16:20 Oral

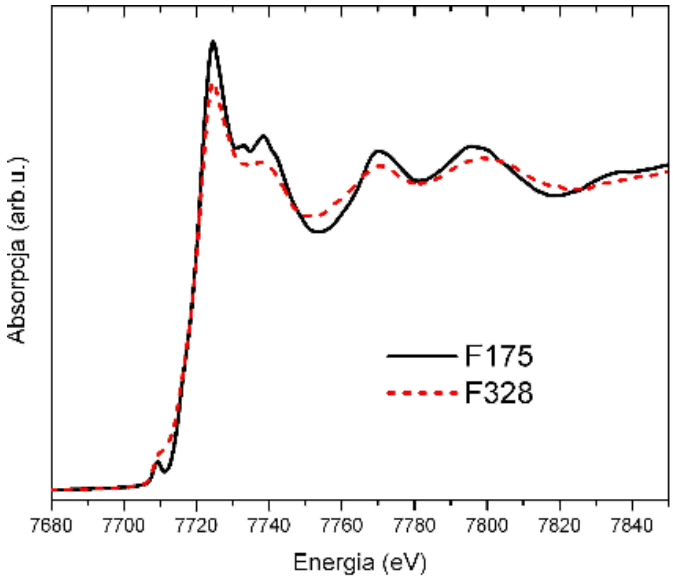
Lokalne otoczenie atomów kobaltu w cienkich warstwach ZnCoO

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

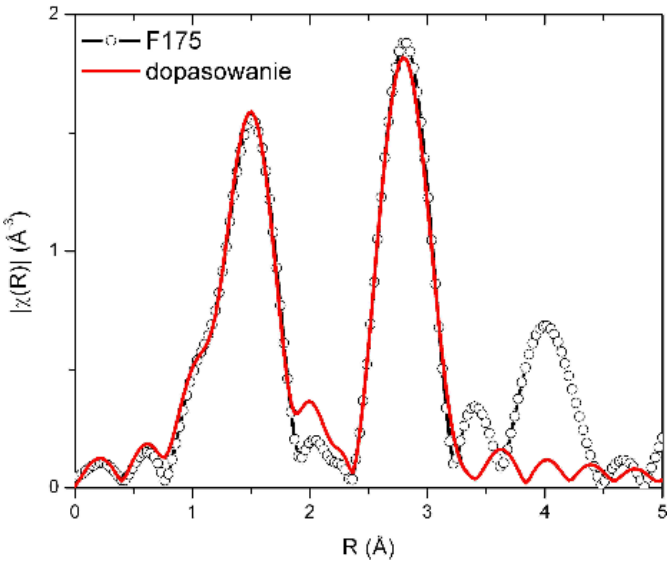
e-mail: wolska@ifpan.edu.pl

Wśród materiałów na bazie ZnO do zastosowań spintronicznych, ZnCoO wzbudza największe zainteresowanie i najwięcej kontrowersji. Jest to niewątpliwie jeden z najszerzej badanych, a jednocześnie najmniej rozumianych materiałów spintronicznych. Choć faza ferromagnetyczna (FM) w temperaturze pokojowej ZnCoO była raportowana już w roku 2001 [1], natura fazy FM jest ciągle niewyjaśniona [2]. Wiązano ją z występowaniem: (*i*) defektów sieci ZnO [3]; (*ii*) wytrąceń obcych faz (na przykład CoO) [4]; (*iii*) wytrąceń metalicznych kobaltu [5]; (*iv*) niesparowanych spinów na granicy obszarów ZnCoO o wyższej zawartości kobaltu [6]. Wytrącenia te mogą mieć rozmiary rzędu kilku nanometrów, dlatego są trudne do wykrycia metodami konwencjonalnymi. Techniką doskonale nadającą się do tego typu badań jest rentgenowska spektroskopia absorpcyjna. Jej postawową zaletą jest selektywność pierwiastkowa oraz duża czułość - badania można przeprowadzać nawet dla niewielkiej koncentracji danego pierwiastka. Techniki XANES - bliskokrawędziowa (X-ray near edge fine structure) oraz EXAFS - rozciągnięta struktura subtelna (extended X-ray absorption fine structure) absorpcji pozwalają na zbadanie otoczenia lokalnego danego pierwiastka.



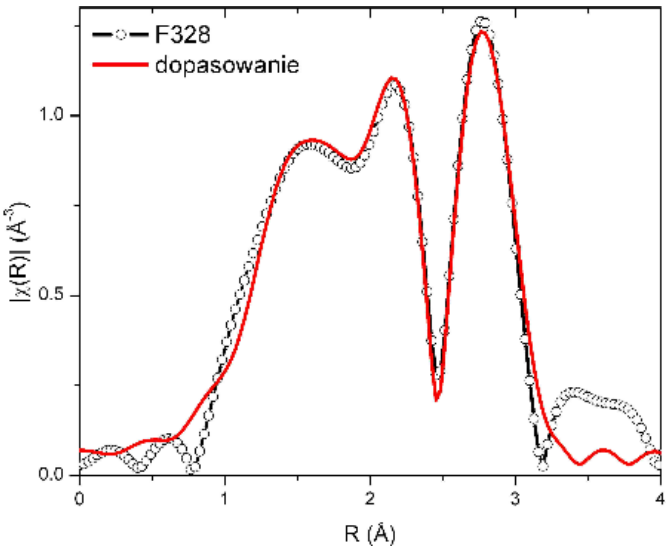
Rysunek 1. XANES na krawędzi K Co dla przykładowych próbek różniących się otoczeniem atomów kobaltu.

Cienkie warstwy ZnCoO prezentowane w tej pracy wykonane zostały metodą osadzania warstw atomowych, ALD (atomic layer deposition). Użycie tej unikatowej metody technologicznej umożliwiło osadzanie warstw ZnCoO o wysokiej jednorodności rozkładu kobaltu. Badane były warstwy o koncentracji Co od około jednego do kilkunastu procent. Ich własności magnetyczne zmieniały się od paramagnetyzmu do ferromagnetyzmu.



Rysunek 2. Wynik dopasowania modelu teoretycznego do widma eksperymentalnego. Wszystkie atomy Co wbudowują się w strukturę ZnO w pozycje cynku.

Pomiary absorpcji promieniowania synchrotronowego zostały przeprowadzone w laboratorium Hasylab na stacji Cemo. Wykonano pomiary widm XANES i EXAFS na krawędzi K kobaltu na próbkach schłodzonych do temperatury ciekłego azotu i przy użyciu detektora fluorescencyjnego. Dodatkowo metodą transmisyjną zmierzono widma komercyjnych proszków CoO, Co_3O_4 oraz cienkiej folii Co. Uzyskane dane były analizowane przy pomocy programów Athena i Artemis wchodzących w skład pakietu IFEFFIT [7].



Rysunek 3. Wynik dopasowania modelu teoretycznego do widma eksperymentalnego. Część atomów Co wbudowuje się w strukturę ZnO w pozycje cynku, reszta tworzy wydzielenia kobaltu metalicznego widoczne jako dodatkowy pik w odległości ok. 2.1 Å.

Widma XANES zmierzonych próbek można podzielić na dwie grupy. Na rysunku 1 grupę pierwszą reprezentuje próbka F175, zaś

drugą próbka F328. Prepik w pozycji 7709 eV w widmie próbki F175 odpowiada przejściom 4p do 3d i wskazuje na symetrię tetraedryczną. [8] Można stąd wnioskować, że w przypadku grupy pierwszej, atomy kobaltu najprawdopodobniej wbudowane są w strukturę ZnO podstawiając Zn. Główna różnica pomiędzy widmami obu próbek leży w intensywności pików, nie w różnicy ich położenia. Wskazuje to na to, że w próbkach grupy drugiej również dominuje Co w pozycji podstawieniowej, ale obecna jest także druga, inna faza.

Wnioski te potwierdza analiza widm EXAFS. Transformaty Fouriera dla obu próbek różnią się znacząco. Widmo próbki F175 można dopasować przy pomocy modelu ZnO, gdzie atomy Co wbudowują się w pozycje cynku. Natomiast w widmie próbki F328 pojawia się dodatkowy pik w odległości ok. 2.1 Å. Odpowiada on wydzieleniom kobaltu metalicznego. Dopasowanie uwzględniające oba modele pokazuje, że część atomów Co wbudowuje się w strukturę ZnO w pozycje cynku, reszta zaś tworzy wydzielenia kobaltu metalicznego.

Porównanie wyników absorpcji z własnościami magnetycznymi badanych warstw pokazało wyraźne korelacje. Silny ferromagnetyzm obserwowany jest tylko dla próbek z wydzieleniami metalicznego kobaltu.

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.

Literatura

[1] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai, *Appl.Phys. Lett.***79** (2001) 988.

[2] A. Ney, *et al.Phys. Rev. Lett*. **100** (2008) 157201.

[3] J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, M. Venkatesan, *J. Phys.D: Appl. Phys.***41** (2008) 134012.

[4] A. J. Behan, *et al*., *Phys. Rev. Lett.***100** (2008) 047206.

[5] J.H. Park, M.G. Kim, H.M. Jang, S. Ryu, Y.M. Kim, *Appl.Phys. Lett*. **84** (2004) 1338.

[6] A. Bonanni and T, Dietl, *Chemical Society Reviews***39** (2010) 528.

[7] B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.***12** (2005) 537.

[8] R. Djenadic, G. Akgul, K. Attenkofer, M. Winterer *J. Phys.Chem. C***114** (2010) 9207.