \cos^2 \theta_s$ (gdzie θ_s jest kątem pomiędzy normalną do powierzchni próbki a magnetyzacją \mathbf{M}). Anizotropia kształtu pokazuje jaki będzie koszt energetyczny w przypadku kiedy wektor magnetyzacji nie będzie równoległy do powierzchni cienkiej warstwy. Dla układów cienkowarstwowych anizotropia kształtu dąży do ustawienia momentów magnetycznych w płaszczyźnie próbki [64].

Układem o największym stosunku M_r/M_s , a tym samym o najsilniejszej anizotropii magnetycznej jest złącze TAF, dla którego łatwym kierunkiem magnetyzacji jest kierunek równoległy do płaszczyzny próbki o stosunku M_r/M_s bliskim 1. Dla pozostałych złączy wartość ta wynosi ok 0,3-0,4 przed wygrzewaniem i rośnie do 0,5-0,6 po wygrzewaniu. Dla wszystkich układów trudnym kierunkiem magnetyzacji jest kierunek prostopadły do płaszczyzny próbki, dla którego wartości M_r/M_s są o rząd wielkości mniejsze niż w pierwszym przypadku. Wynika stąd, że anizotropia kształtu stanowi główny wkład do energii anizotropii.

W badanych złączach magnetyzacja pochodzi od czystego żelaza oraz jego tlenków. Dla niewygrzewanych złączy zawierających anodyzowany tlenek żelaza wartości stosunku M_r/M_s wynoszą około 0,3. Również dla układów FAT oraz FAF kształt krzywych namagnesowania $M(H)$ wskazuje na występowanie momentów magnetycznych, których łatwa oś magnetyzacji nie znajduje się w płaszczyźnie próbki, co sprawia, że badane układy osiągają magnetyzację nasycenia w wyższych polach magnetycznych. Z pomiarów dyfrakcyjnych wiadomo, że badane złącza mają polikrystaliczną strukturę, zatem można przyjąć, iż znajdują się tam ziarna magnetyczne, posiadają rozkład momentów magnetycznych w różnych kierunkach. Taki rozkład powoduje, że różne ziarna przemagnesowują się przy innej wartości pola magnetycznego. Natomiast proces wygrzewania powoduje rekrytalizację zarówno warstwy żelaza jak i tlenków, co homogenizuje momenty magnetyczne prowadząc do zwiększenia wartości kwadratowości do wartości około 0,5 i szybszego procesu przemagnesowania. Różnice pomiędzy kształtami krzywych namagnesowania dla poszczególnych złączy wynikają ze składu strukturalnego tych układów, co opisałem przy analizie wyników dyfrakcyjnych w rozdziale 4.1.

Wykonałem również pomiary zależności namagnesowania od temperatury w trybie *Zero Field Cooled – Field Cooled*. Pomiary ZFC-FC polegają na ochłodzeniu rozmagnesowanej

próbki do niskiej temperatury w niewielkim polu próbkującym na tyle małym, aby nie doprowadzić do nasycenia układu. Następnie stopniowo zwiększa się temperaturę oraz dokonuje pomiaru namagnesowania próbki (faza ZFC). Drugim etapem tego eksperymentu (faza FC) jest pomiar namagnesowania układu w funkcji temperatury, gdy próbka jest chłodzona w magnetycznym polu próbkującym. Uzyskane, za pomocą tej procedury wyniki dla niewygrzewanych złączy zaprezentowałem na rys. 4.8, dla pola próbkującego równego 50 Oe oraz temperatury w zakresie od 5 K do 300 K.



Rysunek 4.8: Krzywe ZFC-FC dla niewygrzewanych złączy: a) TAF, b) FAT oraz c) FAF.

Namagnesowanie widoczne na krzywych FC na rys. 4.8 prezentuje podobny przebieg dla wszystkich mierzonych układów. Dominuje wzrost wartości namagnesowania M podczas chłodzenia w obecności pola magnetycznego. Jest to typowe zachowanie ferromagnetyka poniżej temperatury Curie. Przy zmniejszeniu energii termicznej układu a tym samym ograniczeniu relaksacji momentów magnetycznych, energia magnetycznego oddziaływania wymiany przeważa nad energią termiczną, prowadząc do wzrostu wartości magnetyzacji.

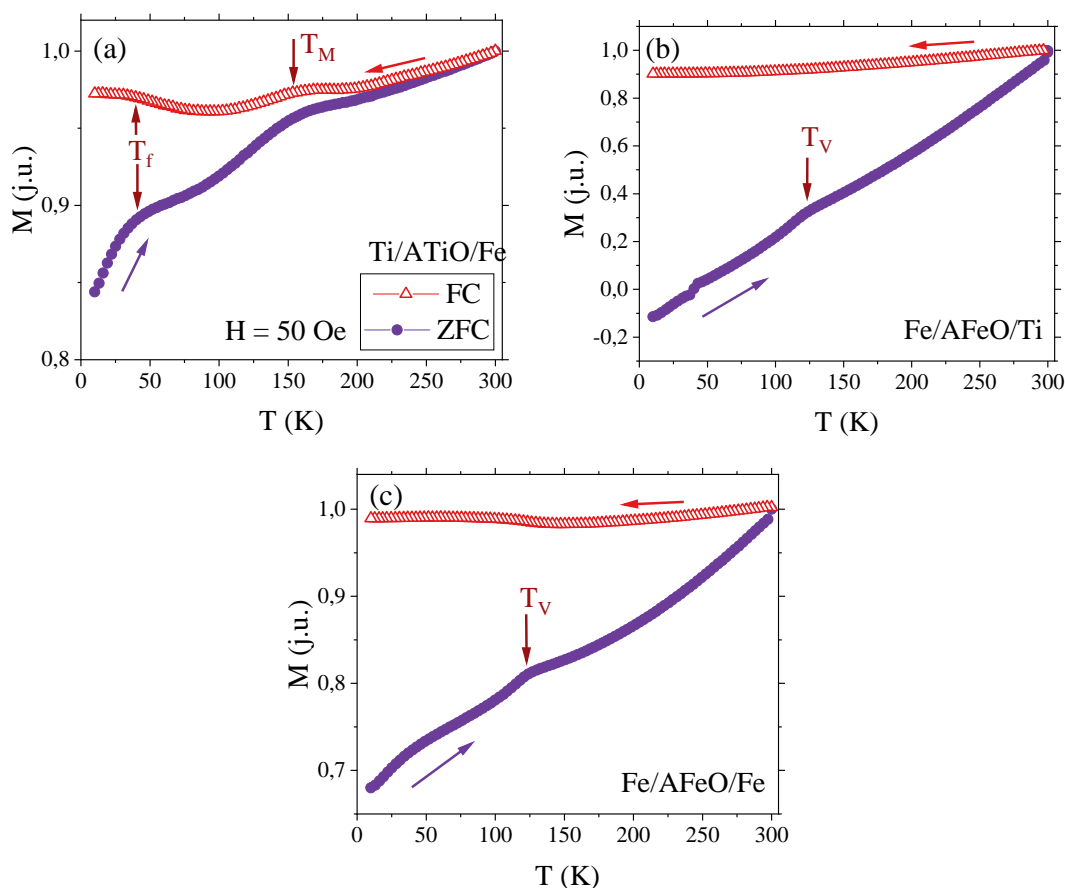
Dla ferromagnetycznych materiałów litych krzywa namagnesowania w modzie ZFC poniżej temperatury Curie powinna rosnąć wraz z temperaturą. Krzywe ZFC dla wytworzonych złączy pokazują bardziej złożoną naturę, ze względu na pojawienie się maksimum dla temperatur oznaczonych, jako temperatury zamrażania T_f , które pochodzą od części materiału ma-

gnetycznego, który porządkuje się w niższej temperaturze niż czyste żelazo. Dla złączy FAT oraz FAF, omawiane momenty magnetyczne swoje źródło mają w tlenkach żelaza, o czym może świadczyć podobna temperatura zamarzania wynosząca około 60 K. Natomiast dla złącza TAF widoczny jest wzrost wartości namagnesowania dla najniższych temperatur, tj. 5 K. Tak niska temperatura zamarzania może oznaczać, że źródłem odpowiedzialnym za występowanie tego zjawiska, są bardzo małe, superparamagnetyczne krystality, których momenty magnetyczne powyżej temperatury zamarzania są niestabilne termicznie, co oznacza samoistne przemagnesowywanie. Ponadto, oddziaływania magnetyczne z innymi krystalitami muszą być słabe i brak jest sprzężenia z resztą warstwy Fe. Sugeruje to, że powyższe krystality lokują się na powierzchni anodyzowanego tlenku tytanu. Przy wyższych temperaturach główny wkład do magnetyzacji pochodzi od warstwy żelaza.

Pomiary krzywych ZFC-FC dla układów wygrzanych zaprezentowałem na rys. 4.9. Wszystkie złącza wykazują wzrost wartości namagnesowania dla krzywej ZFC, przy czym próbki z anodyzowanymi tlenkami żelaza FAT oraz FAF mają charakter bliski liniowemu w całym zakresie temperatur. Dla tych dwóch układów warto wyróżnić temperaturę bliską 125 K. Temperatura ta odpowiada przejściu fazowemu w magnetycie i jest określana jako temperatura Verweya T_v [65]. Jest to przejście strukturalne z układu regularnego o strukturze odwróconego spinelu do układu jednoskośnego, któremu towarzyszy zmiana charakteru przewodnictwa, co wiąże się z gwałtownym spadkiem przewodności elektrycznej o czynnik 100, zmieniając magnetyt w izolator [66]. Dodatkowo, na skutek przejścia fazowego następuje spadek magnetyzacji w magnetycie, który jest tłumaczony za pomocą tzw. modelu magneto-elektrycznego zaproponowanego przez Belova [67].

Dla układów FAT oraz FAF pojawia się maksimum związane z przejściem fazowym Verweya dla magnetytu. Jednak zmiana wartości spowodowana tym zjawiskiem nie jest znacząca, co wskazuje na niewielką ilość magnetytu w próbkach. Natomiast liniowy wzrost namagnesowania wraz z temperaturą na krzywych ZFC wskazuje na silne oddziaływania ferromagnetyczne, których źródłem jest stosunkowo gruba warstwa żelaza w tych próbkach. Nietypowe zachowanie jest widoczne na krzywych FC dla obu tych układów, ponieważ wraz ze spadkiem temperatury maleje również namagnesowanie. Oznacza to, że chłodzenie tych złączy w polu magnetycznym sprawia, że część momentów magnetycznych porządkuje się antyferromagnetycznie, co wynika z obecności tlenków żelaza.

Krzywe ZFC-FC dla układu TAF (rys. 4.9a) mają bardziej złożony przebieg ze względu na pojawienie się maksimum w dwóch różnych temperaturach. Namagnesowanie widoczne na krzywej ZFC rośnie monotonicznie wraz z temperaturą, co świadczy o dalekozasięgowym uporządkowaniu, które swoje źródło ma w ferromagnetyzmie żelaza. Maksimum pojawiające się w temperaturze 43 K oznaczone T_f wynika z zamarzania momentów magnetycznych w nanokrystalitach Fe albo jego tlenków, które uformowały się na międzywierzchni pomiędzy



Rysunek 4.9: Krzywe ZFC-FC dla wygrzanych złączy: a) TAF, b) FAT, c) FAF.

anodyzowanym tlenkiem tytanu oraz warstwą żelaza, w sposób podobny jak dla złączy przed wygrzewaniem. Na podstawie analizy dyfraktogramów złącza TAF wiadomo, że na skutek wygrzewania pojawia się krystaliczna faza hematytu. Obserwowane maksimum w temperaturze $T_M = 153$ K może być związane z przejściem Morina w hematycie, podczas którego dochodzi do przejścia fazowego ze skantowanego ferrimagnetyka o dwóch niekompensujących się podsieciach atomów żelaza, w których momenty magnetyczne zorientowane są w płaszczyźnie (111), do antyferromagnetyka o momentach magnetycznych ułożonych antyrównoległe wzdłuż osi krystalograficznej c [68]. Różnica pomiędzy wartością T_M dla litego hematytu (260 K) a złącza TAF może być efektem zmniejszenia wymiarowości układu oraz niedużej wielkości krystalitów tlenków żelaza. Podobny efekt redukcji temperatury przejścia fazowego dla nanocząstek hematytu był już wcześniej obserwowany przez Zhao [69].

Obecność antyferromagnetycznych oddziaływań wymiennych w hematycie wpływa również na spadek wartości magnetyzacji podczas chłodzenia złącza TAF w polu magnetycznym (krzywa FC) sugerując przejście fazowe ferromagnetyk-antyferromagnetyk, podobnie jak w złączach FAT oraz FAF. Poniżej temperatury T_f krzywa FC wykazuje wzrost wartości magnetyzacji wraz z obniżaniem temperatury, co sugeruje ferromagnetyczny charakter oddziaływań. Oznacza to, że zmiana wartości magnetyzacji dla wygrzanego złącza TAF jest wynikiem po-

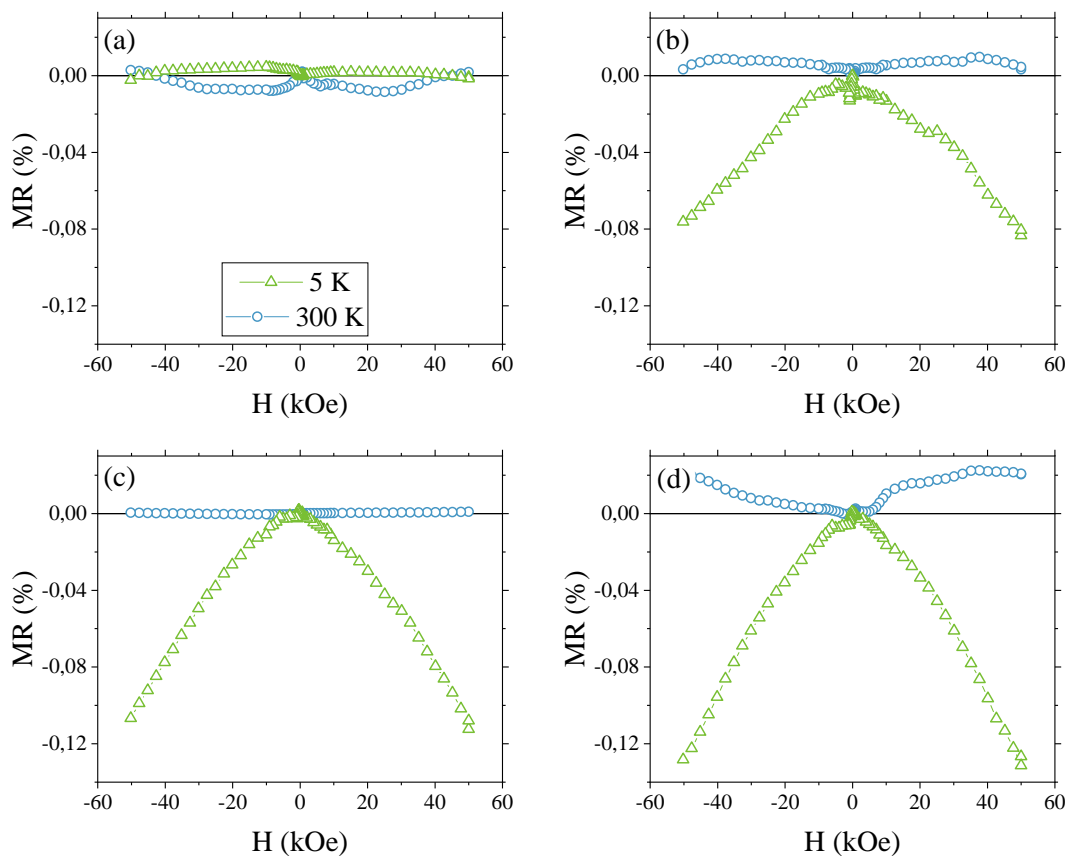
rządkowania się momentów magnetycznych pochodzących od drobnych nanokrystalitów albo klastrów żelaza zlokalizowanych wewnątrz porów anodyzowanego tlenku.

4.4 Własności magnetotransportowe złączy

Wartości magnetooporu dla każdego złącza obliczyłem za pomocą poniższego równania:

$$MR(H) = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \times 100\%, \quad (4.6)$$

gdzie $R(H)$ oznacza wartość oporu elektrycznego mierzonego w obecności pola magnetycznego, natomiast $R(0)$ jest wartością oporu zmierzona dla $H = 0$. Uzyskane wyniki dla układów przed wygrzewaniem pokazałem na rys. 4.10. Pomiary były wykonane w temperaturze 300 K i 5 K w geometrii *in-plane* przy natężeniu prądu równym 1 mA oraz w polu magnetycznym od -50 kOe do 50 kOe.



Rysunek 4.10: Magnetoopór w funkcji pola magnetycznego dla niewygrzanych złączy: a) TAT, b) TAF, c) FAT, d) FAF.

Dla układu TAT, który zbudowany jest z wyłącznie paramagnetycznych materiałów, obliczone wartości MR są bliskie 0,005%, niezależnie od temperatury pomiaru. Pozostałe złącza,

posiadające w swoim składzie żelazo, wykazują ujemną zbliżoną do paraboli zależność $MR(H)$ w 5 K, natomiast dla złączy TAF oraz FAT w temperaturze pokojowej widać słaby dodatni magnetoopór. Układ FAF prezentuje nieznacznie większy magnetoopór, lecz mimo to wszystkie obserwowane zmiany oporu w polu magnetycznym dla próbek niewygrzanych są bardzo małe. Po ochłodzeniu złączy pole magnetyczne powoduje zmniejszenie oporu elektrycznego, jest typowe dla ferromagnetycznych metali z grupy $3d$, takich jak żelazo czy nikiel [64] i można je opisać przy użyciu dwu-kanalowego modelu Motta [70] jako:

$$\rho = \frac{\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}}{\rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow}}, \quad (4.7)$$

w którym ρ_{\uparrow} oraz ρ_{\downarrow} oznacza odpowiednio opór pochodzący od rozpraszania elektronów ze spinami w górę lub w dół, co odpowiada rzutowi spinu na oś kwantyzacji. Pole magnetyczne wymusza polaryzację spinów, prowadząc do zwiększenia prawdopodobieństwa przejścia elektronów zlokalizowanych na żelazie z powłoki s do d i orientację spinów zgodnie z zewnętrznym polem magnetycznym. W rezultacie opór elektryczny maleje wraz ze zwiększaniem wartości pola magnetycznego, czego wynikiem jest negatywny magnetoopór widoczny dla badanych złączy.

Wpływ wygrzewania na zależność magnetooporu od pola magnetycznego w omawianych złączach została pokazana na rys. 4.11. Wygrzewanie prowadzi do wzrostu wartości magnetooporu, zarówno w temperaturze 5 K jak i 300 K. Normalny magnetoopór (ang. *ordinary magnetoresistance* – OMR) charakteryzuje się kwadratową zależnością w funkcji pola magnetycznego. Dla metali oraz półprzewodników zjawisko magnetooporu wynika z wydłużenia drogi swobodnej nośników na skutek siły Lorentza i jest opisywany jako:

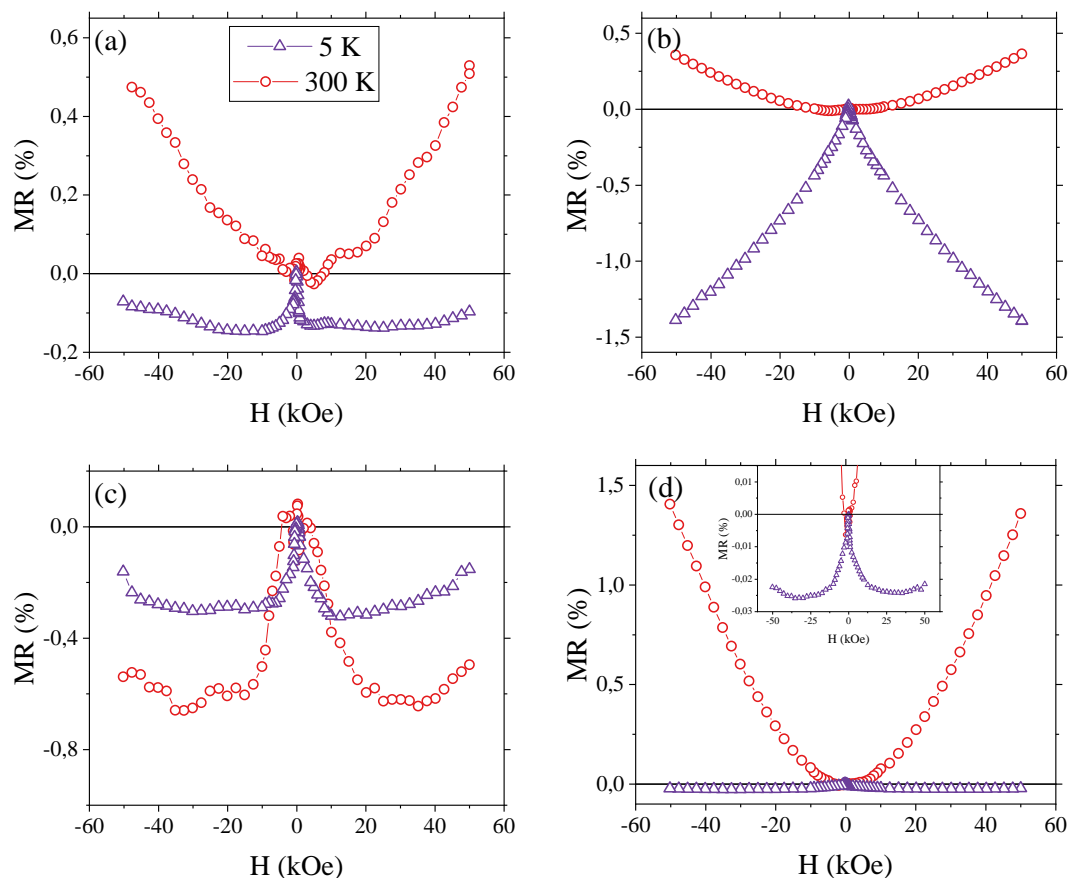
$$MR \propto H^2 \quad \text{dla} \quad \omega_c \cdot \tau \ll 1, \quad (4.8)$$

$$MR \propto const. \quad \text{dla} \quad \omega_c \cdot \tau \gg 1, \quad (4.9)$$

gdzie ω_c oznacza częstotliwość cyklotronową elektronu, natomiast τ jest czasem relaksacji układu [71]. Zachowanie występujące w układach TAT, TAF oraz FAF w temperaturze pokojowej prezentuje paraboliczną zależność magnetooporu od pola, co jest typowe dla OMR i świadczy o dominującym wkładzie materiałów niemagnetycznych do magnetooporu tych złączy. Oznacza to, że dodatni wkład do magnetooporu pochodzi od warstw niemagnetycznych metali, takich jak złote kontakty elektryczne czy warstwa tytanu. Przeciwnie zachowanie jest widoczne dla złącza FAT, dla którego magnetoopór w obu temperaturach jest ujemny.

W temperaturze 5 K kształt krzywych magnetooporu jest inny dla każdego złącza, co wskazuje na różny mechanizm tego zjawiska oraz inny typ rozpraszania nośników ładunku. Dla złącza TAT (4.11a), które w swoim składzie nie zawiera warstwy ferromagnetycznej, można by się spodziewać wzmocnienia efektu OMR przy chłodzeniu, które byłoby spowodowane zmniejs-

szeniem rozpraszania fononowego, jednak złącze wykazuje ujemny magnetoopór, który przy wartości pola magnetycznego ok. 2 kOe osiąga wysycenie. Efekt ujemnego magnetooporu (NMR) został teoretycznie przewidziany przez Boona [72] dla półprzewodników domieszkowanych, w których dochodzi do lokalizacji spinów na domieszkach, co przy przyłożeniu zewnętrznego pola magnetycznego, prowadzi do ustawienia tych spinów wzdłuż linii pola. Wynikiem takiego działania jest zmniejszenie rozpraszania elektronów ze spinami zgodnymi z kierunkiem spinów na domieszkach, co powoduje zmniejszenie całkowitego oporu. Z tego wynika, że aby wystąpił efekt NMR dla półprzewodnika wymagane są stany elektronowe z określonym kierunkiem spinów. Dla tlenków tytanu może nastąpić lokalizacja stanów spinowych na wakancjach tlenowych, która dodatkowo indukuje słaby moment magnetyczny [73, 74]. Analiza dyfrakcyjna złączy TAT pokazała skomplikowaną strukturę z trzema różnymi tlenkami tytanu, co pozwala przypuszczać, że znajdują się w niej również wakancje tlenowe. Spiny zlokalizowane na defektach, będą odpowiadać za ujemny magnetoopór. Dla wysokich pól, gdy wszystkie momenty magnetyczne będą ułożone równolegle, nastąpi wysycenie wartości MR .



Rysunek 4.11: Magnetoopór w funkcji pola magnetycznego dla wygrzanych złączy: a) TAT, b) TAF, c) FAT, d) FAF.

W przypadku złącza TAF (4.11b) mechanizmem odpowiedzialnym za powstawanie ujemnego magnetooporu jest najprawdopodobniej tunelowanie spinowo-spolaryzowanych elektro-

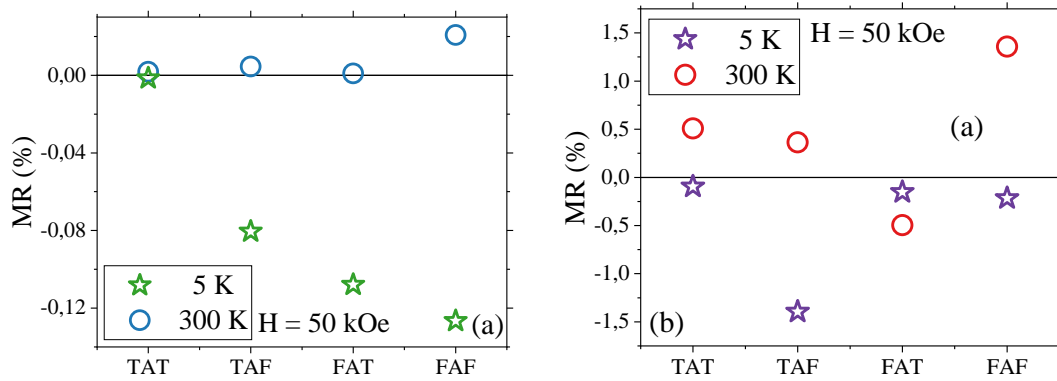
nów pomiędzy ziarnami żelaza i jego tlenków. Granice ziaren są defektami, pomiędzy którymi tworzy się bariera potencjału, przez którą tunelują elektrony przewodnictwa. Prawdopodobieństwo tunelowania dla układów ziarnistych jest związane z kątem pomiędzy momentami magnetycznymi sąsiadujących ziaren i jest proporcjonalne do kwadratu ich namagnesowania [75]. Szczególnie istotny jest fakt, że momenty magnetyczne na granicach ziaren mogą mieć niejednorodny rozkład, jednak przyłożone silne pole magnetyczne, powoduje wymuszenie równoległego ustawienia momentów magnetycznych, co prowadzi do zmniejszenia oporu. Zjawisko takie było obserwowane dla ferromagnetycznych układów ziarnistych takich jak warstwy Ni, czy też warstwy Fe-SiO₂ [76–79].

Dla złącza FAT (4.11c) magnetoopór jest ujemny w temperaturze 5 K oraz 300 K w polu magnetycznym ± 15 kOe szybko maleje, natomiast dla pól wyższych niż ± 15 kOe zaczyna stopniowo rosnać. Wartość 15 kOe jest porównywalna z wartością pola saturacji złącza FAT, dla którego magnetyzacja osiąga nasycenie (patrz. 4.7d). Negatywny magnetoopór obserwowany w zakresie niskich pól odpowiada stopniowemu przemagnesowaniu się warstwy żelaza oraz tlenku żelaza. Taki stan obserwuję do momentu osiągnięcia magnetyzacji nasycenia w warstwie Fe. Natomiast dla pól powyżej wartości pola saturacji pojawia się słaby dodatni magnetoopór pochodzący od warstw Ti oraz elektrod Au. Zmniejszanie się amplitudy magnetooporu po ochłodzeniu złącza do 5 K, sugeruje pojawienie się kolejnego, zależnego od pola magnetycznego, źródła rozpraszania elektronów. Takim źródłem może być tlenek żelaza, w szczególności magnetyt obserwowany w pomiarach ZFC/FC, dla którego przejście fazowe do antyferromagnetyka może powodować słabszy efekt NMR.

Podobne jak w złączu FAT, wartości magnetooporu w 5 K dla układu FAF (4.11d – wstawka) maleją dla niskich pól magnetycznych, aby przy wyższych wartościach H rosnać. Mechanizm powstawania MR jest najprawdopodobniej taki sam jak dla złącza FAT, jednak jego amplituda jest zdecydowanie mniejsza, co może być związane ze względnym ustawieniem momentów magnetycznych w poszczególnych warstwach. Jednak do pełnego wyjaśnienia tego zjawiska potrzebuje przeprowadzić więcej pomiarów.

W celu porównania własności magnetotransportowych badanych złączy, jako wskaźnik wybrałem wartość magnetooporu odczytaną dla maksymalnego przyłożonego pola 50 kOe w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 5 K. Porównanie wartości magnetooporu przedstawiłem na rys. 4.12. Wyniki na wykresach są zaprezentowane zgodnie ze wzrostem koncentracji żelaza w złączach.

Magnetoopór złączy przed wygrzaniem jest zanedbywalnie mały w temperaturze 300 K, natomiast w temperaturze 5 K pojawia się ujemny magnetoopór, którego wartość silnie zależy od ilości żelaza znajdującego się w próbce. Wraz ze wzrostem koncentracji Fe w złączach magnetoopór w temperaturze 5 K osiąga większe bezwzględne wartości. Wygrzewanie złączy TAT, TAF oraz FAT powoduje pojawienie się w temperaturze pokojowej dodatniego



Rysunek 4.12: Wartości magnetooporu dla badanych złączy a) przed wygrzewaniem oraz b) po wygrzewaniu.

magnetooporu, natomiast w temperaturze 5 K magnetoopór złączy jest ujemny. W przypadku układu FAT magnetoopór przyjmuje wartości ujemne w obydwu badanych temperaturach.

Dominujący wpływ na własności magnetooporowe w złączach metal/tlenek metalu/metal ma temperatura, krystalizacja układu oraz rodzaj przewodnictwa elektrycznego, tzn:

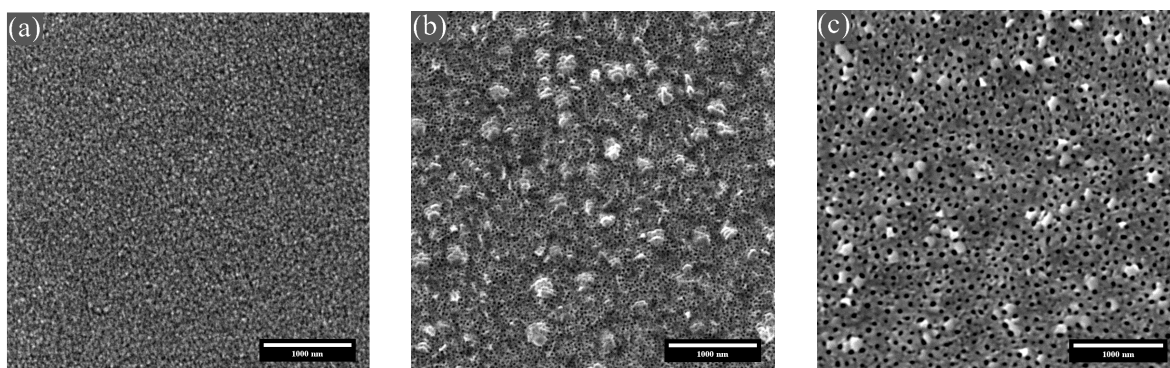
- niewygrzewane złącza w temperaturze pokojowej nie wykazują własności magnetooporowych, natomiast w temperaturze 5 K prezentują typową zależność ujemnego magnetooporu pochodzącego od warstwy ferromagnetyka;
- wygrzewane złącza TAT, TAF oraz FAF prezentują dodatni magnetoopór w temperaturze pokojowej, który jest wynikiem rozpraszania nośników ładunku w materiałach niemagnetycznych na skutek siły Lorentza. Natomiast w temperaturze 5 K zależność magnetooporu jest ujemna, co podobnie jak dla układów niewygrzewanych, wiąże się z warstwą ferromagnetyczną, jednak mechanizmy przewodnictwa w polu magnetycznym dla każdego złączy są inne;
- magnetooporu złączy FAT w obu badanych temperaturach jest ujemny, co może być wynikiem innego rodzaju przewodnictwa o nieliniowej charakterystyce I-V, gdzie pozostałe złącza mają przewodnictwo metaliczne;
- dla złączy FAT oraz FAF magnetoopór osiąga wartość nasycenia dla pola magnetycznego, w których te układy osiągają magnetyzację nasycenia. Powyżej pola saturacji dla tych złączy widać niewielki wpływ normalnego magnetooporu.

Właściwości nanostrukturowanych złączy Ti/ATiO/Fe

W tym rozdziale opiszę właściwości złącza tytan/tlenek tytanu/żelazo TAF, otrzymanego dla różnych wartości napięcia anodyzacji: 5 V, 15 V oraz 60 V. Wynikiem wykorzystania różnych potencjałów anodyzacji są układy o różnej morfologii wytwarzanych nanostruktur. Dla lepszej czytelności tekstu próbki otrzymały symbol TAF- x , gdzie x wynosi 0, 20 oraz 50. Użyte oznaczenia są związane z wielkościami otrzymanych nanostruktur i odpowiadają rosnącym wartościom napięcia anodyzacji.

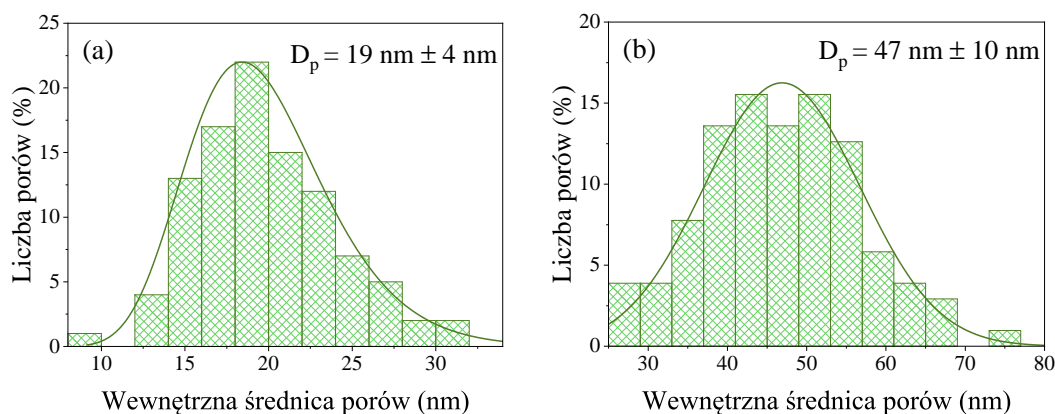
5.1 Morfologia i struktura

Obrazy powierzchni tlenków tytanu po anodyzacji, uzyskane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej, przedstawiłem na rys. 5.1. Dla anodyzacji przeprowadzonej przy najniższym napięciu 5 V (TAF-0) tlenek tytanu rośnie w formie ziaren o średnim rozmiarze około 100 nm, przy czym ich rozmieszczenie jest równomierne i jednorodne na całej powierzchni próbki.



Rysunek 5.1: Obrazy SEM powierzchni anodyzowanych tlenków tytanu: a) TAF-0 (5 V), b) TAF-20 (15 V), c) TAF-50 (60 V).

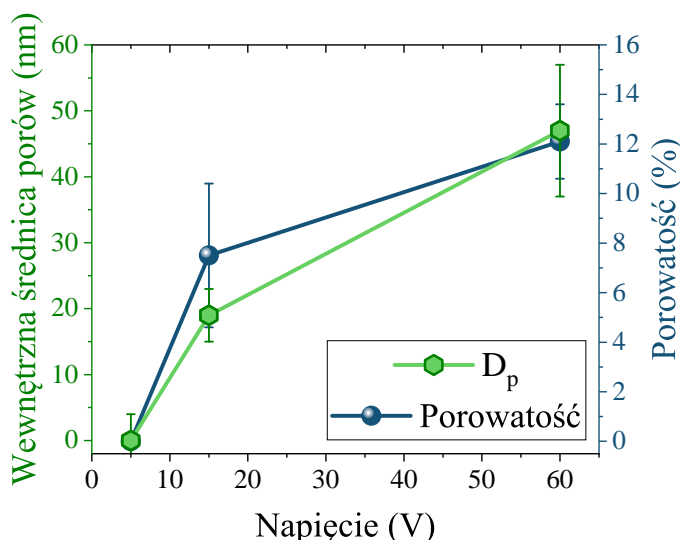
Wyższe napięcie anodyzacji skutkuje powstaniem porowatej struktury tlenku tytanu o prostopadłych do powierzchni kanałach. Kształt nanoporów jest jednorodny i przypomina elipsę lub okrąg. Nanopory pokrywają całą powierzchnię oraz wykazują brak dalekozasięgowego uporządkowania. Wewnętrzne średnice porów D_p cechują się rozkładem wartości, który pokazałem na rys. 5.2. Średnia wartość średnicy porów wynosi 19 nm dla układu TAF-20 oraz 47 nm dla układu TAF-50. Przy niższych napięciach anodyzacji wielkości struktur są dobrze opisywane rozkładem log-normalnym, natomiast dla wyższych potencjałów lepsze dopasowanie osiągnąłem stosując rozkład normalny.



Rysunek 5.2: Histogramy rozkładów wewnętrznych średnic porów dla nanostrukturizowanych złączy: a) TAF-20 oraz b) TAF-50 .

Wpływ przyłożonego napięcia na wielkość uzyskanych struktur zaprezentowałem na rys. 5.3, z którego wyraźnie widać, że wzrost potencjału anodyzacji prowadzi do zwiększenia wewnętrznej średnicy porów. Efekt ten jest związany z ruchliwością jonów znajdujących się w elektrolicie oraz z ich migracją na granicy elektrolit/tlenek; wyższe napięcia przyczyniają się do zwiększenia mobilności jonów. Ponadto na wykresie znajduje się również zależność porowatości powierzchniowej próbek, która określa stosunek powierzchni porów do całkowitej obserwowanej powierzchni. Wzrost porowatości przy wyższym napięciu anodyzacji wynika z większych średnic porów. Dla układu anodyzowanego przy 5 V wewnętrzna średnica porów oraz porowatość są bliskie zeru. Wartość niepewności pomiarowej wewnętrznej średnicy porów dla złącza TAF-0 wynika z maksymalnej rozdzielczości mikroskopu SEM, która wynosi 4 nm.

Wyznaczone wartości średnic nanoporów dla badanych układów są niemalże dwukrotnie mniejsze, niż w przypadku nanorurek tytanowych wytwarzanych w podobnych warunkach na podłożach z litego Ti. Zmniejszenie rozmiarów struktur w przypadku anodyzacji cienkich warstw tytanu nanoszonych na różne podłoża (takie jak krzem, kapton czy ITO) w porównaniu do wielkości struktur na anodyzowanym podłożu z litego tytanu, jest często obserwowanym efektem [80–82]. Typową formą dla anodyzowanego tlenku tytanu są nanorurki, jednak w omawianym przypadku, otrzymałem nanopory. Wytworzenie takich nanostruktur może wynikać z użycia elektrolitu na bazie gliceryny, która jest słabym rozpuszczalnikiem dla soli amono-

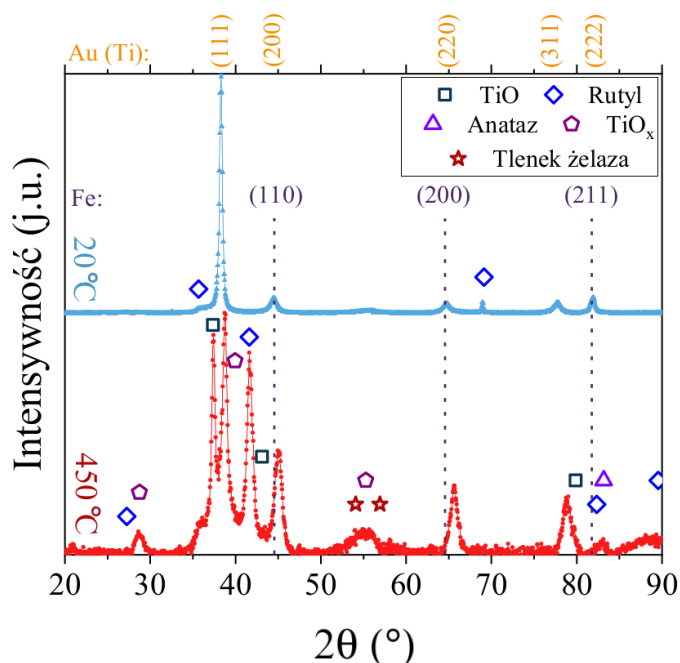


Rysunek 5.3: Zależność średnicy porów oraz porowatości od napięcia anodyzacji.

wych oraz ma bardzo wysoką lepkość, co z kolei prowadzi do obniżenia mobilności jonów fluorowych oraz tlenowych, w odróżnieniu od elektrolitów na bazie glikolu etylenowego, powszechnie stosowanego podczas anodyzacji tytanu w postaci lityj. Elektrolit na bazie gliceryny charakteryzuje się wolniejszym i mniej agresywnym wytrawianiem tytanu, a tym samym spowalnia cały proces anodyzacji. Takie spowolnienie jest niezbędne w przypadku anodyzowania cienkich warstw, ponieważ umożliwia większą kontrolę procesu i pozwala uniknąć zniszczenia całego złącza.

Dyfraktogram dla złącza TAF-20 jest pokazany na rys. 5.4, równocześnie dyfraktogramy dla złączy TAF-0 oraz TAF-50 wyglądają identycznie. Dla niewygrzewanego złącza główny refleks dla kąta $38,4^\circ$ pochodzi od płaszczyzny krystalograficznej (111) złota. Ponadto, oprócz refleksów pochodzących od złota, widoczne są refleksy o mniejszej intensywności związane z żelazem, co wynika z mniejszej ilości materiału oraz mniejszej gęstości elektronowej Fe w porównaniu do Au. Podobnie jak w przypadku złącza TAF omawianym w rozdziale 4.1, także teraz refleksy pochodzące od tytanu nakładają się z refleksami od złota. Bliskie położenie refleksów tytanu oraz złota jest wynikiem wzrostu Ti w strukturze *fcc*, typowej również dla Au oraz podobnego parametru sieciowego *a*. Najczęściej tlenek tytanu powstały podczas anodyzacji jest amorficzny, więc na uwagę zasługuje fakt pojawienia się słabych refleksów pochodzących od rutylu dla kątów $36,6^\circ$ oraz $69,1^\circ$.

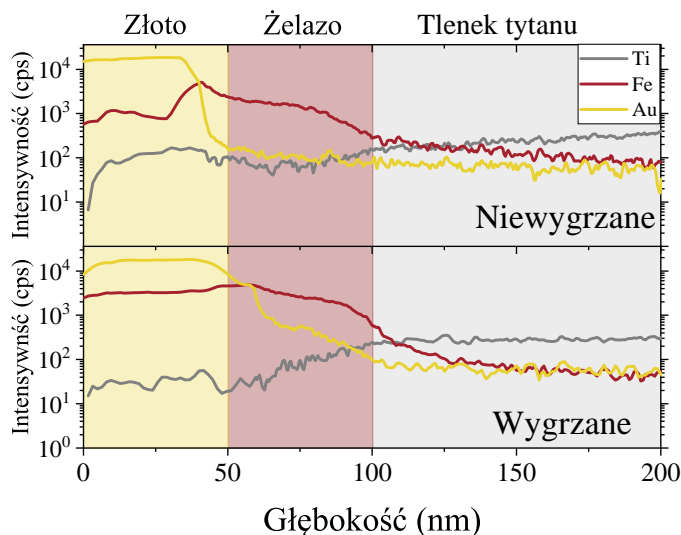
Wyrzwanie znacząco wpływa na strukturę krystalograficzną złączy TAF-*x*. Przede wszystkim pojawiają się bardzo intensywne refleksy, pochodzące głównie od tlenków tytanu. Dwa największe refleksy dla $37,4^\circ$ oraz $41,6^\circ$ odpowiadają płaszczyznom krystalograficznym (111) TiO oraz rutylu. Dodatkowo pojawia się niestochiometryczny tlenek TiO_x oraz tlenki żelaza. Te ostatnie mogą się formować wyłącznie na międzywierzchni ATiO/Fe na skutek dyfuzji atomów podczas wygrzewania. Najbardziej zauważalną różnicą pomiędzy układami nanoporowatymi



Rysunek 5.4: Dyfraktogramy dla złącza TAF-20 przed wygrzewaniem (niebieska krzywa) oraz po wygrzewaniu (czerwona krzywa).

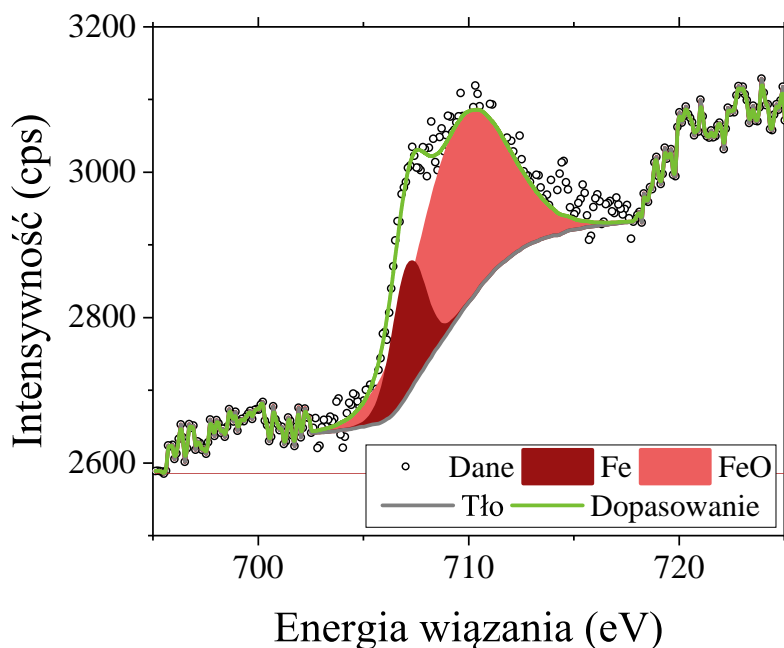
a układem TAF-0, jest pojawienie się szerokiego refleksu dla kąta $2\theta \approx 55^\circ$ pochodzącego od tlenku tytanu oraz tlenków żelaza. Precyzyjne rozseparowanie i dekonwolucja refleksów braggowskich od poszczególnych tlenków nie jest możliwa ze względu na mieszanie się materiału oraz możliwość utworzenia tytanianów żelaza o bliżej nieokreślonej stechiometrii. Kolejną zmianą spowodowaną wygrzewaniem jest przesunięcie refleksów pochodzących od złota w kierunku wyższych kątów. Jest to wynikiem zmniejszenia parametru sieciowego a z $4,07 \text{ \AA}$ do $4,01(2) \text{ \AA}$, co oznacza kompresję się komórki elementarnej Au. Zmniejszenie komórki elementarnej złota jest najprawdopodobniej spowodowane przez mieszanie się warstw Au oraz Fe w trakcie wygrzewania. Atomy żelaza wbudowują się w strukturę złota, a ponieważ ich promień jonowy jest mniejszy, prowadzi to do zmniejszenia średniej odległości pomiędzy poszczególnymi atomami w sieci [83, 84].

Mieszanie atomów złota oraz żelaza pokazałem na rys. 5.5, który przedstawia przykładowy profil głębokościowy wykonany metodą spektroskopii masowej dla pierwiastków znajdujących się w złączu TAF-20. Dla tego układu przed wygrzaniem jest widoczny wyraźny stopień na międzywierzchni Au/Fe, który oznacza ostrą granicę tych dwóch warstw. Natomiast wygrzewanie prowadzi do jednorodnego mieszania się atomów Fe z warstwą złota oraz częściowej dyfuzji Au do warstwy żelaza. Przy czym koncentracja złota w warstwie Fe maleje wraz z głębokością do tego stopnia, że na granicy z tlenkiem tytanu sygnał od złota jest zanedbywalnie mały. Za poziom nieistotności uznałem spadek wartości intensywności poniżej tysiąca zliczeń na sekundę. Na profilu głębokościowym dla Fe nie występuje ostre przejście pomiędzy żelazem a tlenkiem tytanu zarówno przed jak i po wygrzewaniu, co jest wynikiem porowatej powierzchni ATiO.



Rysunek 5.5: Profilowanie głębokościowe pierwiastków dla złącza TAF-20.

Podczas nanoszenia warstwy żelaza, część materiału osiada w porach, powodując rozmycie granicy pomiędzy międzywierzchniami. Efekt jest większy dla układów nanostrukturizowanych, gdyż w trakcie pomiaru SNMS materiał z powierzchni jest rozpylany jednorodnie, więc różnice wysokości dla każdej warstwy wpływają na jonizację atomów znajdujących się w niej. Za pomocą pomiaru SNMS udało mi się również precyzyjnie ustalić głębokość wynoszącą 105 nm, na której znajduje się międzywierzchnia pomiędzy ATiO oraz Fe, dla niewygrzanego oraz wygrzanego złącza. Pozwoliło to na przeprowadzenie pomiarów XPS na powierzchni tlenku tytanu, w celu ustalenia czy żelazo obecne na międzywierzchni ATiO/Fe utlenia się.



Rysunek 5.6: Widmo XPS na granicy ATiO/Fe otrzymane dla złącza TAF-0.

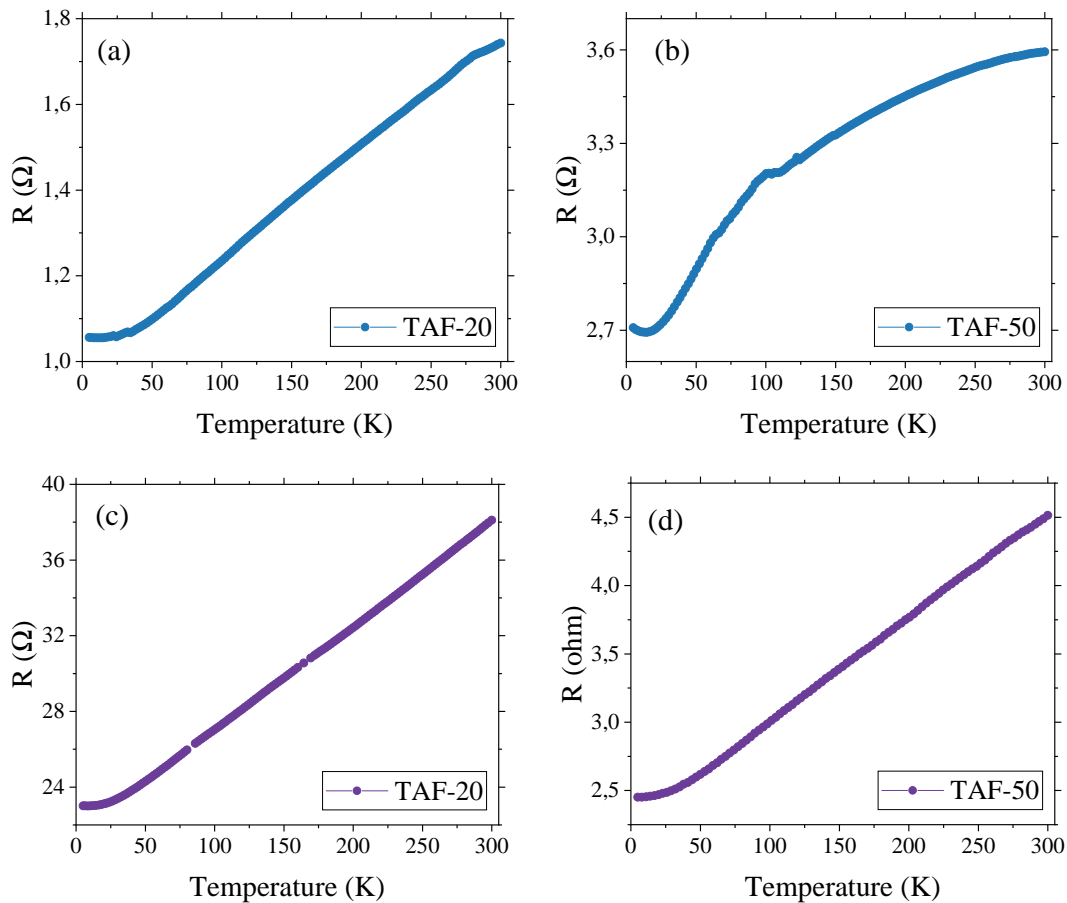
Wyniki spektroskopii fotoelektronów dla złącza TAF-0 są widoczne na rys. 5.6. Próbka ta została wybrana ze względu na najmniejszą szorstkość badanej międzywierzchni. Pomiar XPS był wykonywany na granicy warstwy tlenku tytanu oraz żelaza, która została odsłonięta za pomocą rozpylania przy użyciu plazmy argonowej. Wyniki spektroskopii fotoelektronów pokazują, że żelazo, które znalazło się w bezpośrednim kontakcie z tlenkiem tytanu, ulega utlenieniu. Na badanej międzywierzchni jest również widoczna niewielka ilość elementarnego Fe, ale należy mieć na uwadze, że jego występowanie może być wynikiem redukcji FeO do Fe pod wpływem plazmy argonowej, niezbędnej do odsłonięcia międzywierzchni. Otrzymane widmo jednoznacznie pokazuje, że żelazo na granicy ATiO/Fe ulega utlenieniu, co ma bezpośredni wpływ na badane właściwości elektryczne oraz magnetyczne.

5.2 Transport elektryczny w nanoporowatych złączach

Zależności temperaturowe oporu dla nanostrukturyzowanych złączy TAF-20 oraz TAF-50 znajdują się na rys. 5.7, natomiast układ TAF-0 był omawiany w rozdziale 4.2 (rys. 4.3b oraz rys. 4.4b). Zaprezentowane wyniki zawierają pomiary dla układów przed i po wygrzewaniu.

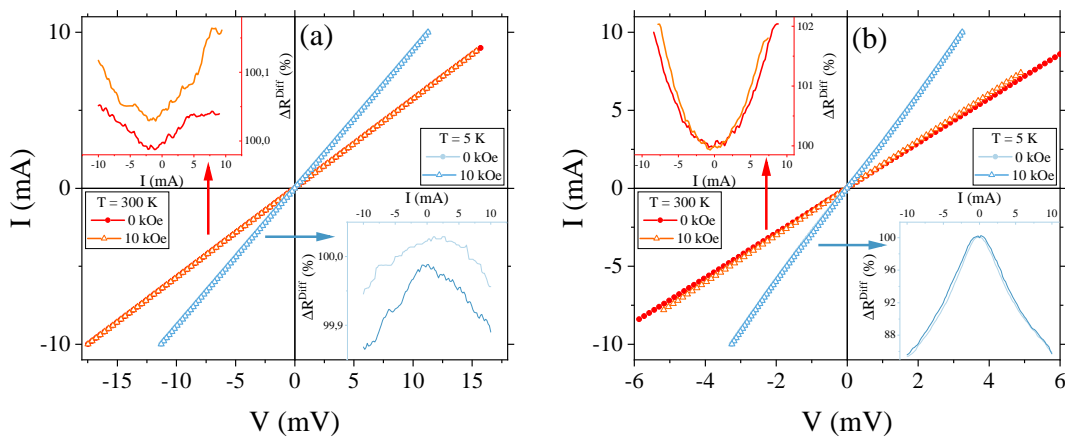
Zmierzone zależności oporu elektrycznego od temperatury prezentują zachowanie podobne do opisanego w rozdziale 4.2, gdzie niewygrzane złącze TAF wykazywało przewodnictwo z typowo metalicznym przebiegiem. We wszystkich przypadkach wraz ze zmniejszaniem temperatury rezystancja układu maleje na skutek zmniejszania się energii drgań sieci krystalicznej, co z kolei prowadzi do obniżenia prawdopodobieństwa rozpraszania elektronów na fononach. Dla najniższych temperatur, prawdopodobieństwo rozpraszania fononowego σ_{ph} staje się zanedbywalnie małe, natomiast głównym wkładem do oporu elektrycznego zostaje rozpraszanie elektronów na defektach. W przypadku złącza TAF-50 przed wygrzewaniem (rys. 5.7b) widoczne jest odmienne zachowanie, dla którego spadek oporu wraz z temperaturą nie jest liniowy. Może to być spowodowane większym wpływem warstwy półprzewodnikowej na opór elektryczny układu. Natomiast obróbka termiczna sprzyja mieszanemu się atomów na międzywierzchniach, co obniża barierę potencjału pomiędzy tlenkiem tytanu a warstwami metalicznym, w szczególności żelazem, prowadząc do swobodnego przepływu nośników ładunku w całym układzie i przewodnictwa metalicznego.

Charakterystyki prądowo-napięciowe zmierzyłem dla temperatur 5 K i 300 K. Pomiary były wykonywane bez oraz w obecności pola magnetycznego $H = 10$ kOe. Wyniki eksperymentu dla nanostrukturyzowanych złączy TAF- x mają analogiczny przebieg do złącza TAF opisanego w rozdziale 4.2. Przykładową zależność $I(V)$ przed i po wygrzewaniu dla złącza TAF-20 przedstawiłem na rys. 5.8. Widoczna zależność ma liniowy charakter i wskazuje na formowanie się złącza Schottky'ego z kontaktem omowym. Odpowiada to sytuacji, w której pomiędzy metalem a półprzewodnikiem bariera potencjału jest bardzo niska, lub w ogóle nie istnieje.



Rysunek 5.7: Zależność temperaturowa oporu dla nanostrukturizowanych złączy: przed wygrzaniem a) TAF-20, b) TAF-50 oraz po wygrzaniu c) TAF-20, d) TAF-50.

Omowa charakterystyka złącza jest obserwowana dla silnie domieszkowanych półprzewodników lub takich, które charakteryzują się dużą ilością defektów strukturalnych, co prowadzi do wzmocnienia przewodności elektrycznej w materiale [85, 86].



Rysunek 5.8: Charakterystyki I-V dla złącza TAF-20: a) niewygrzanego oraz b) wygrzanego. Wstawki przedstawiają oporność różniczkową dla zmierzonych krzywych.

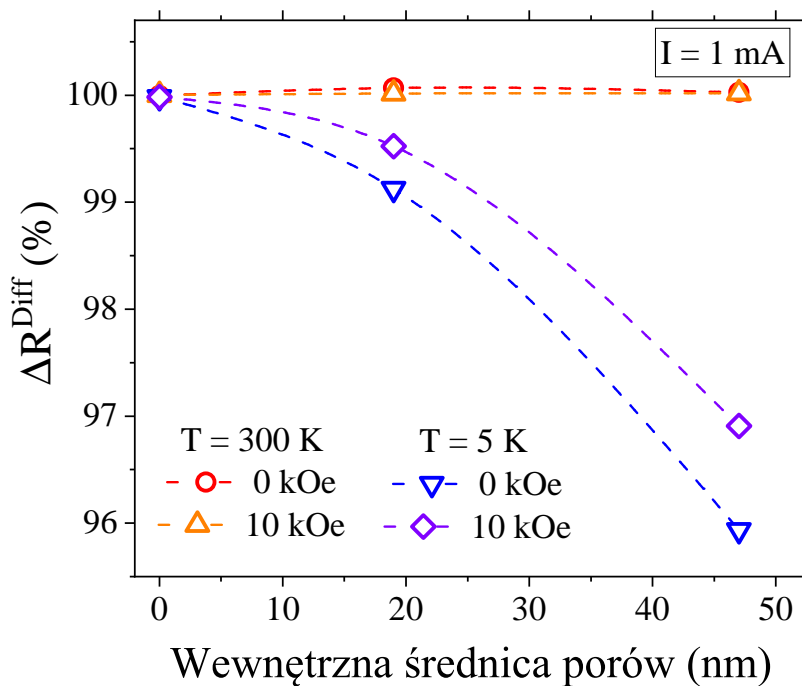
W celu przeprowadzenia szczegółowej analizy charakterystyk I-V oraz zbadania małych zmian, które mogłyby wskazywać na odchylenia od przewodnictwa metalicznego, wykonałem obliczenia oporu różniczkowego, zdefiniowanego jako odwrotność pierwszej pochodnej prądu względem napięcia $R^{\text{diff}} = (dI/dV)^{-1}$. Dodatkowo, do porównania wyników wprowadziłem normalizację oporu różniczkowego do wartości R^{diff} przy zerowym napięciu:

$$\Delta R^{\text{diff}} = \left(\frac{R_V^{\text{diff}}}{R_0^{\text{diff}}} \right) \cdot 100\%. \quad (5.1)$$

Wyliczone wartości znormalizowanego oporu różniczkowego od prądu znajdują się we wstawkach do charakterystyk prądowo-napięciowych (rys. 5.8). Dla przewodnictwa metalicznego, zgodnie z prawem Ohma, opór różniczkowy powinien mieć wartość stałą, niezależnie od natężenia prądu. Dla złącza przed wygrzewaniem zmiany wartości ΔR^{diff} są zanedbywalnie małe i oscylują w okolicach 0,1%, natomiast po wygrzaniu złącza odpowiedź układu zmienia się na nieliniową. Tego typu zachowanie sugeruje powstanie niewielkiej bariery energetycznej na granicy tlenek tytanu/tlenek żelaza. Na międzywierzchni TiO_2/Ti bariera potencjału nie powstaje, co zostało pokazane w pracy Hossein-Babaei et al. [19]. Pomiarzy w niskich temperaturach pokazują zmniejszanie się wartości ΔR^{diff} przy coraz wyższym natężeniu płynącego przez próbkę prądu, przy czym opór różniczkowy zachowuje się symetrycznie ze względu na polaryzację. Tego typu charakter zmian R^{diff} jest wynikiem tunelowania elektronów przez barierę potencjału dla złączy z wąską warstwą zubożoną. Ten efekt był uprzednio obserwowany w pracach [87, 88] w przypadku międzywierzchni ATiO-FeO . Powstanie tego typu międzywierzchni w badanych złączach potwierdziłem w pomiarach XRD oraz XPS. Z kolei w temperaturze pokojowej wzrost wartości znormalizowanego oporu różniczkowego ΔR^{diff} jest paraboliczny wraz ze zwiększeniem natężenia prądu. Zmiana wartości znormalizowanego oporu różniczkowego z dodatniej na ujemną wraz z obniżeniem temperatury, może być wynikiem zmiany przewodnictwa elektrycznego dla tlenku tytanu, które zgodnie z wynikami uzyskanymi przez Wanga [89] dla układów TiO_2 domieszkowanych żelazem (Fe:TiO_2), jest metaliczne w wysokich temperaturach, natomiast półprzewodnikowe w niskich temperaturach. Ponadto tlenek żelaza FeO , który uformował się na międzywierzchni ATiO/Fe jest izolatorem, więc w temperaturze pokojowej dominującym efektem dla tej warstwy tlenku żelaza będzie polaryzacja dielektryczna, która działa jak bariera potencjału, co ostatecznie prowadzi do obserwowanego zwiększenia oporu elektrycznego złącza.

Na rys. 5.9 znajduje się porównanie wartości ΔR^{diff} zmierzonych dla obu temperatur oraz w obecności pola magnetycznego o wartości 10 kOe oraz bez pola. Pokazane dane są wyznaczone dla prądu $I = 1$ mA. W temperaturze pokojowej zmiany wartości znormalizowanego oporu różniczkowego są dodatnie i małe. Ponadto ΔR^{diff} zmienia się nieznacznie wraz z wewnętrzną średnicą porów, co oznacza, że wpływ nanostrukturyzacji w tym wypadku jest zanedbywalny. Przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne nie wywołuje odpowiedzi układu i jego wpływ na

opór różniczkowy jest marginalny. Sytuacja zmienia się w temperaturze 5 K; wartości ΔR^{diff} zmieniają znak z dodatniego na ujemny oraz widoczna jest silna zależność od średnicy porów. Ujemna wartość oporu różniczkowego w niskich temperaturach, jest wynikiem tunelowania elektronów przez barierę potencjału, która formuje się na granicy ATiO/Fe, ze względu na obecność tlenku żelaza. Wzrost średnicy porów prowadzi do większej powierzchni kontaktu żelaza z warstwą anodyzowanego tlenku tytanu. Dzieje się tak, ponieważ część nanoszonego żelaza osadza się wewnątrz powstałych porów, więc dla większych nanoporów ilość żelaza będzie rosła. Ponieważ złącza były wygrzewane i nastąpiła dyfuzja atomów tlenu do warstwy żelaza, to powstał FeO, którego ilość jest proporcjonalna do średnicy porów. Stąd wniosek, że obserwowane zmiany oporu różniczkowego są proporcjonalne do D_p^2 . Ostatecznie większa powierzchnia kontaktu FeO z warstwą półprzewodnika, prowadzi do zwiększenia prawdopodobieństwa tunelowania poprzez powstałą warstwę zubożoną. Jako, że średnica porów dla złącza TAF-50 jest około 2,5 razy większa niż dla złącza TAF-20, to można się spodziewać, że nastąpi proporcjonalne zmniejszenie oporu różniczkowego dla tych złączy, co znajduje potwierdzenie w zależności $\Delta R^{\text{diff}}(D_p)$ dla temperatury 5 K.



Rysunek 5.9: Znormalizowany opór różniczkowy w funkcji wewnętrznej średnicy porów.

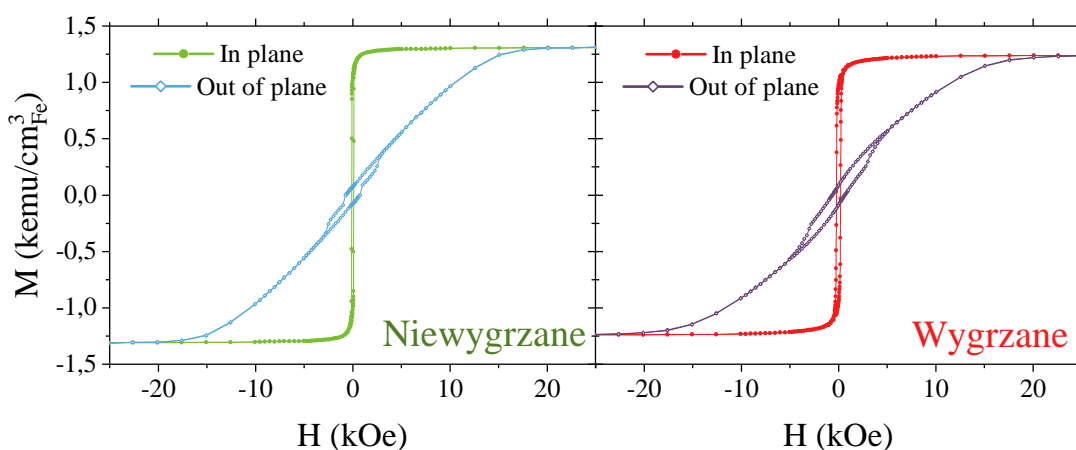
Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego powoduje, że amplituda zmian ΔR^{diff} w temperaturze 5 K jest większa, co oznacza wyższy opór elektryczny niż w przypadku nieobecności pola magnetycznego $H = 0$ Oe. Jako, że w tak niskiej temperaturze można pominąć wpływ rozpraszania fononowego na opór elektryczny, to wpływ na ruch elektronów w układzie ma opór resztkowy oraz oddziaływanie elektronów ze zlokalizowanymi momentami magnetycznymi. Przy czym opór resztkowy jest wartością stałą, więc można założyć że większa amplituda zmian ΔR^{diff} wynika z własnościami magnetycznymi złącza. Obecny na międzywierzchni

tlenek żelaza w temperaturze Néela, która dla FeO jest równa 198 K, przechodzi do stanu antyferromagnetycznego [90–92]. W wyniku magnetycznego porządkowania się tlenku żelaza na międzywierzchni do stanu antyferromagnetycznego, dochodzi kolejny czynnik rozpraszający elektrony, co ostatecznie zwiększa opór elektryczny w układzie.

5.3 Wpływ nanostrukturyzacji na właściwości magnetyczne

Do określenia wpływu porowatości podłoża na własności magnetyczne, przeprowadziłem pomiary krzywych namagnesowania dla każdego złącza w różnych geometriach, temperaturach oraz dla różnych etapów preparatyki. Przykładowe krzywe $M(H)$ dla badanej serii próbek są przedstawione na rys. 5.10. Pokazane pętle histerezy były zmierzone w temperaturze 10 K.

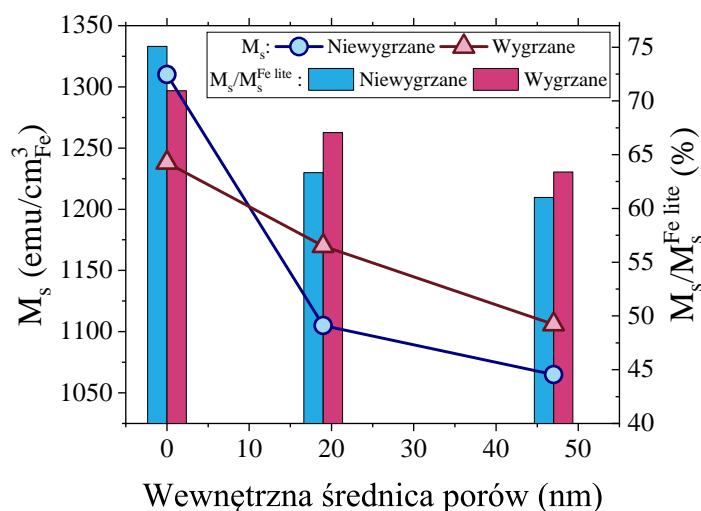
Wartości namagnesowania zostały znormalizowane do objętości żelaza. Taka normalizacja umożliwia porównanie namagnesowania złącza do namagnesowania materiału litego oraz porównanie namagnesowania złączy wykonanych w różnych warunkach anodyzacji. Zmierzone krzywe namagnesowania dla złącza TAF-0 przed i po wygrzewaniu pozwoliły wyznaczyć łatwą oś magnetyzacji, która leży w płaszczyźnie próbki, natomiast gdy pole jest przyłożone prostopadłe do powierzchni złącza, to zmiana magnetyzacji następuje powoli, a saturacja jest osiągana przy dużo wyższych wartościach pola magnetycznego równego około 20 kOe. Zachowanie widoczne dla złącza TAF-0 jest obecnie również dla pozostałych układów, tzn. TAF-20 oraz TAF-50.



Rysunek 5.10: Krzywe $M(H)$ dla złącza TAF-0 w dwóch geometriach pomiarowych przed oraz po wygrzewaniu.

Rysunek 5.11 przedstawia wartości magnetyzacji nasycenia M_s dla złączy oraz porównanie do wartości magnetyzacji nasycenia litego żelaza M_s^{lite} . Przedstawione wartości magnetyzacji nasycenia złączy osiągają maksymalnie 3/4 wartości magnetyzacji nasycenia materiału

litego. Taka różnica jest wynikiem mikrostruktury cienkich warstw, co zostało opisane m.in. w pracy Kima oraz Oliveria [93]. Pokazali oni, że napyłane żelazo charakteryzuje się mniejszą gęstością niż lity materiał oraz ze względu na swoją mezoporowatą strukturę warstwa Fe jest bardziej podatna na utlenianie i powstawanie powierzchniowego tlenku na granicy metal-powietrze. W niniejszej pracy próbki zostały przykryte 50 nm złota, aby zapobiec powierzchni-



Rysunek 5.11: Namagnesowanie nasycenia w funkcji wewnętrznej średnicy porów wraz z porównaniem do wartości M_s dla litego żelaza.

wemu utlenianiu. Obserwowana redukcja wartości saturacji wynika z wcześniej wspomnianego procesu powstawania tlenku żelaza na międzywierzchni ATiO/Fe. Po wygrzewaniu zmiana wartości M_s jest odwrotnie proporcjonalna do wewnętrznej średnicy porów, potwierdzając hipotezę o utlenianiu się żelaza w miejscu kontaktu z tlenkiem tytanu. Zakładając, że grubość warstwy Fe podlegająca utlenianiu jest stała, to głównym czynnikiem odpowiedzialnym za wzrost ilości utlenionego żelaza jest powierzchnia kontaktu na granicy warstw, która rośnie wraz ze zwiększeniem wewnętrznej średnicy porów. Wygrzewanie złączy prowadzi do lepszej struktury krystalicznej z mniejszą liczbą defektów, co powoduje zwiększenie magnetyzacji nasycenia.

Powyższa analiza wskazuje, że sygnał magnetyczny w badanych układach powinien zawierać składową pochodzącą od tlenków żelaza. Aby wyznaczyć wkład tych tlenków do magnetyzacji oraz ich podstawowe parametry magnetyczne, zastosowałem analityczny model opisujący przebieg pętli histerezy $T(x)$, będący modyfikacją modelu Takácsa [94, 95]. Dla symetrycznych zależności magnetyzacji od pola z liczbą n faz ferromagnetycznych, omawiany model przyjmuje postać:

$$T(x) = M(H) = \sum_{i=1}^n \frac{2M_a^i}{\pi} \left[\arctan \left(\frac{H \pm H_c^i}{a^i} \right) \right] \pm b^i + M_b^i \left[\coth \left(\frac{H}{c^i} \right) - \frac{c^i}{H} \right], \quad (5.2)$$

$$\text{gdzie } b^i = \frac{M_a^i}{\pi} \left[\left(\frac{H_m^i - H_c^i}{a^i} \right) - \left(\frac{H_m^i + H_c^i}{a^i} \right) \right].$$

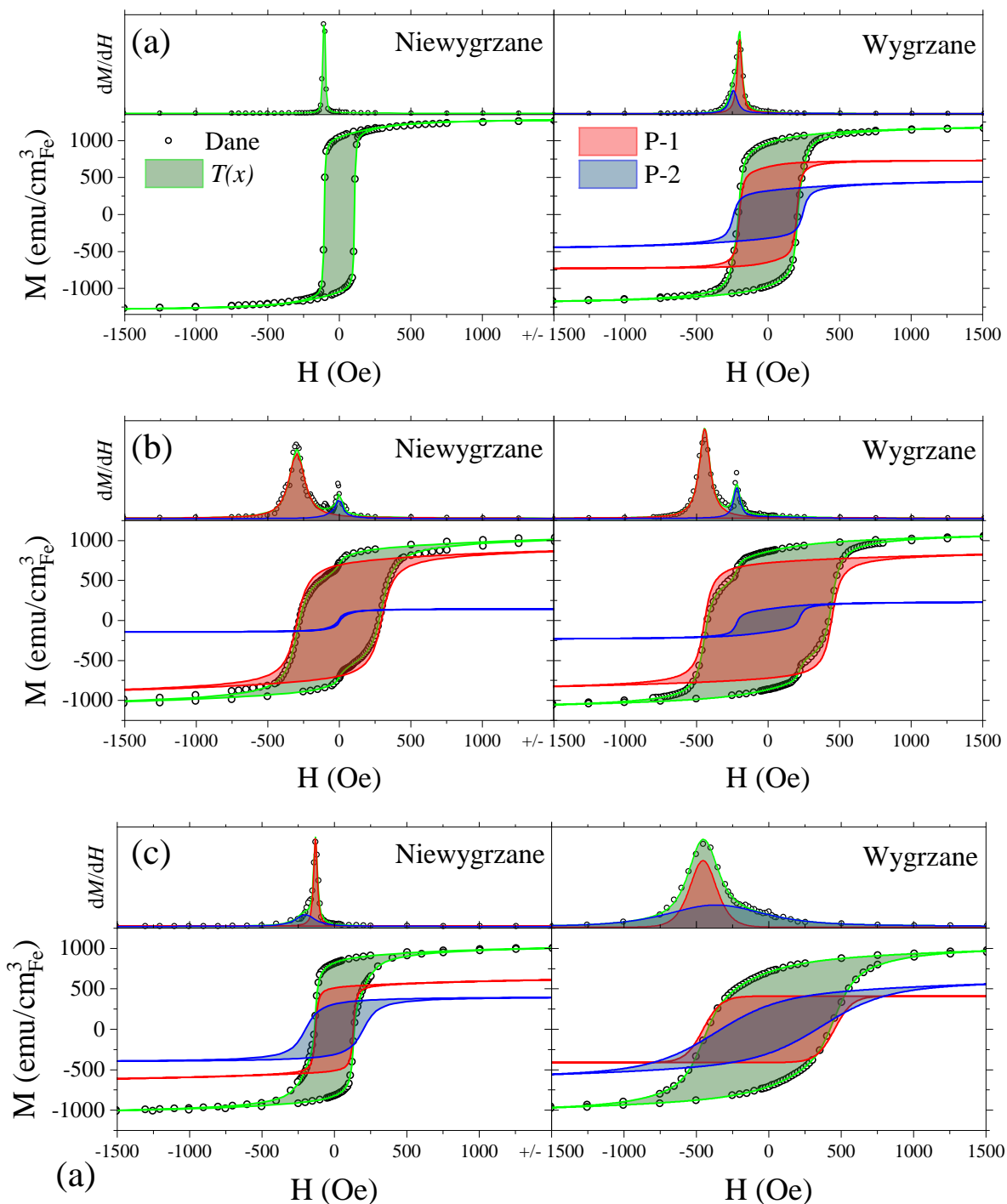
Namagnesowanie dla pojedynczej fazy M_s^i jest sumą dwóch składowych magnetyzacji odpowiadających jej części nieodwracalnej M_a^i oraz części odwracalnej M_b^i , które posiadają różne współczynniki nachylenia a^i i c^i . Poziome przesunięcie namagnesowania M_a^i jest związane z korecją danej fazy H_c^i , natomiast przesunięcie w pionie b^i jest wyznaczane z warunku:

$$M_{\uparrow}^i(H_m^i) = M_{\downarrow}^i(H_m^i), \quad (5.3)$$

co oznacza taką samą wartość namagnesowania górnej M_{\uparrow}^i oraz dolnej M_{\downarrow}^i gałęzi namagnesowania danej fazy w polu H_m^i . Dla pełnej pętli histerezy powyższy warunek jest spełniony dla pola magnetycznego H_m^i równemu polu potrzebnemu do nasycenia poszczególnej fazy [96].

Pętla histerezy dla złączy TAF- x z dopasowanym modelem analitycznym oraz pochodnymi namagnesowania po polu magnetycznym dM/dH są przedstawione na rys. 5.12. Pochodne magnetyzacji były obliczane numerycznie dla danych eksperymentalnych górnej gałęzi pętli histerezy. Pętla dla niewygrzewanego złącza TAF-0 prezentuje typowy przebieg dla cienkiej warstwy żelaza z łatwą osią magnetyzacji znajdującą się w płaszczyźnie próbki, a jej pochodna wskazuje pojedyncze, symetryczne maksimum dla 110 Oe o wąskim rozkładzie pola przełączania, którego źródłem jest warstwa czystego żelaza. Rozkład pola przełączania określa zakres pola magnetycznego, w którym momenty magnetyczne zmieniają kierunek namagnesowania. Symetrycznie pole przełączania o wąskim rozkładzie świadczy o występowaniu jednej fazy magnetycznej. Po wygrzewaniu pochodna dla złącza TAF-0 staje się asymetryczna i można ją opisać jako superpozycję dwóch faz magnetycznych o maksimach pól przełączania wynoszących odpowiednio około 200 Oe (P-1) oraz 250 Oe (P-2). Obecność drugiej fazy magnetycznej jest wynikiem formowania się tlenku żelaza na granicy ATiO/Fe, co jest zgodne z wcześniejszymi wynikami dyfrakcji rengenowskiej (rys. 5.4 oraz spektroskopii fotoelektronów (rys. 5.6).

Dla niewygrzanych złączy TAF-20 oraz TAF-50 krzywe namagnesowania składają się z dwóch faz magnetycznych, co jest wynikiem wprowadzenia defektów powierzchniowych w postaci nanoporów. Ze względu na niską efektywność procesów dyfuzji oraz utleniania w temperaturze pokojowej zakładam, że obie składowe magnetyzacji pochodzą wyłącznie od żelaza. Przy czym faza (P-1) o wyższej wartości namagnesowania nasycenia odpowiada większości naniesionego Fe znajdującego się na powierzchni tlenku tytanu, natomiast faza (P-2) o niższej wartości M_s swoje źródło ma w materiale, który został zdeponowany wewnątrz nanoporów. Dla złącza TAF-20, porowate struktury mają tak niewielkie rozmiary, że znajdujące się w nich żelazo tworzy małe odizolowane wyspy magnetyczne, które są odpowiedzialne za widoczne na rys. 5.2b przegięcie krzywej $M(H)$ w niskich polach magnetycznych oraz za dwa wyraźnie odseparowane piki pochodnej dM/dH . Zwiększenie rozmiarów porów dla złącza TAF-50 pozwala na osadzanie się większej ilości materiału magnetycznego na ściankach porów, co skutkuje powstaniem większych skupisk żelaza wewnątrz porów, dających większy wkład do całkowitego sygnału magnetycznego. Jednocześnie w przypadku dużych porów, mak-

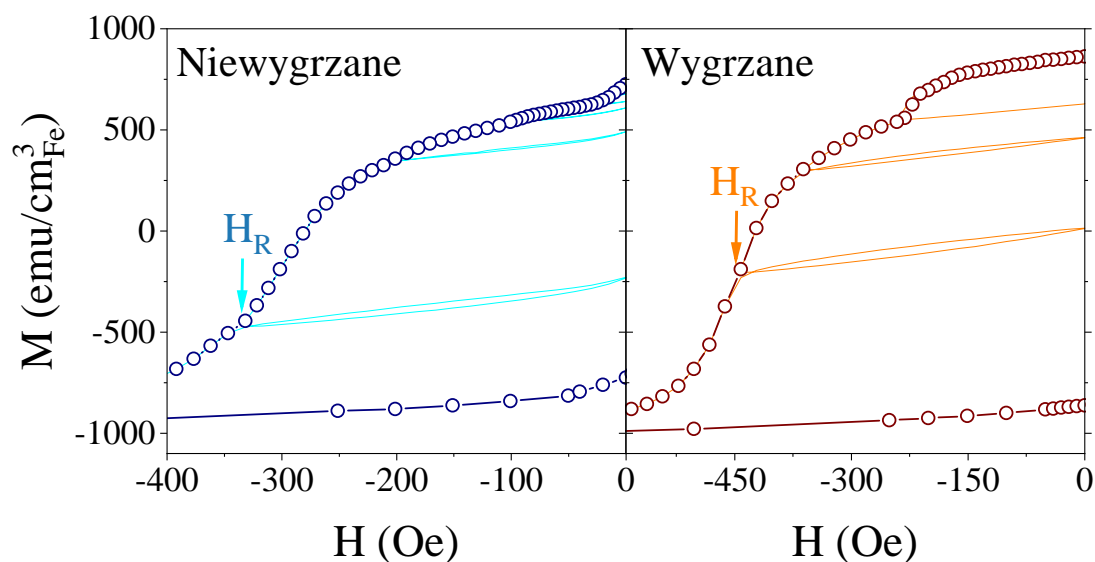


Rysunek 5.12: Eksperymentalne oraz modelowane krzywe namagnesowania dla nanostrukturyzowanych złączy: a) TAF-0, b) TAF-20 oraz c) TAF-50. Górna część wykresów przedstawia pierwszą pochodną magnetyzacji po polu dM/dH .

sima pochodnej nakładają się na siebie a na pętłach histerezy nie ma widocznego stopnia, co sugeruje, że materiał warstwy oraz materiał znajdujący się w porach, są ze sobą sprzężone magnetycznie. Wyrzwanie złączy TAF- x prowadzi do wzrostu koercji i poszerzenia się krzywych namagnesowania, za co odpowiada rekrytalizacja żelaza. Widoczne jest również zwiększenie wkładu fazy P-2 do całkowitej magnetyzacji układu poprzez poszerzenie odpowiadającej jej

pętli histerezy a także wzrost magnetyzacji nasycenia tej fazy. Ze względu na proces wygrzewania na granicy warstw dochodzi do utleniania części Fe, a materiał znajdujący się w porach, najprawdopodobniej w całości zmienia się w tlenek żelaza. W wygrzanych złączach TAF- x faza P-2 jest związana z obecnością tlenków żelaza znajdujących się na międzywierzchni ATiO/Fe.

Wspomniane przebiegi na krzywych magnetyzacji dla złącza TAF-20, obserwowane w niskich polach magnetycznych, wskazują na możliwość występowania sprzężenia, wynikającego ze słabego oddziaływania wymiany [97, 98]. Dla niewygrzanego złącza sprzężenie pojawia się pomiędzy warstwą Fe i żelazem wewnątrz porów, natomiast dla złącza wygrzanego sprzężenie występuje pomiędzy warstwą żelaza oraz tlenkiem żelaza, znajdującym się wewnątrz porów oraz na międzywierzchni ATiO/Fe. Do zbadania tego efektu przeprowadziłem pomiary krzywych namagnesowania $M(H)$ w trybie *recoil curve* (RC), które pokazałem na rys. 5.13.

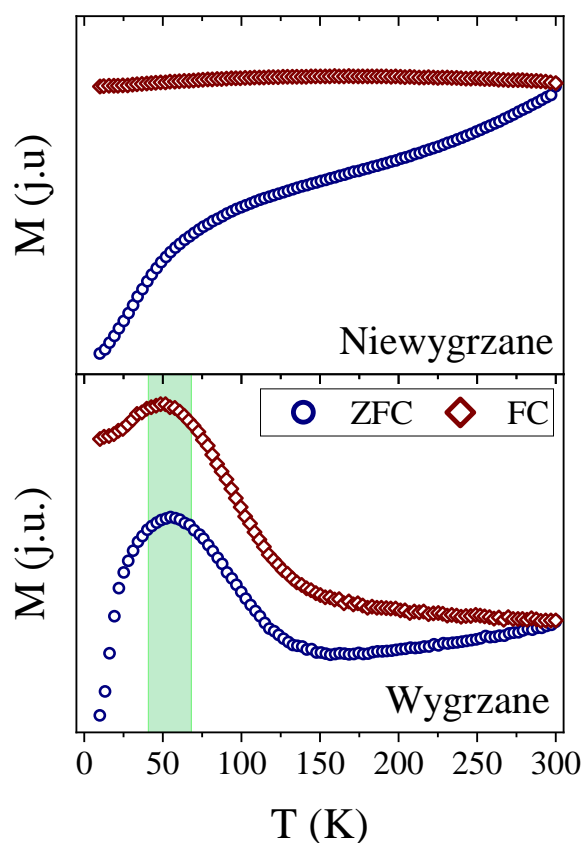


Rysunek 5.13: Pomiary *recoil curves* dla złącza TAF-20.

Pomiar w trybie *recoil curve* przeprowadzany jest na krzywej demagnetyzacji. Złącze w stanie remanencji poddaje się działaniu pola rozmagnesowującego do osiągnięcia wybranej wartości pola odwracającego H_R . Następnie jest mierzona wartość namagnesowania układu, w trakcie gdy pole magnetyczne jest redukowane do zera. W kolejnym etapie pomiar namagnesowania złącza jest prowadzony, gdy pole magnetyczne stopniowo wraca do wartości pola odwracającego. Tak wykonany pomiar pozwala uzyskać pętle *recoil curve* dla wybranego pola odwracającego H_R . Zbiór pętli RC dla różnych pól przełączania pozwala na jakościowy opis oddziaływania wymiany pomiędzy fazami magnetycznymi w układzie. Dla silnie sprzężonych materiałów pętle *recoil curve* są zamknięte, czyli górna i dolna gałąź pętli RC nakładają się na siebie. Silnie sprzężone fazy magnetyczne były badane za pomocą pomiarów *recoil curve* w przypadku cienkich warstw [99] i litych magnesów stałych [100]. Natomiast otwarte pętle RC wskazują na układy, w których dwie fazy magnetyczne nie są ze sobą sprzężone i przemagnesowują się

niezależnie od siebie. Różnica pomiędzy maksimum oraz minimum górnej oraz dolnej gałęzi krzywych RC jest określana jako otwartość. Im otwartość jest większa tym słabsze oddziaływanie wymiany pomiędzy fazami, natomiast niska wartość oznacza silne sprzężenie magnetyczne [98, 101]. Dla złącza TAF-20 przed oraz po wygrzaniu są widoczne otwarte pętle *recoil curve*, co świadczy o występowaniu słabego oddziaływania wymiany pomiędzy fazami magnetycznymi lub jego braku. Z tego powodu momenty magnetyczne w obu fazach będą przemieszczać się niezależnie od siebie. Po wygrzewaniu widać poszerzenie otwartości pętli RC związanej ze zwiększeniem ilości materiału fazy P-2. Podobne zachowanie było już obserwowane w nanokompozytach zawierających żelazo [102].

W celu sprawdzenia temperaturowej zależności magnetyzacji wykonałem pomiary ZFC-FC dla złącza TAF- x . Przykładowy przebieg dla złącza TAF-20 jest zaprezentowany na rys. 5.14. Krzywe ZFC-FC dla pozostałych próbek w tej serii mają analogiczne przebiegi.



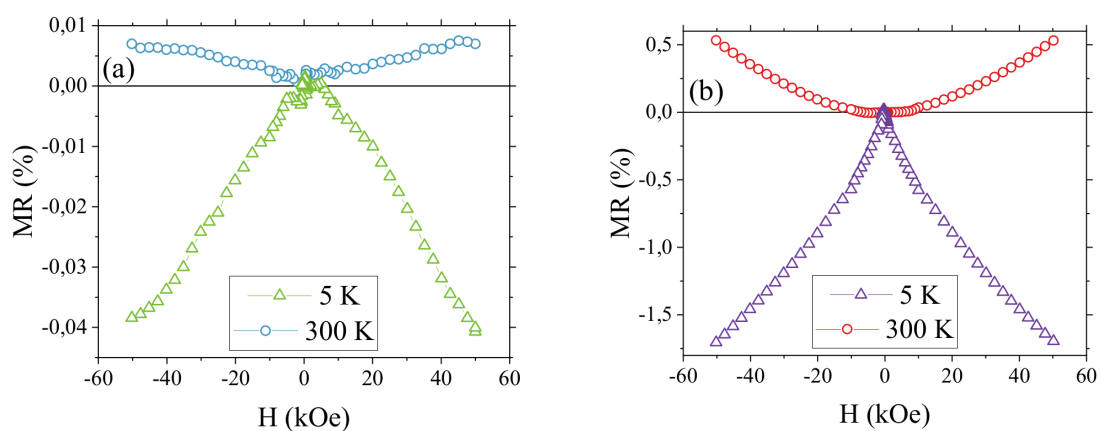
Rysunek 5.14: Przykładowe krzywe ZFC-FC dla złącza TAF-20 zmierzone przed i po wygrzewaniu.

Wyniki dla złącza przed wygrzewaniem pokazują charakterystykę typową dla materiału ferromagnetycznego poniżej temperatury Curie. Wygrzanie złącza TAF- x prowadzi do pojawienia się silnego maksimum (zielony obszar) na obu krzywych w temperaturze około 50 K, które oznacza temperaturę zamarzania T_f momentów magnetycznych. Momenty magnetyczne porządkujące się w niskich temperaturach najprawdopodobniej pochodzą od nanokrysta-

litów tlenków żelaza, które uformowały się na granicy warstw ATiO/Fe oraz w porach znajdujących się w anodyzowanym tlenku tytanu. Zjawisko zamarzania momentów magnetycznych dla ziaren Fe i jego tlenków było obserwowane przez Colesa [103]. Krystaliny tlenku żelaza uformowane na międzywierzchni ATiO/Fe, które posiadają zamrożone momenty magnetyczne i wykazują słabe oddziaływanie wymiany z warstwą żelaza zachowują się podobnie jak opisane w pracy [104] oddziałujące ze sobą nanocząstki żelaza zatopione w matrycy złota. Powyżej temperatury zamarzania energia termiczna układu jest na tyle duża, że możliwe jest przemagnesowanie krystalitów FeO pod wpływem pola magnetycznego pochodzącego od warstwy Fe. Zaskakujące jest zachowanie widoczne na krzywej FC, poniżej temperatury zamarzania, gdzie magnetyzacja układu przy chłodzeniu do 5 K maleje. W przypadku materiałów ferromagnetycznych w niskich temperaturach namagnesowanie powinno rosnąć lub się wysycić. Gdyby opisywane nanokrystaliny były superparamagnetykami, to pokazywałyby podobną zależność namagnesowania w niskich temperaturach jak dla materiału ferromagnetycznego. Obniżenie wartości namagnesowania na krzywej FC poniżej temperatury zamarzania jest charakterystyczne dla uporządkowania szklistych momentów magnetycznych w materiałach takich jak: szkła spinowe i super szkła spinowe [105]. Niskotemperaturowa zależność namagnesowania złączy TAF- x przypominająca szkło spinowe, może być wynikiem oddziaływania pomiędzy warstwą żelaza oraz nanokrystalitami FeO, znajdującymi się na międzywierzchni ATiO/Fe [106–109].

5.4 Własności magnetooporowe

Przykładowa zależność magnetooporu dla złącza TAF-20 zmierzona w temperaturze 5 K oraz 300 K, pokazana jest na rys. 5.15. Złącza nanostrukturyzowane, podobnie jak opisane w rozdziale 4 złącze z mezoporowatym tlenkiem tytanu TAF (rys. 4.10b oraz 4.11c), pokazują dodatnie wartości magnetooporu dla 300 K oraz ujemne dla temperatury 5 K. Magnetoopór dla

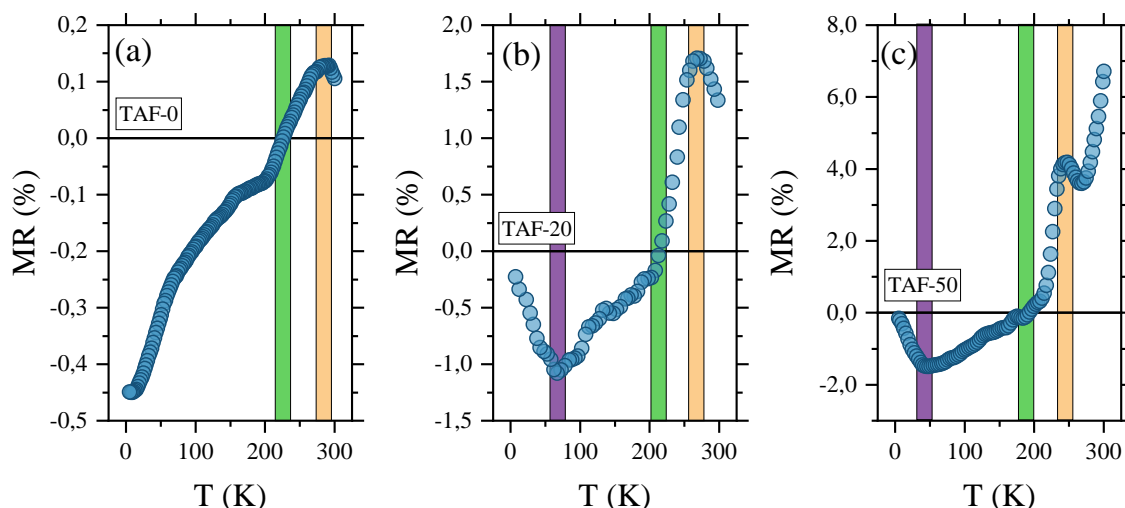


Rysunek 5.15: Magnetoopór dla złącza TAF-20 a) przed oraz b) po wygrzaniu.

złącza TAF-20 w temperaturze pokojowej pochodzi od większego prawdopodobieństwa rozpra-

szania nośników ładunku na skutek działania siły Lorentza i jest proporcjonalny jak $MR \propto H^2$. Dla temperatury 5 K dominującym efektem jest ujemny magnetoopór pochodzący od warstwy ferromagnetycznej. Odstępstwo od parabolicznego kształtu krzywej magnetooporu w 5 K sugeruje, że w zjawisku NMR bierze udział dodatkowo rozpraszanie nośników ładunku na granicach ziaren w warstwie Fe oraz na granicy pomiędzy warstwą żelaza a cienką warstwą tlenku żelaza, która uformowała się na międzywierzchni ATiO/Fe. Tlenek żelaza w niskich temperaturach wykazuje uporządkowanie antyferromagnetyczne, które dodatkowo może przyczyniać się do odstępstwa od typowego kwadratowego przebiegu magnetooporu dla idealnego ferromagnetyka. Złącze niewygrzewane charakteryzuje się znacznie niższymi wartościami MR , dlatego w dalszej części rozdziału skoncentruję się analizie układów wygrzewanych.

W celu określenia temperatury, w której dochodzi do zmiany znaku MR , wyznaczyłem zależność magnetooporu od temperatury dla złączy TAF- x . W tym celu przeprowadziłem pomiary oporu elektrycznego w polu magnetycznym $H = 10$ kOe oraz z $H = 0$ Oe. Wyniki prezentuję na rys. 5.16. Wartość magnetooporu wyliczyłem zgodnie z formułą 4.6 dla różnych wartości temperatury.



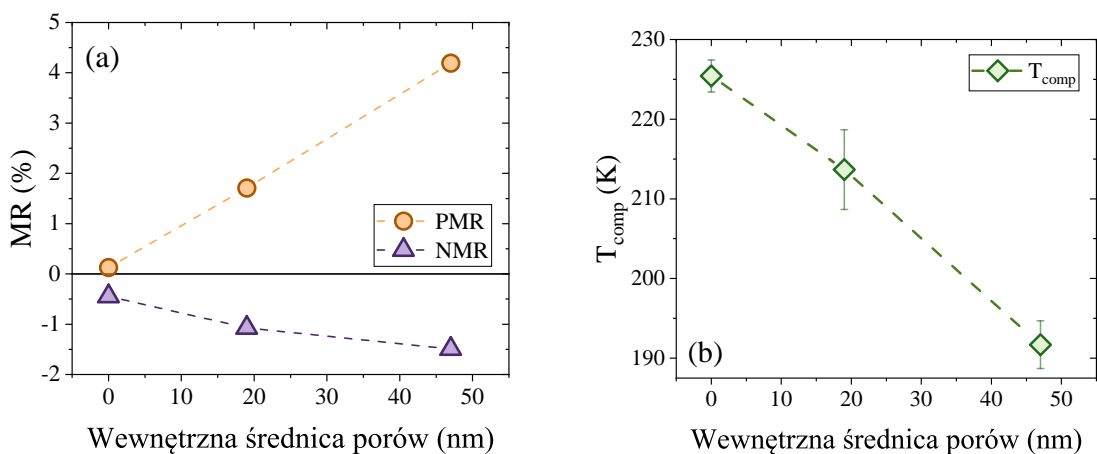
Rysunek 5.16: Zależność temperaturowa magnetooporu dla wygrzanych złączy TAF- x . Pomarańczowy obszar – maksimum MR , fioletowy obszar – minimum MR , Zielony obszar – temperatura kompensacji.

Dla złącza TAF-0 wartość magnetooporu wzrasta monotonicznie wraz z temperaturą do osiągnięcia maksimum około 270 K, po czym nieznacznie spada. Dodatkowo dochodzi do zmiany znaku magnetooporu z minus na plus dla temperatury około 220 K, którą oznaczyłem jako temperaturę kompensacji T_{comp} . Podobnie, w przypadku złączy nanostrukturizowanych pojawia się wysokotemperaturowe maksimum oraz występuje zmiana znaku magnetooporu. Największą różnicą w temperaturowych zależnościach magnetooporu pomiędzy złączem TAF-0 a układami nanoporowatymi jest pojawienie się minimum wartości magnetooporu w tempera-

turze około 50 K. Temperatura tego minimum pokrywa się z temperaturą zamarzania wyznaczoną w pomiarach ZFC-FC. Wynika z tego, że dla uporządkowanych momentów magnetycznych układ wykazuje najmniejszy opór pod wpływem pola magnetycznego. Dla niższej temperatury, gdy magnetyzacja na krzywych ZFC-FC maleje (rys.5.14), dochodzi do zaniku wpływu pola magnetycznego na opór elektryczny i magnetoopór dąży do zera. Obserwowane zjawisko jest ściśle związane z porowatą powierzchnią interfejsu, ponieważ nie występuje dla złącza TAF-0.

Pojawienie się temperatury kompensacji może być spowodowane przejściem fazowym w złączu, lub co bardziej prawdopodobne, istnieją dwa przyczynki do magnetooporu, dodatni i ujemny, które charakteryzują się różnym przebiegiem zależności MR od temperatury. Pozytywne wartości magnetooporu były obserwowane dla cienkich warstw tytanu naniesionych na podłoża krzemowe [110] dla różnych tlenków tytanu [111], a także w układach z domieszkowanym rutylem [112]. Natomiast czyste żelazo, jego tlenki, a nawet tytaniany żelaza wykazują ujemne wartości magnetooporu [113–116]. Biorąc powyższe informacje pod uwagę można przypuszczać, że dodatnie wartości magnetooporu mają swoje źródło w tytanie, tlenku tytanu oraz międzywierzchni pomiędzy tymi dwiema warstwami, natomiast ujemne wartości MR pochodzą od żelaza oraz międzywierzchni ATiO-Fe.

Na rys. 5.17 przedstawiłem minimalne i maksymalne wartości magnetooporu oraz wartości temperatury kompensacji w funkcji wewnętrznej średnicy porów. W przypadku złącza TAF-0, jako minimum magnetooporu przyjąłem najmniejszą wartość otrzymaną w 5 K.

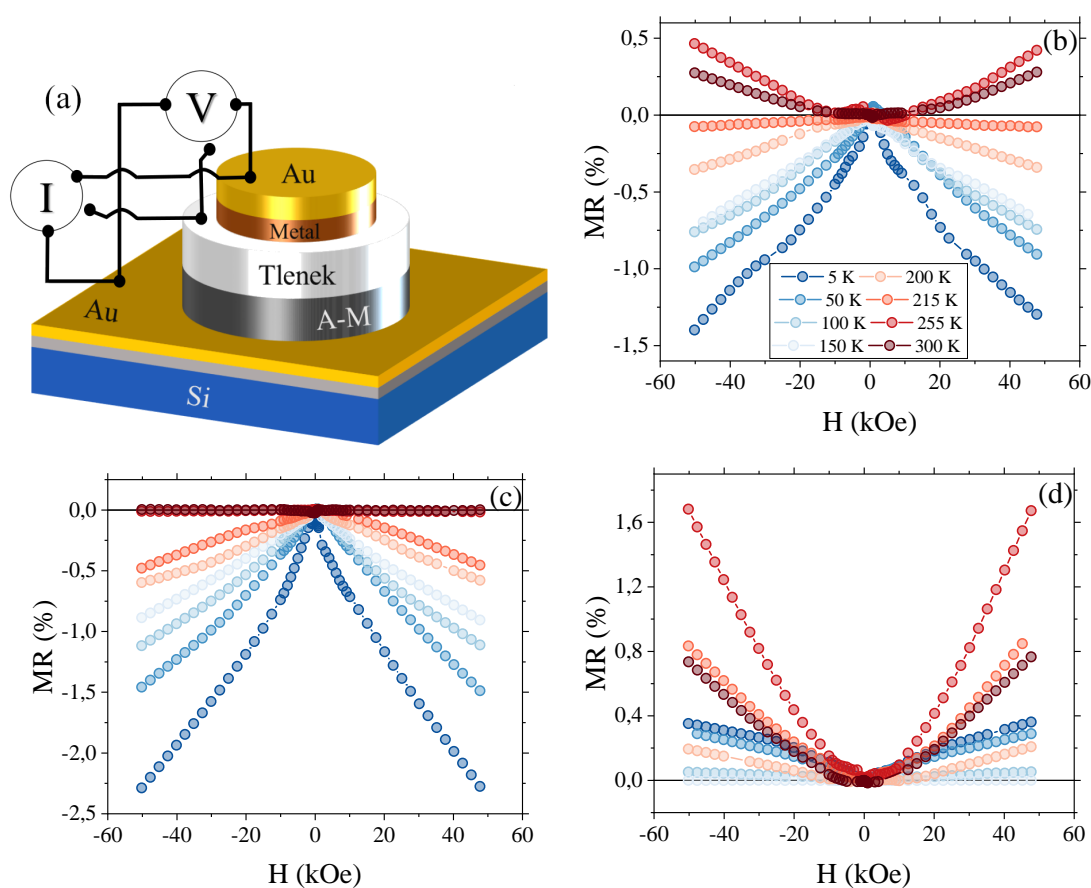


Rysunek 5.17: Minimalne oraz maksymalne wartości magnetooporu a) oraz b) temperatura kompensacji. Parametry określone z obszarów zaznaczonych na temperaturowych zależnościach magnetooporu na rys. 5.16.

Nanostrukturyzacja powoduje zwiększenie wartości magnetooporu, co widać po liniowym wzroście wartości maksimum dodatniego magnetooporu oraz spadku wartości minimum ujemnego magnetooporu z wielkością nanostruktur. Wprowadzając większe defekty do całej objętości materiału, takie jak nanopory, należy się spodziewać wzrostu prawdopodobieństwa rozpraszania nośników ładunku i w konsekwencji zwiększenia magnetooporu. Natomiast w niskich

temperaturach ujemny magnetoopór jest ściśle związany z powierzchnią kontaktu na granicy ATiO/Fe. Im większa powierzchnia kontaktu tych dwóch warstw, tym większe bezwzględne wartości magnetooporu. Ponadto, nanostrukturizacja wpływa na temperaturę kompensacji, obniżając ją liniowo wraz ze wzrostem wielkości porów.

Do dokładnego zbadania efektu zmiany znaku magnetooporu dla złączy TAF, zmierzylem oddzielnie magnetoopór w różnych temperaturach dla całego złącza oraz górnej międzywierzchni ATiO/Fe i dolnej międzywierzchni Ti/ATiO. W celu wykonania tych pomiarów wykonałem dodatkowe kontakty do warstwy anodyzowanego tlenku tytanu, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 5.18a. Przykładowe przebiegi magnetooporu dla układu TAF-0 zaprezentowałem na rys. 5.18. Krzywe magnetooporu dla nanostrukturizowanych próbek TAF- x mają zbliżony przebieg.



Rysunek 5.18: Schemat pomiaru a) magnetooporu na poszczególnych międzywierzchniach oraz krzywe magnetooporu w różnych temperaturach dla wygrzanego złącza TAF-0 mierzone przez: b) całe złącze, c) międzywierzchnię ATiO/Fe, d) międzywierzchnię Ti/ATiO.

Krzywe magnetooporu dla całego złącza (rys. 5.18b) pokazują, że temperatura kompensacji wynosi około 215 K, natomiast maksymalna wartość magnetooporu jest osiągana w temperaturze 255 K, a minimalna w 5 K. Otrzymane wartości są zgodne z wynikami uzyskanymi dla wcześniej opisanych pomiarów magnetooporu w funkcji temperatury (rys. 5.16). Pomiar magnetooporu dla międzywierzchni ATiO/Fe (rys. 5.18c) oraz Ti/ATiO (rys. 5.18d) wykazał, że

dla poszczególnych kontaktów metal-półprzewodnik nie dochodzi do zmiany znaku MR . Dla warstw tytan/tlenek tytanu magnetoopór w całym zakresie temperaturowym jest dodatni z wartością maksymalną dla 255 K, co wyjaśnia maksimum dodatniego magnetooporu w pomiarach temperaturowych. Natomiast, dla pomiarów na granicy ATiO/Fe obserwowany jest tylko ujemny magnetoopór, którego amplituda maleje wraz ze wzrostem temperatury i osiąga wartość zbliżoną do zera dla temperatury około 250 K.

Krzywe magnetooporu dla międzywierzchni Ti/ATiO w wysokich temperaturach są paraboliczne, co jest zgodne z wcześniej omawianymi modelami dla półprzewodnika czy metalu. Zależność magnetooporu dla górnej międzywierzchni ATiO/Fe odbiega od typowej paraboli, przyjmując poniżej 250 K kształt bliższy liniowemu, natomiast dla wyższych temperatur wartości magnetooporu na granicy ATiO/Fe są stałe i bliskie zeru. Zależności magnetooporu zmierzone dla górnej granicy warstw są wynikiem kilku procesów, w których istotną rolę odgrywa tlenek żelaza powstały na granicy warstw ATiO/Fe. W niskich temperaturach tlenek żelaza wykazuje właściwości izolujące, co prowadzi do efektu tunelowania nośników ładunku przez granicę warstw [117]. Dodatkowo należy uwzględnić polikrystaliczną naturę próbek, gdzie na granicy ziaren występuje brak uporządkowania magnetycznego lub jest ono słabsze. W takim przypadku granice pomiędzy ziarnami działają jak bariera potencjału, zgodnie z przewidywaniami modelu o tunelowaniu wymuszonym fluktuacjami [118], albo drugorzędowym tunelowaniu poprzez stany pośrednie na granicach ziaren [119]. Bariery wykazujące tunelowy charakter przewodnictwa mogą się tworzyć na granicy ziaren w wyniku migracji jonów w złączach opartych na półprzewodnikowych tlenkach tytanu [120], wnosząc swój wkład do magnetooporu.

Uzyskane wyniki potwierdzają hipotezę o dwóch różnych przyczynkach do magnetooporu pochodzących z dwóch interfejsów, gdzie w zakresie od 5 K do 215 K dominuje rozpraszanie nośników ładunku na górnej międzywierzchni ATiO/Fe, natomiast powyżej 250 K dolna międzywierzchnia Ti/ATiO jest wiodąca w procesach transportu elektrycznego.

Złącze z dwiema barierami potencjału

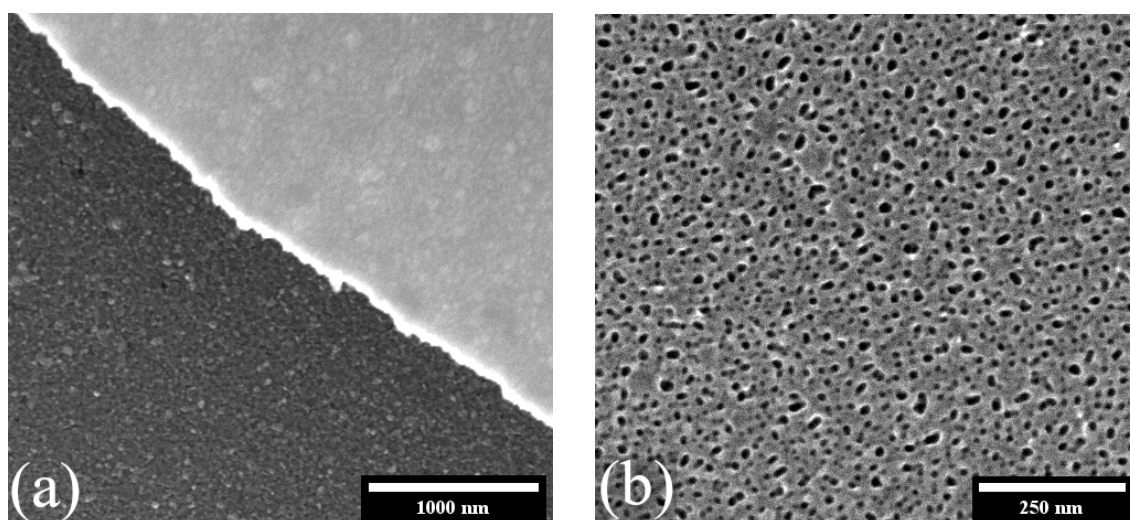
W tej części pracy omówię złącze tytan/tlenek tytanu/żelazo, uzyskanego dla tlenku tytanu anodyzowanego przy potencjale 60 V oraz poddanego wygrzewaniu próżniowemu, które zostało oznaczone jako S-TAF. Szybkość wygrzewania złącza S-TAF była trzykrotnie wyższa niż dla złączy TAF- x opisywanych w rozdziale 5. Celem tego rozdziału jest przedstawienie układu, którego właściwości elektryczne są wynikiem istnienia dwóch złączy Schottky'ego odpowiednio na międzywierzchniach Ti/ATiO oraz ATiO/Fe. Dodatkowo, wyjaśnię występowanie obserwowanej dla złącza S-TAF zależności magnetooporu od polaryzacji prądu płynącego przez układ.

6.1 Morfologia oraz własności strukturalne i magnetyczne złącza S-TAF

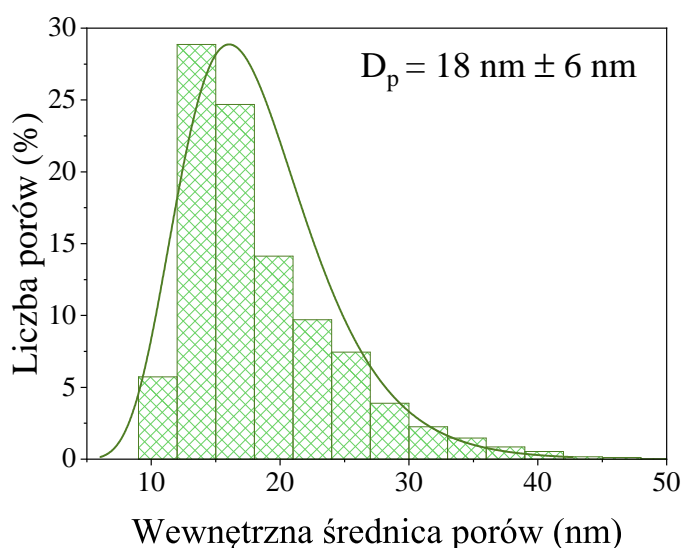
Obrazowanie mikroskopowe powierzchni złącza oraz powierzchni anodyzowanego tlenku tytanu pokazałem na rys. 6.1. Widać, że górna warstwa złącza posiada ziarnistą morfologię a także całkowicie zakrywa nanoporowatą warstwę tlenku tytanu. Brzeg pomiędzy tlenkiem tytanu a warstwą metaliczną tworzy ostrą krawędź. Na obrazie o czterokrotnie większym powiększeniu widać, że nanostruktury jednorodnie pokrywają całą badaną powierzchnię, natomiast ich rozłożenie jest przypadkowe, co oznacza brak dalekozasięgowego uporządkowania. W szczególności widoczne są stosunkowo duże eliptyczne nanopory, pomiędzy którymi znajdują się dużo mniejsze okrągłe nanopory.

Na rys. 6.2 przedstawiłem rozkład wewnętrznych średnic porów, wyznaczony z obrazowania SEM. Okazuje się, że w badanej próbce średnia wewnętrzna średnica porów określona na podstawie rozkładu log-normalnego wynosi około 18 nm i jest zbliżona do złącza TAF-20.

Struktura krystaliczna złącza S-TAF została zbadana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej, wynik pomiaru znajduje się na rys. 6.3a. Najintensywniejsze refleksy pochodzą od płaszczyzn



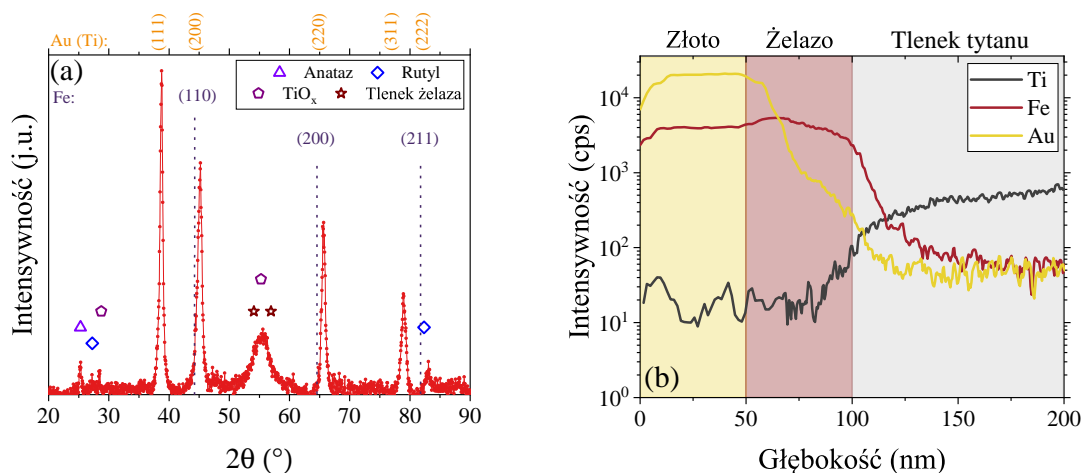
Rysunek 6.1: Obrazy SEM złącza S-TAF: a) krawędź warstwy metalicznej naniesionej na anodyzowany tlenek tytanu oraz b) powiększenie powierzchni TiO_2 z widocznymi nanoporami.



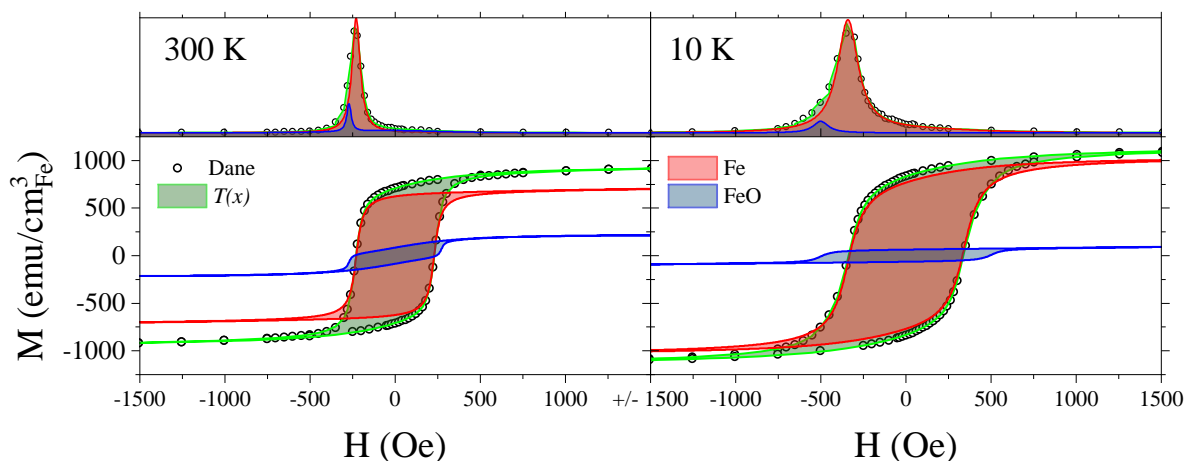
Rysunek 6.2: Rozkład wielkości nanoporów dla złącza S-TAF wraz z dopasowanym rozkładem log-normalnym.

złota oraz żelaza, a ich położenie wykazuje przesunięcie w stronę wyższych kątów, analogicznie jak w przypadku złącza TAF- x . Podobieństwo przejawia się również w wyraźnie widocznym refleksie dla 55° , które odpowiada kombinacji refleksów pochodzących od tlenków tytanu oraz żelaza. Złącze S-TAF różni się od poprzednio opisanych układów TAF- x głównie brakiem występowania refleksów odpowiadających TiO oraz rutyłowi dla kątów odpowiednio 37° i 41° , co wynika z większej szybkości grzania niż dla złącza TAF- x . Jednocześnie, jak pokazują pomiary profilometrii głębokościowej (rys. 6.3b), wygrzewanie doprowadziło do do mieszania żelaza i złota. Dodatkowo, profilowanie głębokościowe pierwiastków pokazuje silniejsze niż dla złącza TAF- x (rys. 5.5) wnikanie żelaza w strukturę porowatą, o czym świadczy zmniejsze-

nie intensywności krzywej Fe do poziomu nieistotności dopiero dla głębokości około 120 nm, co jest znacznie poniżej sumarycznej grubości warstw Au oraz Fe. Wynika z tego, że górna warstwa materiału wnika głębiej w pory tlenku tytanu.



Rysunek 6.3: Dyfraktogram a) oraz profil głębokościowy b) dla złącza S-TAF.



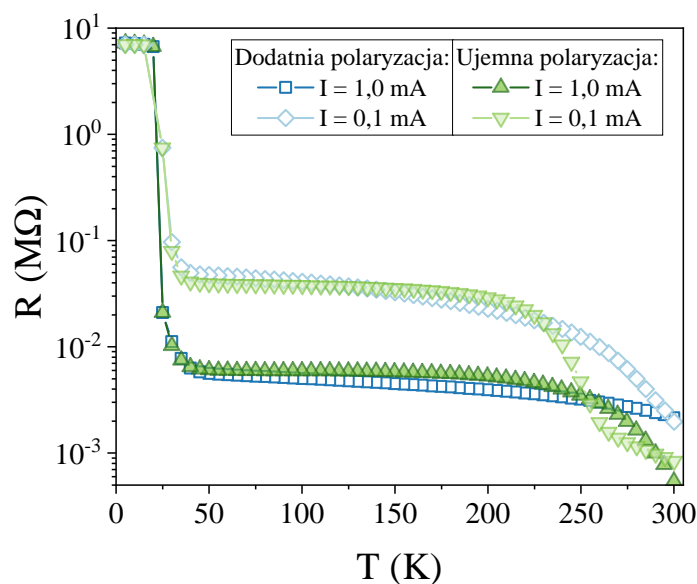
Rysunek 6.4: Krzywe namagnesowania dla złącza S-TAF zmierzone w 300 K oraz 10 K.

W poprzednim rozdziale pokazałem zjawisko częściowego utleniania warstwy żelaza na międzywierzchni ATiO/Fe. Powstawanie tlenku żelaza na granicy warstw tlenku tytanu oraz żelaza znacząco wpływa własności magnetyczne układu. Częściowe utlenianie warstwy żelaza dotyczy również układu S-TAF. Krzywe namagnesowania dla złącza S-TAF zmierzone dla temperatury pokojowej oraz dla temperatury 10 K z odpowiadającymi im pochodnymi górnej gałęzi magnetyzacji zaprezentowałem na rys. 6.4. Zmierzone pętle są gładkie i nie widać na nich żadnego stopnia, co świadczy o tym, że w porach nie stworzyły się odizolowane wyspy magnetyczne. Do krzywych dopasowałem funkcję $T(x)$ dla modelu Takácsa (wzór 5.3), która pokazała istnienie dwóch faz magnetycznych. Podobnie jak dla układów TAF- x składowa o większej wartości namagnesowania nasycenia jest związana z warstwą czystego żelaza, natomiast drugi przyczynek jest wynikiem formowania się tlenku żelaza na międzywierzchni

ATiO/Fe. Złącze S-TAF dla temperatury 10 K wykazuje poszerzenie pętli histerezy oraz niewielkie zwiększenie wartości namagnesowania nasycenia względem pomiaru w temperaturze pokojowej. Przyczynę pochodzący od magnetyzacji tlenku żelaza w temperaturze 10 K ma mniejszą wartość namagnesowania nasycenia niż w temperaturze 300 K. Przypuszczalnie, wraz z obniżaniem temperatury część tlenku żelaza porządkuje się antyferromagnetycznie, co skutkuje obniżeniem magnetyzacji nasycenia.

6.2 Zależność temperaturowa oporu oraz charakterystyki prądowo-napięciowe dla złącza S-TAF

Opór elektryczny złącza S-TAF w funkcji temperatury dla prądu o wartości $I = 0,1$ mA oraz $I = 1$ mA dla różnych polaryzacji przedstawiłem na rys. 6.5. Jak widać z wykresu, bez względu na polaryzację płynącego prądu rezystancja rośnie, gdy temperatura jest zmniejszana, co świadczy o półprzewodnikowym charakterze przewodnictwa. Przy około 25 K następuje



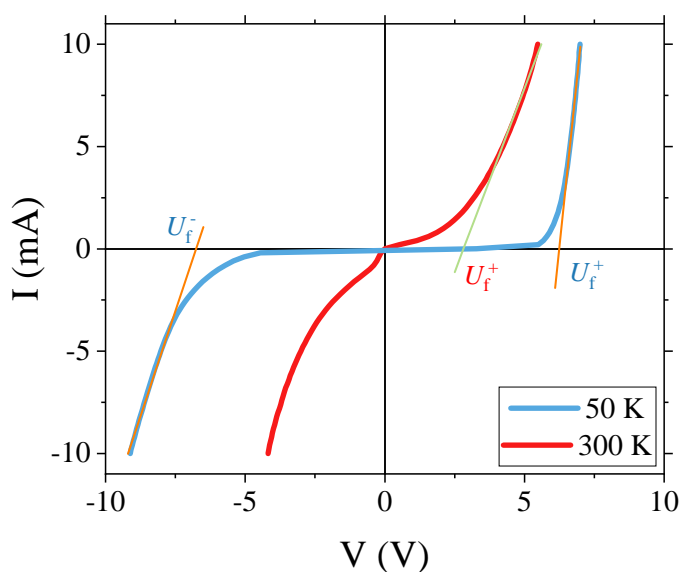
Rysunek 6.5: Zależność oporu od temperatury dla złącza S-TAF przy różnej polaryzacji prądu oraz różnych wartości prądu $I = 1$ mA oraz $I = 0,1$ mA.

nagły wzrost oporu elektrycznego i układ przechodzi do stanu izolatora. Najprawdopodobniej na międzywierzchni ATiO/Fe w cienkiej warstwie tlenku żelaza dochodzi do przejścia fazowego półprzewodnik-izolator. Tlenkami żelaza wykazującymi właściwości izolujące są maghemit (γ - Fe_2O_3), wustyt (FeO) oraz poniżej temperatury Verweya równej 125 K, magnetyt (Fe_3O_4). Zmiana przewodnictwa w litym Fe_2O_3 została opisana przez Motta w modelu *Variable Range Hopping*. Ponadto, w niskich temperaturach, tj. poniżej 25 K, przewodnictwo ulega dalszej zmianie na przewodnictwo tunelowe (ang. *incoherent electron tunnelling* [65]). W przypadku

badanych materiałów, dyfuzja na granicy warstw ATiO/Fe prowadzi do powstania silnie zdeformowanej warstwy tlenku żelaza o grubości kilku nanometrów. Dodatkowo warstwa tlenku żelaza jest wymieszana z warstwą anodyzowanego tlenku tytanu. Występowanie defektów oraz domieszek, a także grubość warstwy tlenku żelaza silnie wpływa na własności transportowe, co prowadzi do obniżenia temperatury przejścia półprzewodnik-izolator [121].

Kolejnym czynnikiem wpływającym na zależność oporu elektrycznego od temperatury jest polaryzacja prądu. Dodatnia polaryzacja oznacza, że prąd płynie przez złącze od warstwy tytanu poprzez warstwę ATiO do warstwy żelaza. Natomiast dla polaryzacji ujemnej przepływ prądu odbywa się od warstwy żelaza poprzez warstwę tlenku do warstwy tytanu. Widoczna na rys 6.5 różnica pomiędzy temperaturowymi zależnościami oporu elektrycznego dla różnych polaryzacji prądu wynika z istnienia podwójnego złącza Schottky'ego, gdzie pomiędzy międzywierzchniami Ti/ATiO oraz ATiO/Fe powstają bariery potencjału.

Pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych dla złącza S-TAF dla 50 K oraz 300 K przedstawiłem na rys. 6.6. Zależność prądu od napięcia dla złącza S-TAF zmierzyłem w temperaturze 50 K, ponieważ w niższych temperaturach układ przechodzi w stan izolatora. W temperaturze pokojowej zarówno przy dodatnich jak i ujemnych wartościach napięcia układ

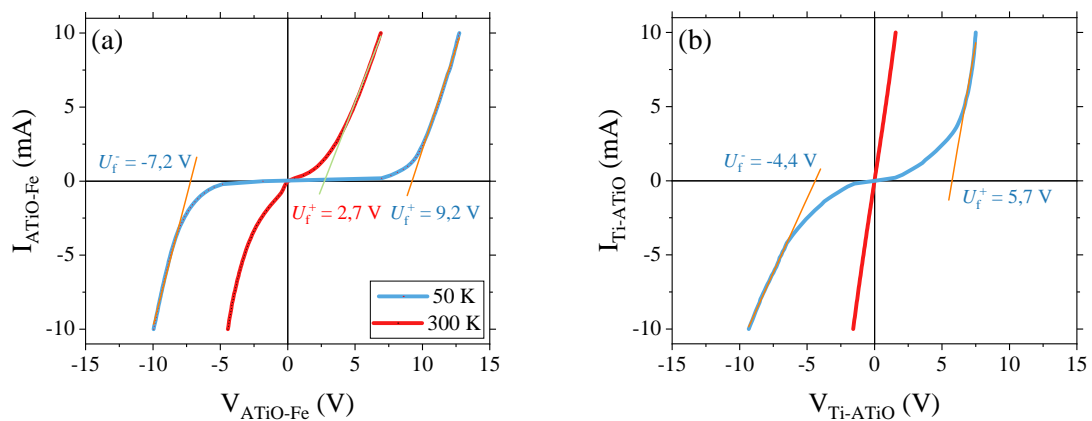


Rysunek 6.6: Charakterystyki prądowo-napięciowe dla złącza S-TAF.

wykazuje nieliniową zależność prądu od napięcia. Jednocześnie przebieg I-V jest niesymetryczny względem początku układu współrzędnych, co wiąże się różnicami w przewodnictwie dla różnych kontaktów metal-półprzewodnik na granicach Ti/ATiO oraz ATiO/Fe. Dla dodatniej polaryzacji prądu płynącego przez złącze S-TAF wyznaczyłem wartość napięcia przewodnictwa U_f równą 2,8 V, natomiast układ dla ujemnej polaryzacji prądu I^- oraz niskich wartości prądu ma liniową zależność przewodnictwa od napięcia, która wykazuje niski opór elektryczny, zgodnie z pomiarami temperaturowej zależności oporu. Natomiast złącze w temperaturze

50 K prezentuje zachowanie prostownicze, typowe dla diody. W tym przypadku, ze względu na istnienie dwóch barier potencjału, widoczne są dwie wartości napięcia przewodnictwa, przy czym ich wartości są dużo większe niż w temperaturze pokojowej i wynoszą odpowiednio $U_f^+ = 6,2$ V oraz $U_f^- = 6,8$ V dla polaryzacji dodatniej i ujemnej. W złączu S-TAF charakteryzuje się brakiem typowego kierunku zaporowego, jednak można rozróżnić polaryzację prądu o przewodnictwie przy niższym przyłożonym napięciu (łatwy kierunek przewodzenia) niż dla przeciwnej polaryzacji – trudny kierunek przewodzenia. Co ciekawe, łatwy kierunek przewodzenia prądu zmienia się wraz z temperaturą i w 300 K jest dla polaryzacji ujemnej, natomiast w 50 K dla polaryzacji dodatniej.

Aby określić przewodnictwo dla międzywierzchni ATiO/Fe oraz Ti/ATiO wykonałem pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych oddzielnie dla każdej międzywierzchni ATiO/Fe oraz Ti/ATiO w temperaturze 50 K i 300 K. Eksperyment był przeprowadzony podobnie jak opisany w rozdziale 5.4, a wyniki przedstawiłem na rys. 6.7. Przebieg zależności prądu od napięcia na międzywierzchni ATiO/Fe przypomina zależność obserwowaną na rys. 6.6 dla całego złącza S-TAF. Jak widać, bariera potencjału powstaje już w temperaturze pokojowej, jednak zachowanie prostownicze jest obecne dopiero po obniżeniu temperatury próbki. Dla międzywierzchni Ti/ATiO w temperaturze pokojowej charakterystyka I-V jest liniowa, co sugeruje przewodnictwo metaliczne, a po obniżeniu temperatury do 50 K, wysokość bariery potencjału się zwiększa i powstaje złącze Schottky'ego o własnościach prostowniczych.

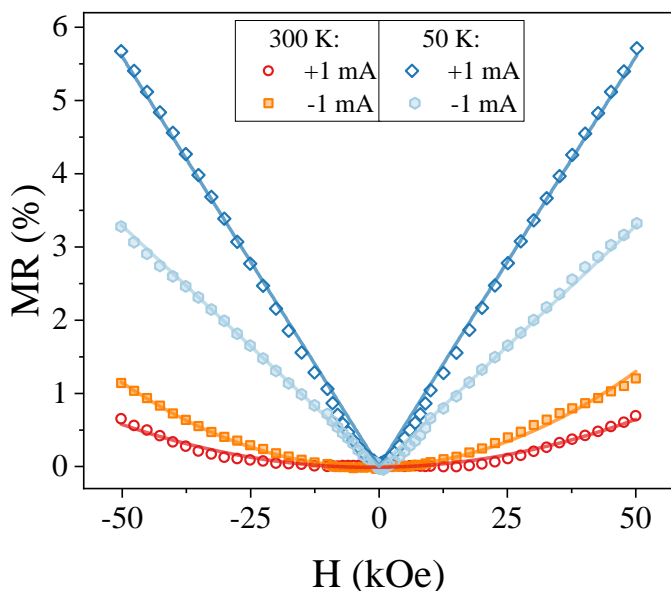


Rysunek 6.7: Charakterystyki prądowo-napięciowe dla układu S-TAF zmierzone w różnych temperaturach dla poszczególnych międzywierzchni: a) ATiO/Fe oraz b) Ti/ATiO.

Oznacza to, że w temperaturze pokojowej złącze S-TAF ma pojedynczą barierę potencjału na międzywierzchni tlenek tytanu/żelazo, co sprawia, że łatwy kierunek przewodzenia prądu jest dla polaryzacji ujemnej. Natomiast w niskich temperaturach próbka jest złączem z dwiema barierami potencjału, które swoje źródło mają odpowiednio na granicach warstw ATiO/Fe oraz Ti/ATiO. Istnienie dwóch barier potencjału w niskich temperaturach powoduje, że dodatnia polaryzacja prądu jest łatwym kierunkiem przewodzenia.

6.3 Magnetoopór dla złącza S-TAF

Dla złącza S-TAF pomiary magnetooporu przeprowadziłem w temperaturze 50 K oraz 300 K, a dane były zbierane osobno dla dwóch polaryzacji prądu. Uzyskane wyniki przedstawiłem na rys. 6.8. W przypadku półprzewodnika bądź metalu magnetoopór jest opisany za pomocą półklasycznego modelu, który przedstawiłem w równaniu 4.8 oraz równaniu 4.9 w rozdziale 4.4. Dla badanych złączy w temperaturze 300 K magnetoopór ma niewielką (około 1%) dodatnią wartość i paraboliczny kształt w całym zakresie badanych pól magnetycznych. Kwadratowa zależność magnetooporu od pola magnetycznego jest wynikiem działania siły Lorentza na nośniki ładunku, która powoduje zmianę ich trajektorii i zwiększenie drogi przebytej przez nośniki ładunku w materiale. Wydłużenie drogi nośników ładunku zwiększa prawdopodobieństwo rozpraszania, tym samym zwiększając opór elektryczny.



Rysunek 6.8: Magnetoopór dla złącza S-TAF.

W temperaturze 50 K wartości magnetooporu również są dodatnie i osiągają kilka procent, dodatkowo zależność oporu od przyłożonego pola magnetycznego jest liniowa. Takie zachowanie różni się od typowego dodatniego magnetooporu o przebiegu parabolicznym dla niemagnetycznych układów metalicznych czy też metali ferromagnetycznych (ujemny MR).

Abrikosow jako pierwszy przedstawił wyjaśnienie liniowego magnetooporu (LMR) [122, 123]. Pokazał, że liniowy magnetoopór może występować w przypadku niestechiometrycznych półprzewodników z liniową relacją dyspersji oraz z niewielką, bliską zeru, przerwą energetyczną. Model ten został opracowany dla chalcogenków srebra $Ag_{2-\delta}X$ ($X = Se, Te$) i w kolejnych latach był rozszerzany dla InSB [124–126] oraz na szereg innych materiałów, takich jak izolatory topologiczne z rodziny Bi_2Te_3 [127], półmetale Diraca oraz Weyla: TlBiS-

Se, TaAs, Na₃Bi, Cd₂As₃ [128–132], i też perowskit SrRuO₃ [133]. Jednak model Abrikosowa posiada bardzo restrykcyjne założenia dotyczące stanów na powierzchni Fermiego i z tego powodu jest niestosowny do wyjaśnienia zjawiska LMR w złączu S-TAF.

Innym możliwym wyjaśnieniem obecności liniowego magnetooporu w złączu S-TAF jest klasyczny model Parisha oraz Littlewooda (model PL) [134], w którym liniowe zachowanie magnetooporu jest spowodowane przestrzennymi fluktuacjami wartości oraz kierunku lokalnej gęstości prądu. Takie fluktuacje wynikają z lokalnych różnic mobilności nośników ładunku w materiale i mogą być przedstawione jako dwu-wymiarowa sieć połączonych ze sobą N przewodników o losowo dobranych wartościach rezystancji i mobilności nośników ładunku.

W modelu PL autorzy założyli, że pojedynczy przewodnik posiada jeden typ nośników ładunku i jest izotropowo zdefektowany. W takim przypadku, tensor oporności w obecności pola magnetycznego można przedstawić jako:

$$\hat{\rho} = \rho_0 \begin{pmatrix} 1 & \mu H & 0 \\ -\mu H & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (6.1)$$

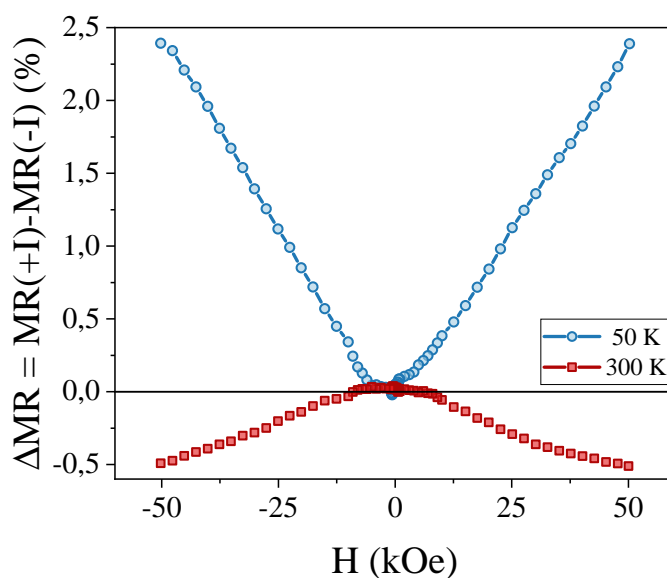
Jest on zależny wyłącznie od dwóch parametrów: mobilności nośników μ oraz oporności w zerowym polu magnetycznym ρ_0 . Warto zauważyć, że wartość mobilności nośników μ może być zarówno ujemna, gdy nośnikami większościowymi są elektrony jak i dodatnia, gdy rozpatrywane są dziury.

W swoich obliczeniach Parish i Littlewood, wykorzystali sieć składającą się z pojedynczych przewodników o wymiarze $N \times N$ do symulacji lokalnych fluktuacji własności transportowych badanego materiału, poprzez losowe przydzielenie wartości μ oraz ρ_0 każdemu z przewodników sieci. Symulując przepływ prądu przez taki układ Parish oraz Littlewood odwzorowali liniowe zachowanie magnetooporu dla metali oraz półprzewodników, które charakteryzują się dużym nieuporządkowaniem w mikrostrukturze. Po rozszerzeniu modelu PL do układu trójwymiarowego [135] można się spodziewać, że magnetoopor będzie proporcjonalny do średniej wartości rozkładu mobilności nośników wyznaczonego dla całej objętości próbki. Okazuje się jednak, że magnetoopor w silnie zdefektowanych układach jest proporcjonalny nie do średniej wartości rozkładu mobilności nośników ładunku a do szerokości połówkowej tego rozkładu ($FWHM$): $MR \propto FWHM(\Delta\mu)H$. Ponadto efekt liniowego magnetooporu zanika wraz ze wzrostem temperatury, na skutek zmniejszenia mobilności nośników, ze względu na drgania fononów i większe prawdopodobieństwo rozproszenia na drganiach sieci krystalicznej.

Biorąc pod uwagę model PL, można założyć, że zjawisko liniowego magnetooporu w układzie S-TAF jest wynikiem istnienia niejednorodnego rozkładu mobilności nośników, co najprawdopodobniej wynika z wprowadzenia dużej ilości defektów w całej objętości anodyzo-

wanego tlenku tytanu, przede wszystkim w postaci nanoporów. Defekty w takim półprzewodniku działają jak obszary charakteryzujące się niską mobilnością, prowadząc w niskich temperaturach do występowania liniowego magnetooporu. Podobne zachowanie zostało obliczone teoretycznie w pracach [128, 136] oraz zaobserwowane eksperymentalnie dla niejednorodnie domieszkowanego krzemu [137].

Ciekawym wynikiem pomiarów magnetooporowych jest widoczna na rys. 6.8 zależność wartości magnetooporu od polaryzacji prądu. W pokojowej temperaturze magnetoopór posiada niższe wartości dla dodatniej polaryzacji prądu (ok. dwukrotnie dla $H = 50$ kOe), niż w sytuacji gdy prąd płynie w przeciwnym kierunku. Natomiast w temperaturze 50 K wartości magnetooporu są niższe dla polaryzacji ujemnej. Zależność magnetooporu od polaryzacji prądu wiąże się z budową złącza S-TAF, tzn. z występowaniem pojedynczej bariery potencjału w temperaturze 300 K na międzywierzchni ATiO/Fe oraz dwóch barier potencjału na międzywierzchniach Ti/ATiO oraz ATiO/Fe w temperaturze 50 K. W celu lepszej wizualizacji zależności magnetooporu od polaryzacji prądu, obliczyłem różnicę magnetooporu dla prądu o wartości $I = 1$ mA pomiędzy dodatnio (I^+) oraz ujemnie (I^-) spolaryzowanym złączem. Otrzymany wynik przedstawiłem na rys. 6.9.



Rysunek 6.9: Różnica MR pomiędzy dodatnią oraz ujemną polaryzacją prądu dla złącza S-TAF.

W temperaturze pokojowej opór elektryczny dla złącza S-TAF dla ujemnej polaryzacji prądu jest niższy niż przy polaryzacji dodatniej (rys. 6.5), natomiast wartości magnetooporu dla polaryzacji ujemnej są wyższe niż dla dodatniej polaryzacji (rys. 6.8). Oznacza to sytuację, w której dla prądu płynącego najpierw przez warstwę Fe występuje mniejsze rozpraszanie nośników ładunku na międzywierzchni, ze względu na przepływ elektronów z metalu do półprzewodnika. Powoduje to wzrost koncentracji nośników ładunku w warstwie ATiO, więc zwiększa

się prawdopodobieństwo ich rozpraszania, łącznie z wkładem pochodzącym od oddziaływania z polem magnetycznym, co prowadzi do zwiększenia magneooporu.

Wraz z obniżaniem temperatury rośnie wartość oporu elektrycznego, która w temperaturze 50 K wynosi około 6 k Ω dla obu polaryzacji prądu (rys. 6.5). Jednocześnie dochodzi do zmiany charakteru przewodnictwa z metalicznego na półprzewodnikowy na międzywierzchni Ti/ATiO (rys. 6.7b). Dodatkowo, zmienia się zależność magneooporu od polaryzacji prądu, co oznacza, że amplituda wartości MR dla polaryzacji ujemnej jest mniejsza niż dla polaryzacji dodatniej. Przy porównaniu charakterystyk I-V zmierzonych na poszczególnych międzywierzchniach (rys. 6.7) jest widoczne, że za wzrost oporu elektrycznego odpowiada pojawienie się bariery Schottky'ego na dolnym kontakcie Ti/ATiO oraz silny wzrost wartości napięcia przewodnictwa dla obu kierunku przepływu prądu dla górnego kontaktu ATiO/Fe.

Do zrozumienia zmian zachowania magneooporu dla złącza S-TAF, w szczególności dotyczących występowania zależności MR od polaryzacji prądu, należy rozważyć wpływ warstwy magnetycznej (żelaza). W rozdziale 5.4 opisałem przypadek złącza TAF z metalicznymi barierami na obu międzywierzchniach w całym zakresie temperatur, które charakteryzowały się różnymi zależnościami magneooporu dla 300 K oraz 5 K. Dla dolnej międzywierzchni Ti/ATiO wartości MR były dodatnie, natomiast dla górnej międzywierzchni ATiO/Fe wartości MR były ujemne. W obu przypadkach magneoopór charakteryzował się silną zmianą amplitudy wraz z temperaturą (rys. 5.16). W szczególności istotne jest zachowanie na granicy ATiO/Fe, gdzie MR w 300 K jest ujemny i bliski zeru, więc ma nieistotny wpływ na magneoopór całego złącza. Natomiast w niskich temperaturach amplituda wartości MR rośnie i w 50 K magneoopór wynosi około $-1,5\%$. Temperaturowa zależność magneooporu pokazana dla złącza TAF- x , wskazuje, że dodatkowym przyczynkiem decydującym o amplitudzie i zależności MR od polaryzacji prądu dla złącza S-TAF, może być wpływ pochodzący od warstwy Fe.

W przypadku, gdy prąd płynie przez złącze od warstwy Fe, następuje powstanie ujemnego magneooporu oraz dodatkowo dochodzi do spinowej polaryzacji nośników ładunku. Następnie prąd płynie przez kontakt ATiO/Fe (od strony metalu), półprzewodnik i dolną barierę (od strony półprzewodnika) do warstwy Ti. Wszystkie elementy złącza, oprócz warstwy żelaza, dają dodatni wkład do magneooporu, prowadząc do PMR dla całego złącza. Z kolei, dla dodatniej polaryzacji, prąd płynie przez złącze od warstwy Ti, przez kontakt Ti/ATiO, półprzewodnik oraz międzywierzchnię ATiO/Fe do warstwy żelaza. W takim przypadku na granicy ATiO/Fe dochodzi do silniejszego rozpraszania elektronów posiadających kierunek spinu niezgodny z wektorem namagnesowania w warstwie magnetycznej, co prowadzi do wzrostu wartości magneooporu.

Podsumowanie

W ramach niniejszej rozprawy przygotowałem cztery rodzaje cienkowarstwowych złączy metal / tlenek metalu / metal, których skład bazował na żelazie, tytanie oraz ich tlenkach. Do syntezy warstw tlenkowych użyłem elektrochemicznego procesu anodyzacji, który pozwala w kontrolowany sposób wytworzyć układy nanostrukturyzowane o różnej morfologii. Omawiane w pracy próbki prezentowały dwa rodzaje powierzchni: mezoporowatą o ziarnistej strukturze dla niskich napięć anodyzacji (5 V) oraz nanoporowatą, gdy użyte napięcia były wyższe (tzn. 15 V i 60 V). Obrazowanie z wykorzystaniem mikroskopii SEM pokazało, że nanopory charakteryzują się logarytmiczno-normalnym rozkładem wielkości porów, a ich średnia wielkość jest większa dla wyższych napięć anodyzacji.

Pomiary UV-Vis w trybie rozpraszania dyfuzyjnego pozwoliły na wyznaczenie przerwy energetycznej dla zsyntetyzowanych tlenków. Uzyskana wartość przerwy energetycznej dla tlenku żelaza była nieznacznie większa od wartości wyznaczonej dla półprzewodnikowego hematytu. Natomiast w przypadku tlenku tytanu otrzymane wartości przerwy energetycznej były niższe niż dla wartości literaturowych rutylu oraz anatazu. Różnica w szerokościach przerw energetycznych dla anodyzowanych tlenków jest wynikiem ich amorficznej struktury oraz dużej ilości defektów.

Badania strukturalne pokazały, że dla układów niewygrzewanych otrzymany tlenek tytanu lub żelaza ma amorficzną strukturę krystalograficzną, a obserwowane maksima dyfrakcyjne pochodzą jedynie od metali wykorzystanych podczas preparatyki złączy. Dodatkowo badania wykazały, że warstwa tytanu rośnie w układzie regularnym ściennie centrowanym *fcc*, zamiast typowego dla tytanu układu heksagonalnego *hcp*. Inna struktura krystalograficzna dla Ti jest wynikiem użytej metody nanoszenia warstwy oraz wykorzystania jako podłoża warstwy złota o strukturze *fcc* i parametrach sieciowych niemalże identycznych jak dla tytanu w układzie regularnym. Obróbka termiczna złączy poskutkowała krystalizacją tlenków metali, prowadząc do powstania wielofazowej mieszaniny tlenków. Dla układów mieszanych, tzn. TAF oraz FAT, na

skutek dyfuzji tlenu, uformowały się odpowiednio tlenki żelaza oraz tytanu na międzywierzchni z górną warstwą metalu. Efekt ten potwierdziłem za pomocą pomiarów XPS oraz profilowania głębokościowego. Dla wygrzanych złączy TAF- x oraz S-TAF pomiary spektroskopii masowej wtórnych atomów neutralnych wykazały zachowanie struktury warstwowej złączy przy częściowej dyfuzji żelaza do złota.

Obserwowane własności magnetyczne badanych złączy pochodzą od warstwy żelaza oraz od jego tlenków. Otrzymane wartości magnetyzacji nasycenia, we wszystkich badanych próbkach, są niższe niż wartości obserwowane dla litego Fe. Zmniejszenie magnetyzacji nasycenia jest często obserwowane w układach cienkowarstwowych na skutek występowania procentowo dużej ilości defektów oraz atomów powierzchniowych. Ponadto w przypadku badanych układów w wyniku mieszania się materiałów na międzywierzchniach dochodzi do częściowego utlenienia warstwy Fe, co powoduje występowanie dwóch przyczynków do magnetyzacji, tzn. dwóch faz magnetycznych. Parametry dla poszczególnych składowych wyznaczyłem stosując model $T(x)$, który analitycznie opisuje zależność pętli histerezy od pola magnetycznego. Dodatkowo, sprzężenie magnetyczne pomiędzy warstwą żelaza oraz warstwą tlenku żelaza dla próbki TAF-20 zbadałem wykonując pomiary RC . Analiza krzywych RC wykazała, że oddziaływanie pomiędzy fazami występującymi w złączu TAF-20 jest małe. W pomiarach ZFC-FC dla nanostrukturyzowanych układów TAF- x pojawiło się maksimum na obu mierzonych krzywych w temperaturze około 50 K. Obserwowane zachowanie sugeruje występowanie w tych układach uporządkowania magnetycznego podobnego do szkła spinowego, jednak weryfikacja tej hipotezy wymaga dodatkowych badań.

Własności transportu elektrycznego badałem za pomocą pomiarów oporu elektrycznego w funkcji temperatury oraz poprzez wyznaczenie charakterystyk prądowo-napięciowych dla wybranych temperatur. Przed wygrzewaniem złącza otrzymane dla najniższej wartości potencjału anodyzacji (5 V), dla którego warstwy tlenków tytanu oraz żelaza są mezoporowate, wykazują zachowanie metaliczne. Po obróbce termicznej temperaturowe zależności oporu układów TAT oraz FAT wskazują na półprzewodnikowy charakter przewodnictwa oraz przewodnictwo metaliczne dla złączy TAF oraz FAF z wyjątkiem zakresu temperatur od około 170 K do 250 K, gdzie jest widoczny wyraźny wzrost oporu elektrycznego. Nanostrukturyzowane złącza TAF- x również wykazują przewodnictwo bliskie omowemu, jednak dokładna analiza charakterystyk prądowo-napięciowych przy użyciu oporu różniczkowego ujawniła występowanie nieliniowej zależności $I(V)$, w szczególności po wygrzewaniu. Zmiany oporu różniczkowego są większe po schłodzeniu próbek do 5 K a wyznaczone wartości rosną wraz ze wzrostem wewnętrznej średnicy porów. Nieliniową zależność prądu od napięcia prezentuje złącze S-TAF, dla którego w temperaturze pokojowej istnieje pojedyncza bariera potencjału pomiędzy anodyzowanym tlenkiem tytanu a warstwą żelaza. Natomiast w temperaturze 50 K pojawia się druga bariera na międzywierzchni Ti/ATiO. W układzie S-TAF poniżej temperatury 50 K pomiary temperaturowe oporu elektrycznego pokazały występowanie przejścia fazowe

półprzewodnik-izolator. Konsekwencją pojawienia się barier Schottky'ego pomiędzy warstwami metal-półprzewodnik jest różna temperaturowa zależność oporu elektrycznego ze względu na polaryzację prądu oraz natężenie prądu.

Analizując krzywe magnetooporu dla niewygrzanych złączy widać, że wartość MR jest bliska zeru w temperaturze pokojowej, natomiast w temperaturze 5 K wykazuje zachowanie typowe dla metali ferromagnetycznych, które charakteryzują się ujemnym parabolicznym przebiegiem w funkcji $MR(H)$. Dla wygrzanych układów: mezoporowatych TAT, TAF, FAF oraz nanostrukturyzowanych TAF- x wartości magnetooporu są dodatnie w temperaturze pokojowej. Zależność magnetooporu dla tych układów w 300 K jest paraboliczna ze względu na oddziaływanie siły Lorentza na nośniki ładunku w metalu oraz półprzewodniku, co powoduje zwiększenie ich drogi swobodnej a tym samym wzrost oporu elektrycznego.

Dla złącza TAT w temperaturze 5 K wartości magnetooporu są ujemne, co wynika z pojawienia się momentów magnetycznych na atomach tytanu ze względu na występowanie defektów strukturalnych, głównie wakancji tlenowych. Zewnętrzne pole magnetyczne wymusza uporządkowanie momentów magnetycznych, co skutkuje obniżeniem oporu elektrycznego. W układach FAT oraz FAF magnetoopór jest wynikiem porządkowania się warstwy żelaza oraz warstwy tlenkowej. Gdy namagnesowanie w złączach FAT oraz FAF osiąga wartość magnetyzacji nasycenia, to magnetoopór osiąga wartość maksymalną, a jego zależność od pola magnetycznego jest stała.

W przypadku złączy TAF mechanizmem odpowiedzialnym za ujemny magnetoopór jest tunelowanie elektronów pomiędzy ziarnami żelaza oraz poprzez cienką warstwę tlenku FeO znajdującą się na międzywierzchni ATiO/Fe. Wartości magnetooporu dla nanostrukturyzowanych złączy TAF- x rosną wraz z wewnętrzną średnicą porów, co wiąże się z większą powierzchnią międzywierzchni pomiędzy warstwami ATiO oraz Fe. Dodatkowo temperaturowa zależność magnetooporu dla złączy TAF- x pokazała występowanie temperatury kompensacji oraz temperatury minimum magnetooporu. Minimum w temperaturowych zależnościach magnetooporu $MR(T)$ pojawia się w okolicach 50 K i najprawdopodobniej jest związane z porządkowaniem się magnetycznym, widocznym na krzywych ZFC-FC.

Występowanie dodatniego oraz ujemnego magnetooporu jest zjawiskiem rzadko spotykanym, szczególnie w układach z jednym pierwiastkiem magnetycznym. Pomiary MR wykonane pomiędzy poszczególnymi międzywierzchniami pokazały, że źródłem dodatniego magnetooporu jest międzywierzchnia tytan/tlenek tytanu, natomiast ujemny magnetoopór pojawia się na międzywierzchni tlenek tytanu/żelazo. Występowanie temperatury kompensacji jest skutkiem dodawania się obu przyczynków do całkowitego magnetooporu oraz ich odmiennej zależności od temperatury: dodatni magnetoopór ma dużą wartość w wysokich temperaturach (maksimum dla 250 K) i maleje wraz z obniżaniem temperatury, natomiast ujemny magnetoopór wykazuje duże wartości w niskich temperaturach (maksimum w 5 K), przy czym maleje do zera w okoli-

cach temperatury pokojowej.

Zachowanie magnetooporu w złączu S-TAF w temperaturze pokojowej ma dodatnią wartość, podobnie jak w przypadku układów TAF- x . Natomiast po schłodzeniu próbki do niskich temperatur, wartość magnetooporu pozostaje dodatnia oraz zmienia się liniowo wraz ze wzrostem natężenia pola magnetycznego. Liniowy magnetoopór w złączu S-TAF jest wynikiem niejednorodnego rozkładu mobilności nośników, który wynika z dużej ilości defektów, znajdujących się w tlenku tytanu. Dodatkowo wartości magnetooporu silnie zależą od polaryzacji przyłożonego prądu, co jest związane z przepływem nośników ładunku przez barierę Schottky'ego na granicy półprzewodnik/ferromagnetyk.

Uzyskane wyniki potwierdzają postawioną hipotezę badawczą oraz wykonanie celów pracy jakimi było zbadanie wpływu nanstrukturacji na własności magnetotransportowe złączy metal / tlenek metalu / metal oraz uzyskanie złącza Schottky'ego posiadającego dwie bariery energetyczne, które mogą być czułe na przyłożone zewnętrzne pole magnetyczne.

Bibliografia

- [1] N. A. Al-Ahmadi. Metal oxide semiconductor-based schottky diodes: a review of recent advances. Materials Research Express, 7(3):032001, 2020. doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab7a60>.
- [2] A. M. Bratkovsky. Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal–oxide and metal–semiconductor heterostructures. Reports on Progress in Physics, 71(2):026502, 2008. doi: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/71/2/026502>.
- [3] H. Inoue, A. G. Swartz, N. J. Harmon, T. Tachikawa, Y. Hikita, M. E. Flatté, and H. Y. Hwang. Origin of the magnetoresistance in oxide tunnel junctions determined through electric polarization control of the interface. Physical Review X, 5(4):041023, 2015. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.041023>.
- [4] R. C. Roundy and M. E. Raikh. Spin injection from a ferromagnet into a semiconductor in the case of a rough interface. Physical Review B, 91(4):045202, 2015. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.045202>.
- [5] B. Choudhury and A. Choudhury. Room temperature ferromagnetism in defective TiO₂ nanoparticles: Role of surface and grain boundary oxygen vacancies. Journal of Applied Physics, 114(20):203906, 2013. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4833562>.
- [6] H. Dai, X. Li, X. Cai, and R. Wei. The magnetism of titanium-defected undoped rutile TiO₂: first-principles calculations. Physical Chemistry Chemical Physics, 22:25930–25935, 2020. doi: <https://doi.org/10.1039/D0CP04282J>.
- [7] W. Schottky. Physikalische Zeitschrift, 41:570, 1940.
- [8] N. F. Mott. The theory of crystal rectifiers. Proceedings of the Royal Society London A, 171(944):27–38, 1939. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1939.0051>.

- [9] M. Grundmann. The Physics of Semiconductors: An Introduction including Nanophysics and Applications, 2ed Edition. Springer, Berlin, Germany, 2010. doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13884-3>.
- [10] S. S. Li. Semiconductor Physical Electronics, 2ed Edition. Springer, New York, USA, 2006.
- [11] C. R. Crowell and S. M. Sze. Current transport in metal-semiconductor barriers. Solid-State Electronics, 9(11-12):1035–1048, 1966. doi: [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(66\)90127-4](https://doi.org/10.1016/0038-1101(66)90127-4).
- [12] P.G. Neudeck, R.S. Okojie, and Liang-Yu Chen. High-temperature electronics - a role for wide bandgap semiconductors? Proceedings of the IEEE, 90(6):1065–1076, 2002. doi: <https://doi.org/10.1109/JPROC.2002.1021571>.
- [13] M. Higashiwaki, K. Sasaki, H. Murakami, Y. Kumagai, A. Koukitsu, A. Kuramata, T. Masui, and S. Yamakoshi. Recent progress in Ga₂O₃ power devices. Semiconductor Science and Technology, 31(3):034001, 2016. doi: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/3/034001>.
- [14] M. M. Lajvardi and M. Jahangiri. Ni/TiO₂ ultraviolet detector. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 108:012031, 2016. doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/108/1/012031>.
- [15] J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng, and C. Xie. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. Physical Chemistry Chemical Physics, 19(9): 6313–6329, 2017. doi: <https://doi.org/10.1039/C6CP07799D>.
- [16] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. Nature, 414:338–344, 2001. doi: <https://doi.org/10.1038/35104607>.
- [17] A. Sawa. Resistive switching in transition metal oxides. Materials Today, 11(6):28–36, 2008. doi: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(08\)70119-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(08)70119-6).
- [18] M. L. Grilli, M. Yilmaz, S. Aydogan, and B. B. Cirak. Room temperature deposition of xrd-amorphous tio₂ thin films: Investigation of device performance as a function of temperature. Ceramics International, 44(10):11582–11590, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.222>.
- [19] F. Hossein-Babaei, M. M. Lajvardi, and N. Alaei-Sheini. The energy barrier at noble metal/TiO₂ junctions. Applied Physics Letters, 106:083503, 2015. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4913667>.

- [20] Y. Chen, J. Kim, and S.-D. Jang. Grain size and thickness effect on the performance of sol–gel based TiO₂ Schottky diodes. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2):591–595, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.073>.
- [21] M. Cerchez, H. Langer, M. El Achhab, T. Heinzl, D. Ostermann, H. Lüder, and J. Degenhardt. Dynamics of hydrogen sensing with Pt/TiO₂ Schottky diodes. *Applied Physics Letters*, 103:033522, 2013. doi: <https://doi.org/10.1063/1.4816265>.
- [22] S. Ruzgar and S. A. Pehlivanoglu. The effect of Fe dopant on structural, optical properties of TiO₂ thin films and electrical performance of TiO₂ based photodiode. *Superlattices and Microstructures*, 145:106636, 2020. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106636>.
- [23] N. Zhong, H. Shima, and H. Akinaga. Switchable Pt/TiO_{2-x}/Pt Schottky diodes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48(5S1):05DF03, 2009. doi: <https://doi.org/10.1143/JJAP.48.05DF03>.
- [24] M. Yilmaz, B. B. Cirak, S. Aydogan, M. L. Grilli, and M. Biber. Facile electrochemical-assisted synthesis of TiO₂ nanotubes and their role in Schottky barrier diode applications. *Superlattices and Microstructures*, 113:310–318, 2018. doi: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2017.11.009>.
- [25] Q. Nguyen and J. Kwon. Effect of TiO₂ nanotube phases and Pt contact morphologies on the properties of Schottky junction. *Materials Letters*, 284:128976, 2021. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128976>.
- [26] Y. Ling, F. Ren, and J. Feng. Reverse bias voltage dependent hydrogen sensing properties on Au–TiO₂ nanotubes Schottky barrier diodes. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(18):7691–7698, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.007>.
- [27] H. Kwon, Y. Lee, S. Hwang, and J. K. Kim. Highly-sensitive H₂ sensor operating at room temperature using Pt/TiO₂ nanoscale Schottky contacts. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241:985–992, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.11.022>.
- [28] H. Zhang, S. Ruan, H. Li, M. Zhang, K. Lv, C. Feng, and W. Chen. Schottky diode ultraviolet detector based on TiO₂ nanowire array. *IEEE Electron Device Letters*, 33(1): 83–85, 2011. doi: <https://doi.org/10.1109/LED.2011.2173896>.
- [29] X. D. Gao, G. T. Fei, S. H. Xu, B. N. Zhong, H. M. Ouyang, X. H. Li, and L. D. Zhang. Porous Ag/TiO₂-Schottky-diode based plasmonic hot-electron photodetector with high detectivity and fast response. *Nanophotonics*, 8(7):1247–1254, 2019. doi: <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0094>.

- [30] I. Kazeminezhad and S. Mosivand. Phase transition of electrooxidized Fe_3O_4 to γ and α - Fe_2O_3 nanoparticles using sintering treatment. *Acta Physica Polonica A*, 125(5):1210–1214, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.12693/APhysPolA.125.1210>.
- [31] J. M. D. Coey, J. J. Versluijs, and M. Venkatesan. Half-metallic oxide point contacts. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(19):2457, 2002. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/19/322>.
- [32] I. H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, and H. Takagi. Nonpolar resistance switching of metal/binary-transition-metal oxides/metal sandwiches: Homogeneous/inhomogeneous transition of current distribution. *Physical Review B*, 77(3):035105, 2008. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035105>.
- [33] X. Yan, Y. Li, J. Zhao, Y. Xia, M. Zhang, and Z. Liu. Resistive switching model change induced by electroforming in α - Fe_2O_3 films. *Physics Letters A*, 379(38):2392–2395, 2015. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2015.07.041>.
- [34] P. Sangaiya and R. Jayaprakash. Influence of annealing temperature and electrical conductivity of α - Fe_2O_3 nanoparticles for Schottky barrier diode. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31:15153–15174, 2020. doi: <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04080-5>.
- [35] H. Yan, M. Zhang, and H. Yan. Electrical transport, magnetic properties of the half-metallic Fe_3O_4 -based Schottky diode. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(15):2340–2344, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.031>.
- [36] S. Ghimire and J. Dho. Structural and electrical properties of heteroepitaxial (111) Fe_3O_4 /(0001)GaN Schottky junction. *Physica B: Condensed Matter*, 564:1–4, 2019. ISSN 0921-4526. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.04.016>.
- [37] D. H. Kim K. Yang and J. Dho. Schottky barrier effect on the electrical properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ heterostructures. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44(35):355301, 2011. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/35/355301>.
- [38] A. R. Deniz, Z. Çaldıran, Ö. Metin, K. Meral, and Ş. Aydoğan. The investigation of the electrical properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{n-Si}$ heterojunctions in a wide temperature range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 473:172–181, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.006>.
- [39] W. Rasband. ImageJ. URL <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>. Data dostępu: 31.03.2022.

- [40] K. Wang, G. Liu, N. Hoivik, E. Johannessen, and H. Jakobsen. Electrochemical engineering of hollow nanoarchitectures: pulse/step anodization (Si, Al, Ti) and their applications. Chemical Society Reviews, 43:1476–1500, 2014. doi: <https://doi.org/10.1039/C3CS60150A>.
- [41] P. Kubelka and F. Munk. Ein beitrage zur optik der farbanstriche. Zeitschrift für Physik, 12:593–601, 1931.
- [42] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. Physica Status Solidi B, 15(2):627–637, 1966. doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>.
- [43] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv–vis spectra. Journal of Physical Chemistry Letters, 9(23):6814–6817, 2018. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b02892>.
- [44] M. I. Faley, E. A. Kostyurina, K. V. Kalashnikov, Yu. V. Maslennikov, V. P. Koshelets, and R. E. Dunin-Borkowski. Superconducting quantum interferometers for nondestructive evaluation. Sensors, 17(12):2798, 2017. doi: <https://doi.org/10.3390/s17122798>.
- [45] M. Heaney. Electrical Conductivity and Resistivity. CRC Press, Floryda, USA, 2003.
- [46] L. Kavan, M. Grätzel, S. E. Gilbert, C. Klemenz, and H. J. Scheel. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase. Journal of the American Chemical Society, 118(28):6716–6723, 1996. doi: <https://doi.org/10.1021/ja954172l>.
- [47] M. F. Al-Kuhaili, M. Saleem, and S. M. A. Durrani. Optical properties of iron oxide α – Fe₂O₃ thin films deposited by the reactive evaporation of iron. Journal of Alloys and Compounds, 521:187–182, 2012. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.115>.
- [48] I. Manna, P. P. Chattopadhyay, P. Nandi, F. Banhart, and H.-J. Fecht. Formation of face-centered-cubic titanium by mechanical attrition. Journal of Applied Physics, 93(3):1520, 2003. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1530718>.
- [49] S. K. Kim, F. Jona, and P. M. Marcus. Growth of face-centred-cubic titanium on aluminium. Journal of Physics: Condensed Matter, 8:25–36, 1996. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/8/1/005>.
- [50] A. A. Saleh, V. Shutthanandan, N. R. Shivaparan, R. J. Smith, T. T. Tran, and S. A. Chambers. Epitaxial growth of *fcc* Ti films on Al(001) surfaces. Physical Review B, 56: 9841, 1997. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.9841>.

- [51] J. Chakraborty, K. Kumar, R. Ranjan, S. G. Chowdhury, and S.R. Singh. Thickness-dependent *fcc-hcp* phase transformation in polycrystalline titanium thin films. Acta Materialia, 59(7):2615–2623, 2011. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.12.046>.
- [52] N. Arshi, J. Lu, C. G. Lee, J. H. Yoon, B. H. Koo, and F. Ahmed. Thickness effect on properties of titanium film deposited by d.c. magnetron sputtering and electron beam evaporation techniques. Bulletin of Materials Science, 36(5):807–812, 2013. doi: <https://doi.org/10.1007/s12034-013-0552-2>.
- [53] S. Sreekantan, R. Hazan, and Z. Lockman. Photoactivity of anatase–rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method. Thin Solid Films, 518(1):16–21, 2009. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.002>.
- [54] A. Pawlik, K. Hnida, R. P. Socha, E. Wiercigroch, K. Małek, and G. D. Sulka. Effects of anodizing conditions and annealing temperature on the morphology and crystalline structure of anodic oxide layers grown on iron. Applied Surface Science, 426:1084–1093, 2017. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.156>.
- [55] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. Journal of Materials Science, 46(4):855–874, 2011. doi: <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- [56] S. Meillon, H. Dammak, E. Flavin, and H. Pascard. Existence of a direct phase transformation from haematite to maghemite. Philosophical Magazine Letters, 72(2):105–110, 1995. doi: <https://doi.org/10.1080/09500839508241621>.
- [57] N. Daneu¹, S. Bernik¹, and A. Rečnik. Inversion boundary induced grain growth in ZnO ceramics: from atomic-scale investigations to microstructural engineering. Journal of Physics: Conference Series, 3266:012003, 2011. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/326/1/012003>.
- [58] R. K. Pandey, P. Padmini, R. Schad, J. Dou, H. Stern, R. Wilkins, R. Dwivedi, W. J. Geerts, and C. O'Brien. Novel magnetic-semiconductors in modified iron titanates for radhard electronics. Journal of Electroceramics, 22:334–341, 2009. doi: <https://doi.org/10.1007/s10832-007-9390-1>.
- [59] R. K. Pandey, W. A. Stapleton, and I. Sutanto. Nature and characteristics of a voltage-biased varistor and its embedded transistor. IEEE Journal of the Electron Devices Society, 3(3):276–283, 2015. doi: <https://doi.org/10.1109/JEDS.2015.2409023>.
- [60] R. K. Pandey, William A. Stapleton, Ivan Sutanto, Amanda A. Scantlin, and Sidney Lin. Properties and applications of varistor – transistor hybrid devices. Journal of Electronic Materials, 43:1307–1316, 2014. doi: <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3067-8>.

- [61] J. Fan, Z. Zhang, H. Tian, H. Zhao, and R. Freer. Investigation of the effect of different dopants on the trap states of ZnO-based and SnO₂-based varistors. Journal of Physics: Conference Series, 152:012060, 2009. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/152/1/012060>.
- [62] D. Szwagierczak, J. Kulawik, and A. Skwarek. Influence of processing on microstructure and electrical characteristics of multilayer varistors. Journal of Advanced Ceramics, 8: 408–417, 2019. doi: <https://doi.org/10.1007/s40145-019-0323-7>.
- [63] J. M. Ziman. Electrons and phonons: The theory of transport phenomena in solids. Oxford University Press, Oxford, Wielka Brytania, 2001.
- [64] S. Blundell. Magnetism in Condensed Matter. Oxford University Press, New York, USA, 2014.
- [65] F. Walz. The Verwey transition – a topical review. Journal of Physics: Condensed Matter, 14(12):285–340, 2002. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/203>.
- [66] A. R. Muxworthy and E. McClelland. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective. Geophysical Journal International, 140(1):101–114, 2000. doi: <https://doi.org/10.1046/j.1365-246x.2000.00999.x>.
- [67] K. P. Belov. Electronic processes in magnetite (or, "enigmas of magnetite"). Physics-Uspekhi, 36(5):380–391, 1993. doi: <https://doi.org/10.1070/pu1993v036n05abeh002160>.
- [68] F. J. Morin. Magnetic susceptibility of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ with added titanium. Physical Review, 78(6):819–820, 1950. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.819.2>.
- [69] Y. Zhao, C. W. Dunnill, Y. Zhu, D. H. Gregory, W. Kockenberger, Y. Li, W. Hu, I. Ahmad, and D. G. McCartney. Low-temperature magnetic properties of hematite nanorods. Chemistry of Materials, 19(4):916–921, 2007. doi: <https://doi.org/10.1021/cm062375a>.
- [70] N. F. Mott. The electrical conductivity of transition metals. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 153:699–717, 1936. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0031>.
- [71] H. Gu, X. Zhang, H. Wei, Y. Huang, S. Wei, and Z. Guo. An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems. Chemical Society Reviews, 42:5907, 2013. doi: <https://doi.org/10.1098/rspa.1936.0031>.
- [72] M. R. Boon. Negative magnetoresistance in doped semiconductors. Physical Review B, 7(2):761–762, 1973. doi: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.7.761>.

- [73] S. Wang, L. Pan, J.-J. Song, W. Mi, J.-J. Zou, L. Wang, and X. Zhang. Titanium-defected undoped anatase TiO₂ with *p*-type conductivity, room-temperature ferromagnetism, and remarkable photocatalytic performance. Journal of the American Chemical Society, 137(8):2975–2983, 2015. doi: <https://doi.org/10.1021/ja512047k>.
- [74] D. Kim, J. Hong, Y. R. Park, and K. J. Kim. The origin of oxygen vacancy induced ferromagnetism in undoped TiO₂. Journal of Physics: Condensed Matter, 21(19):195405, 2009. doi: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/19/195405>.
- [75] S. Honda, T. Okada, M. Nawate, and M. Tokumoto. Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO₂ granular films. Physical Review B, 56(22):14566–14573, 1997. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.14566>.
- [76] J. S. Helman and B. Abeles. Tunneling of spin-polarized electrons and magnetoresistance in granular Ni films. Physical Review Letters, 37(21):1429–1432, 1976. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.37.1429>.
- [77] J. Inoue and S. Maekawa. Theory of tunneling magnetoresistance in granular magnetic films. Physical Review B, 53(18):R11927–R11929, 1996. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R11927>.
- [78] A. Gerber, A. Milner, B. Groisman, M. Karpovsky, A. Gladkikh, and A. Sulpice. Magnetoresistance of granular ferromagnets. Physical Review B, 55(10):6446–6452, 1997. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.6446>.
- [79] S. I. Rybchenko, Y. Fujishiro, H. Takagi, and M. Awano. Effect of grain boundaries on the magnetoresistance of magnetite. Physical Review B, 72(5):054424, 2005. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.054424>.
- [80] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, and C. A. Grimes. Transparent highly ordered TiO₂ nanotube arrays via anodization of titanium thin films. Advanced Functional Materials, 15(8):1291–1296, 2005. doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.200500096>.
- [81] J. M. Macak, H. Tsuchiya, S. Berger, S. Bauer, S. Fujimoto, and P. Schmuki. On wafer TiO₂ nanotube-layer formation by anodization of Ti-films on Si. Chemical Physics Letters, 428(4):421–425, 2006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.062>.
- [82] A. Z. Sadek, H. Zheng, K. Latham, W. Wlodarski, and K. Kalantar-zadeh. Anodization of Ti thin film deposited on ITO. Langmuir, 25(1):509–514, 2008. doi: <https://doi.org/10.1021/la802456r>.
- [83] Y. H. Hyun, Y. P. Lee, Y. V. Kudryavtsev, and R. Gontarz. Properties of Au-Fe disordered alloy films near the *fcc-bcc* structural transformation. Journal-Korean Physical Society, 43(4):625–628, 2003.

- [84] H. Okamoto, T. B. Massalski, L. J. Swartzendruber, and P. A. Beck. The Au-Fe (gold-iron) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 5:592–601, 1984. doi: <https://doi.org/10.1007/BF02868322>.
- [85] J. Gao and M. Gupta. Titanium disulfide as Schottky/ohmic contact for monolayer molybdenum disulfide. *npj 2D Materials and Applications*, 4(26), 2020. doi: <https://doi.org/10.1038/s41699-020-00161-5>.
- [86] K. Ide, K. i Nomura, H. Hosono, and T. Kamiya. Electronic defects in amorphous oxide semiconductors: A review. *Physica Status Solidi (a)*, 216(5):1800372, 2019. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.201800372>.
- [87] S. M. Sze and K. K. Ng. *Physics of Semiconductor Devices*, wyd. III. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- [88] F. Schrettle, Ch. Kant, P. Lunkenheimer, F. Mayr, J. Deisenhofer, and A. Loidl. Wüstite: electric, thermodynamic and optical properties of FeO. *The European Physical Journal B*, 85:164, 2012. doi: <https://doi.org/10.1140/epjb/e2012-30201-5>.
- [89] Z. Wang, J. Tang, L. D. Tung, W. Zhou, and L. Spinu. Ferromagnetism and transport properties of Fe-doped reduced-rutile TiO_{2-d} thin films. *Journal of Applied Physics*, 93: 7870, 2003. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1556122>.
- [90] W. L. Roth. Magnetic structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. *Physical Review*, 110: 1333–1341, 1958. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.1333>.
- [91] H. Fjellvåg, F. Grønvold, S. Stølen, and B. Hauback. On the crystallographic and magnetic structures of nearly stoichiometric iron monoxide. *Journal of Solid State Chemistry*, 124(1):52–57, 1996. doi: <https://doi.org/10.1006/jssc.1996.0206>.
- [92] N. Yahi, Y. Azzaz, M. Ameri, M. Benouis, D. Bensaid, O. Arbouche, M. Yamani, and N. Moulay. Anti-ferromagnetic structure and magnetic properties of FeO with GGA+U+SOC study. *Physics of the Solid State*, 62(3):472–479, 2020. doi: <https://doi.org/10.1134/S106378342003004X>.
- [93] Y. K. Kim and M. Oliveria. Magnetic properties of sputtered Fe thin films: Processing and thickness dependence. *Journal of Applied Physics*, 74:1233, 1993. doi: <https://doi.org/10.1063/1.354926>.
- [94] J. Takács. A phenomenological mathematical model of hysteresis. *COMPEL*, 20(4): 1002–1015, 2001. doi: <https://doi.org/10.1108/EUM0000000005771>.
- [95] Z. Włodarski. Classical and hyperbolic approximation of hysteresis loops. *Physica B: Condensed Matter*, 289(2):347–350, 2007. doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.015>.

- [96] Z. Włodarski. Application of different saturation curves in a mathematical model of hysteresis. *COMPEL*, 24(4):1367–1380, 2005. doi: <https://doi.org/10.1108/03321640510615661>.
- [97] R. Goyal, A. Kapoor, S. Lamba, and S. Annapoorni. Origin of open recoil curves in L10-A1 FePt exchange coupled nanocomposite thin film. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 418:200–205, 2016. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.02.083>.
- [98] K. Kang, L. H. Lewis, J. S. Jiang, and S. D. Bader. Recoil hysteresis of Sm-Co/Fe exchange-spring bilayers. *Journal of Applied Physics*, 98:113906, 2005. doi: <https://doi.org/10.1063/1.2138785>.
- [99] G. Vashisht, R. Goyal, M. Bala, S. Ojha, and S. Annapoorni. Studies of exchange coupling in FeCo/L10-FePt bilayer thin films. *IEEE Transactions on Magnetics*, 55(3):1–5, 2019. doi: <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2876167>.
- [100] D. Goll, M. Seeger, and H. Kronmüller. Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 185(1):49–60, 1998. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00030-4).
- [101] C. L. Harland, L. H. Lewis, Z. Chen, and B.-M. Ma. Exchange coupling and recoil loop area in Nd₂Fe₁₄B nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 271(1):53–62, 2004. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2003.09.014>.
- [102] C.-b. Rong and J. Ping Liu. Effect of thermal fluctuations on the recoil loops of SmCo₅/Fe nanocomposite system. *Journal of Applied Physics*, 105:07A714, 2009. doi: <https://doi.org/10.1063/1.3067850>.
- [103] B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian, and R. H. Taylor. The role of finite magnetic clusters in Au-Fe alloys near the percolation concentration. *Philosophical Magazine B*, 37:489–498, 1978. doi: <https://doi.org/10.1080/01418637808225792>.
- [104] L. Del Bianco, A. Hernando, and D. Fiorani. Spin-glass-like behaviour in nanocrystalline Fe. *Physica Status Solidi A*, 189:533–536, 2002. doi: [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200202\)189:2%3C533::AID-PSSA533%3E3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200202)189:2%3C533::AID-PSSA533%3E3.0.CO;2-O).
- [105] S. Bedanta and W. Kleemann. Supermagnetism. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42:013001, 2009. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/1/013001>.
- [106] R. K. Zheng, G. H. Wen, K. K. Fung, and X. X. Zhang. Training effect of exchange bias in γ -Fe₂O₃ coated Fe nanoparticles. *Physical Review B*, 69:214431, 2004. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.214431>.

- [107] B. Martínez, X. Obradors, L. Balcells, A. Rouanet, and C. Monty. Low temperature surface spin-glass transition in γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Physical Review Letters*, 80:181, 1998. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.181>.
- [108] Q.-L. Ye, C.-M. Feng, X.-J. Xu, J.-S. Jin, A.-G. Xia, and G.-X. Ye. Anomalous hysteresis properties of iron films deposited on liquid surfaces. *Journal of Applied Physics*, 98: 013906, 2005. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1944216>.
- [109] L. Del Bianco, A. Hernando, M. Multigner, C. Prados, J. C. Sanchez-Lopez, A. Fernandez, C. F. Conde, and A. Conde. Evidence of spin disorder at the surface-core interface of oxygen passivated Fe nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 84:2189, 1998. doi: <https://doi.org/10.1063/1.368282>.
- [110] M. F. Li and K. H. Wong. Giant positive magnetoresistance of Ti/Si based films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 196:31–32, 1999. doi: [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(98\)00649-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(98)00649-0).
- [111] H. Gruber and E. Krautz. Magnetoresistance and conductivity in the binary system titanium–oxygen. II. semiconductive titanium oxides. *Physica Status Solidi A*, 69:287, 1982. doi: <https://doi.org/10.1002/pssa.2210750222>.
- [112] N.-J. Seong, S.-G. Yoon, Y.-H. Cho, and M. Jung. Rutile Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ} *p*-type diluted magnetic semiconductor thin films. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 7:149–153, 2006. doi: <https://doi.org/10.4313/TEEM.2006.7.3.149>.
- [113] A. Işin and R. V. Coleman. Temperature dependence of magnetoresistance in iron. *Physical Review*, 142:372, 1996. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.142.372>.
- [114] C. Park, Y. Peng, J.-G. Zhu, D. E. Laughlin, and R. M. White. Magnetoresistance of polycrystalline Fe₃O₄ films prepared by reactive sputtering at room temperature. *Journal of Applied Physics*, 97:10C303, 2005. doi: <https://doi.org/10.1063/1.1847853>.
- [115] J. M. D. Coey, A. E. Berkowitz, L. Balcells, F. F. Putris, and F. T. Parker. Magnetoresistance of magnetite. *Applied Physics Letters*, 72:734, 1998. doi: <https://doi.org/10.1063/1.120859>.
- [116] X. C. Wang, Y. T. Bai, and W. B. Mi. Negative magnetoresistance in reactive sputtered non-uniform amorphous Fe_xTi_{1-x}O_δ films. *Materials Research Bulletin*, 48(9):3449–3452, 2013. doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.033>.
- [117] X.-G. Zhang, W. H. Butler, and A. Bandyopadhyay. Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions. *Physical Review B*, 68:092402, 2003. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.092402>.

- [118] P. Sheng. Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials. Physical Review B, 21:2180, 1980. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.2180>.
- [119] S. Lee, H. Y. Hwang, Boris I. Shraiman, W. D. Ratcliff II, and S-W. Cheong. Inter-grain magnetoresistance via second-order tunneling in perovskite manganites. Physical Review Letters, 82:4508, 1999. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.4508>.
- [120] F. Hossein-Babaei and N. Alaei-Sheini. A model for the electric conduction in metal/poly-TiO₂/metal structure. Journal of Physics: Conference Series, 939:012010, 2017. doi: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/939/1/012010>.
- [121] V. A. M. Brabers. The electrical conduction of titanomagnetites. Physica B: Condensed Matter, 205(2):143–152, 1995. doi: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(94\)00294-6](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)00294-6).
- [122] A. A. Abrikosov. Galvanomagnetic phenomena in metals in the quantum limit. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 29(4):746–753, 1969.
- [123] A. A. Abrikosov. Quantum magnetoresistance. Physical Review B, 58(5):2788–2794, 1998. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2788>.
- [124] M. M. Parish and P. B. Littlewood. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. Nature, 426:162–165, 2003. doi: <https://doi.org/10.1038/nature02073>.
- [125] R. Xu, A. Husmann, T. F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, J. E. Enderby, and P. B. Littlewood. Large magnetoresistance in non-magnetic silver chalcogenides. Nature, 390:57–60, 1997. doi: <https://doi.org/10.1038/36306>.
- [126] M. Lee, T. F. Rosenbaum, M.-L. Saboungi, and H. S. Schnyders. Band-gap tuning and linear magnetoresistance in the silver chalcogenides. Physical Review Letters, 88(6):066602, 2002. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.066602>.
- [127] X. Wang, Y. Du, S. Dou, and C Zhang. Room temperature giant and linear magnetoresistance in topological insulator Bi₂Te₃ nanosheets. Physical Review Letters, 108:266806, 2012. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.266806>.
- [128] A. Narayanan, M. D. Watson, S. F. Blake, N. Bruyant, L. Drigo, Y. L. Chen, D. Prabhakaran, B. Yan, C. Felser, T. Kong, P. C. Canfield, and A. I. Coldea. Linear magnetoresistance caused by mobility fluctuations in *n*-doped Cd₃As₂. Physical Review Letters, 114(11):117201, 2015. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.117201>.
- [129] M. Novak, S. Sasaki, K. Segawa, and Y. Ando. Large linear magnetoresistance in the Dirac semimetal TlBiSSe. Physical Review B, 91(4):041203, 2015. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.041203>.

- [130] X. Huang, L. Zhao, Y. Long, P. Wang, D. Chen, Z. Yang, H. Liang, M. Xue, H. Weng, Z. Fang, X. Dai, and G. Chen. Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance in 3D Weyl semimetal TaAs. *Physical Review X*, 5(3):031023, 2015. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.031023>.
- [131] J. Xiong, S. Kushwaha, J. Krizan, T. Liang, R. J. Cava, and N. P. Ong. Anomalous conductivity tensor in the Dirac semimetal Na₃Bi. *Europhysics Letters*, 114(2):27002, 2016. doi: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/114/27002>.
- [132] J. Feng, Y. Pang, D. Wu, Z. Wang, H. Weng, J. Li, X. Dai, Z. Fang, Y. Shi, and L. Lu. Large linear magnetoresistance in Dirac semimetal Cd₃As₂ with Fermi surfaces close to the dirac points. *Physical Review B*, 92(8):081306, 2015. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.081306>.
- [133] K. Takiguchi, Y. K. Wakabayashi, H. Irie, Y. Krockenberger, T. Otsuka, H. Sawada, S. A. Nikolaev, H. Das, M. Tanaka, Y. Taniyasu, and H. Yamamoto. Quantum transport evidence of Weyl fermions in an epitaxial ferromagnetic oxide. *Nature Communications*, 11:4969, 2020. doi: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18646-8>.
- [134] M. M. Parish and P. B. Littlewood. Classical magnetotransport of inhomogeneous conductors. *Physical Review B*, 72(9):094417, 2005. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.094417>.
- [135] J. Hu, M. M. Parish, and T. F. Rosenbaum. Nonsaturating magnetoresistance of inhomogeneous conductors: Comparison of experiment and simulation. *Physical Review B*, 75(21):214203, 2007. doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.214203>.
- [136] N.V. Kozlova, N. Mori, O. Makarovskiy, L. Eaves, Q.D. Zhuang, A. Krier, and A. Patané. Linear magnetoresistance due to multiple-electron scattering by low-mobility islands in an inhomogeneous conductor. *Nature Communication*, 3:1097, 2012. doi: <https://doi.org/10.1038/ncomms2106>.
- [137] N. A. Porter and C. H. Marrows. Linear magnetoresistance in *n*-type silicon due to doping density fluctuations. *Scientific Reports*, 2:565, 2012. doi: <https://doi.org/10.1038/srep00565>.