

Mangan w warstwach ZnMnO hodowanych metodą osadzania warstw atomowych

Anna Wolska, Marcin T. Klepka, Bartłomiej S. Witkowski, Małgorzata I. Łukasiewicz, Elżbieta Guziewicz, Marek Godlewski

Polish Academy of Sciences, Institute of Physics, al. Lotników 32/46, Warszawa 02-668, Poland

e-mail: wolska@ifpan.edu.pl

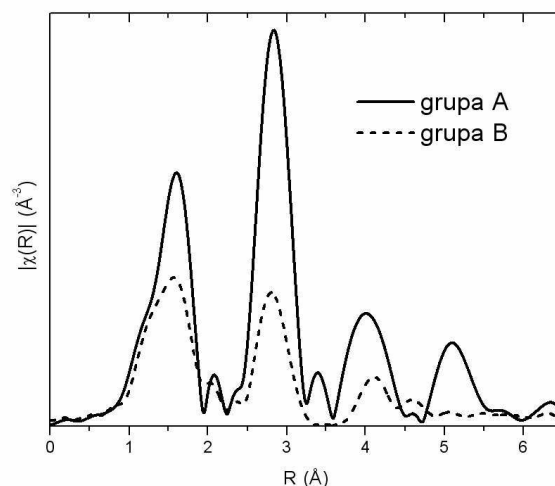
ZnMnO (obok ZnCoO) jest jednym z intensywnie badanych materiałów do zastosowań spintronicznych. Dla ZnMnO (próbek p-typu) przewidziano możliwość osiągnięcia ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej. Wyniki badań przeprowadzonych przez różne grupy dostarczyły bardzo rozbieżnych danych na ten temat. Wydaje się, że raportowane właściwości magnetyczne istotnie zależały od sposobu wykonania badanych próbek. W tej pracy dyskutujemy wyniki dla próbek wykonanych w procesie osadzania warstw atomowych (atomic layer deposition - ALD).

Warstwy ZnMnO zostały wykonane metodą ALD w temperaturze 160 °C. Metoda ta pozwoliła na uzyskanie warstw o wysokiej jednorodności rozkładu manganu. Zawartość Mn zmierzona została przy użyciu EDX i wynosiła od 0.3 % do 27 %. Lokalne otoczenie atomów manganu badane było przy pomocy rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej (XANES i EXAFS). Jej postawową zaletą jest selektywność pierwiastkowa oraz duża czułość - badania można przeprowadzać nawet dla niewielkiej koncentracji danego pierwiastka.

Widma absorpcyjne na krawędzi K manganu zostały zmierzone w laboratorium HasyLab na stacji A1. Z uwagi na niewielkie zawartości badanego pierwiastka pomiary wykonano przy użyciu detektora fluorescencyjnego. Pomiary przeprowadzono w kriostacie azotowym w temperaturze ciekłego azotu. Widma tlenków manganu zmierzone zostały metodą transmisyjną.

Zarówno widma XANES, jak i EXAFS prezentowanych próbek grupują się w zależności od koncentracji Mn w objętości warstwy wyznaczonej w następujący sposób: (zawartość procentowa Mn zmierzona przy pomocy EDX) *100 / (grubość warstwy). Można podzielić je na trzy grupy: A - mała koncentracja Mn (0.06 - 1.55); B - średnia koncentracja Mn (12.5 - 16.7); C - wysoka koncentracja Mn (67.5).

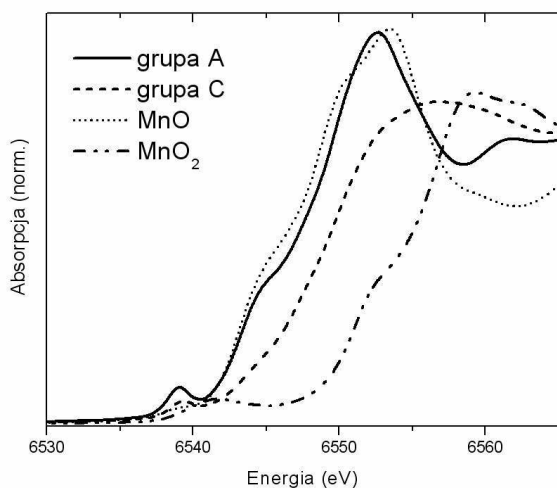
Analiza wykazała, że dla warstw o niskiej zawartości Mn w jednostce objętości (grupa A), wszystkie atomy manganu podstawiają się w pozycje Zn w strukturze ZnO. Najbliższe otoczenie lokalne wbudowanych atomów manganu składa się z czterech atomów tlenu w odległości 2.04 Å. Różni się więc ono od oryginalnego otoczenia atomów Zn, gdzie jeden z atomów tlenu znajduje się w odległości 1.97 Å, a trzy pozostałe w odległości 2.04 Å.



Rysunek 1. Transformata Fouriera widm EXAFS dla przykładowych próbek z grupy A i B.

W przypadku grupy A zaburzenia wprowadzane przez atomy manganu nie powodują wyraźnych modyfikacji struktury. Rysunek 1 przedstawia transformatę Fouriera przykładowych oscylacji widma EXAFS. Można na nim zaobserwować wyraźne maksima odpowiadające kolejnym czterem strefom koordynacyjnym. Znacząco to, że jakość strukturalna badanej warstwy jest bardzo wysoka. Porównując to z przykładowym widmem z grupy B, można stwierdzić, że dla tej grupy maksima są dużo niższe i wręcz nie można wyróżnić czwartej strefy koordynacyjnej. Dopasowania wykonane dla próbek z grupy B pokazują, że wciąż wszystkie atomy manganu wbudowują się w strukturę ZnO, jednakże parametr określający nieporządek strukturalny jest tu wyraźnie wyższy niż dla grupy A. Wynika stąd, że zaburzenia struktury wprowadzane przez atomy manganu nie są już zaniedbywalne i znacząco pogarsza się jakość warstwy.

W przypadku próbki z grupy C już położenie krawędzi zmienia się znacząco. W porównaniu z grupami A i B przesuwają się one o ok. 2 eV w stronę wyższych energii co wyraźnie widać na Rys. 2. Analiza wykazała, że związane jest to z obecnością wydzieleni tlenku manganu. Dopasowania widm EXAFS potwierdzają, że ok. 50% atomów Mn wbudowuje się w strukturę ZnO, zaś reszta tworzy MnO₂.



Rysunek 2. Położenie krawędzi absorpcji przykładowych widm z grupy A i C w porównaniu z tlenkami manganu.

Z przeprowadzonej analizy widm absorpcyjnych wynika, że w warstwach ZnMnO wyhodowanych metodą ALD, atomy manganu wbudowują się równomiernie w strukturę ZnO, aż do granicy rozpuszczalności. Powyżej tej granicy powstają wydzielenia tlenków manganu.

Podziękowania: Autorzy wyrażają podziękowanie za finansowanie Unii Europejskiej z projektu *European Regional Development Fund* w ramach grantu *Innovative Economy* (POIG.01.01.02-00-008/08) a także z 7-mego projektu ramowego - projekt ELISA (FP7/2007-2013), numer kontraktu 226716.