

Структура и магнитооптические свойства гранулированных нанокompозитов пористый кремний–кобальт

© Е.А. Ганьшина, М.Ю. Кочнева, Д.А. Подгорный*, П.Н. Щербак, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

* Московский государственный университет стали и сплавов,
117936 Москва, Россия

E-mail: kozlov@vega.phys.msu.ru

(Поступила в Редакцию 4 октября 2004 г.)

Исследованы структурные и магнитооптические свойства нанокompозитов „пористый кремний–кобальт“, сформированных электрохимическим методом на кремниевых подложках различной пористости. Обнаружено, что при использовании гальваностатического режима формирование микрогранул кобальта происходит только в поверхностном слое пористого кремния, причем средний размер микрогранул ферромагнетика тем больше, чем крупнее поры в кремнии. Сформированные нанокompозиты проявляли ферромагнитные свойства и при определенных составах характеризовались аномально большими величинами экваториального эффекта Керра (ТКЕ). Проведено моделирование магнитооптических свойств нанокompозитов в рамках приближения эффективной среды Бруггемана. Показано, что аномальный отрицательный знак ТКЕ для нанокompозитов связан с окисленным состоянием пористого кремния в окрестности микрогранул ферромагнитного металла.

Работа поддержана грантами „Университеты России“ № УР.01.03.071/04 и ФЦП „Интеграция“ № И0964/1989.

1. Введение

Низкоразмерные композитные материалы находят все более широкое применение в различных областях науки и техники [1]. В частности, значительный интерес с научной и практической точек зрения представляют низкоразмерные магнитные композиты диэлектрик–ферромагнитный металл, которые характеризуются необычными свойствами: в них наблюдаются ярко выраженные нелинейные магнитооптические эффекты, гигантское отрицательное магнитосопротивление, гигантский аномальный эффект Холла и др. [2–5]. С другой стороны, базовый материал современной микроэлектроники — кремний — благодаря использованию его низкоразмерных модификаций в последние годы стал уже „оптоэлектронным“ [6], но пока еще не может использоваться в качестве „магниточувствительного“. Создание „магнитных“ низкоразмерных композитов на базе кремния позволило бы значительно расширить возможности кремниевой микро- и оптоэлектроники. В данной работе сообщается о структуре и магнитооптических свойствах нанокompозитов, сформированных на базе пористого кремния и ферромагнитного металла–кобальта.

2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния (*porSi*) толщиной 1–20 μm создавались на поверхностях (100) и (111) монокристаллического кремния *p*-типа с удельным сопротивлением $\rho = 10, 0.03$ и $0.005 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ методом анодирования в растворе HF–этанол (1:1) при плотности

тока 20–30 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Пористость полученных слоев контролировалась гравиметрическим методом и составляла от 60% (для низкоомного кремния) до 80% (для высокоомного кремния) [6,7]. Диаметр пор в пористом слое составлял 2–4 nm в случае высокоомного кремния ($\rho = 10 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$), 7–15 nm для низкоомного кремния ($\rho = 0.005 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$) и 6–10 nm для кремния с удельным сопротивлением $\rho = 0.03 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ [8]. Микрогранулы кобальта вносились в слой пористого кремния электрохимически (в гальваностатическом режиме) из спиртового раствора CoCl_2 . Количество внесенного в пористый слой кобальта определялось по величине протекшего через границу кремний–электролит заряда. Магнитооптические свойства сформированных нанокompозитов *porSi*–Co исследовались методом экваториального эффекта Керра (ТКЕ). Спектральные зависимости ТКЕ $\delta(h\nu)$ измерялись в области энергий световых квантов $h\nu = 1.3$ – 3.8 eV при величине угла падения света 70° , в магнитных полях до 2.5 kOe . Структура и состав нанокompозитов контролировались методами сканирующей электронной микроскопии и электронной Оже-спектроскопии с помощью установки РН1-680 фирмы Physical Electronics.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан общий вид поверхности нанокompозита *porSi*–Co в электронном микроскопе. Светлые пятна на снимке идентифицируются методом сканирующей Оже-спектроскопии как гранулы кобальта. Видно,

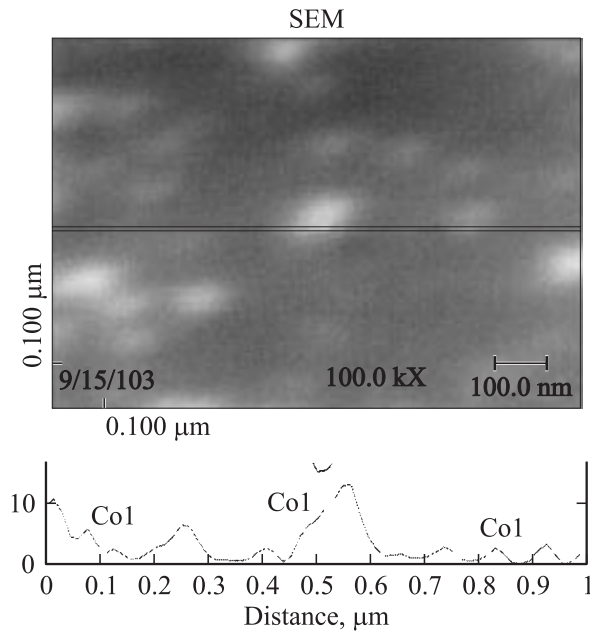


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности нанокompозита *porSi-Co* и распределение кобальта вдоль выделенной линии. Удельное сопротивление подложки $\rho = 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$.

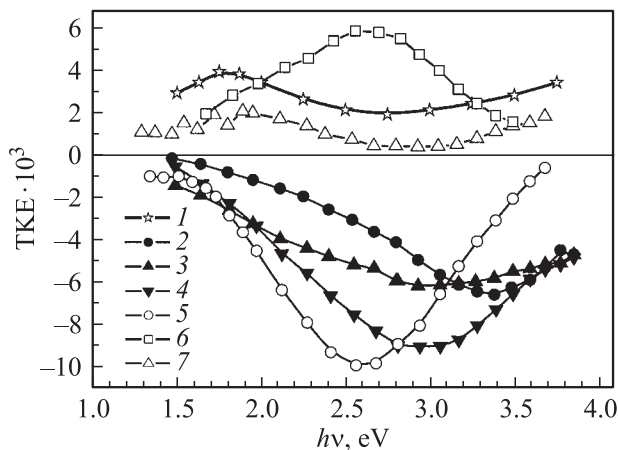


Рис. 2. Спектральные зависимости ТКЕ для чистого Co (1) и нанокompозитов *porSi-Co* (2–7). Толщина пористого слоя $5 \mu\text{m}$. Удельное сопротивление подложки $\rho = 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Содержание кобальта, $10^{17} \text{ atoms/cm}^2$: 2.5 (2), 5 (3, 7), 10 (4–7).

что микрогранулы кобальта распределены по поверхности композита хаотически и их размеры варьируют от десятков до единиц nm.

Характер спектральных зависимостей $\delta(h\nu)$ и величина ТКЕ сильно зависели от параметров пористого слоя и содержания ферромагнитной компоненты в нанокompозите. Из рис. 2 видно, что спектры $\delta(h\nu)$ для нанокompозитов *porSi-Co*, как правило, существенно отличались от спектра ТКЕ для чистого кобальта. Знак

ТКЕ определялся технологическими условиями изготовления нанокompозита и в большинстве случаев был отрицательным (в отличие от чистого кобальта), однако для отдельных образцов регистрировался положительный по знаку ТКЕ. Для образцов с содержанием кобальта $\sim 5 \cdot 10^{17} - 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ достигались аномально большие величины ТКЕ $\delta(h\nu) \sim 10^{-2}$, превышающие величины ТКЕ для чистого Co в несколько раз. Все сформированные нанокompозиты при содержании кобальта более $2 \cdot 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ проявляли ферромагнитные свойства — величина ТКЕ нелинейно зависела от амплитуды магнитного поля, приближаясь к насыщению при полях $\sim 2 \text{ kOe}$.

На рис. 3 представлены спектральные зависимости $\delta(h\nu)$, полученные для нанокompозитов, изготовленных на базе низкоомного кремния (с удельным сопротивлением $\rho = 0.03$ и $0.005 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$). Качественно вид спектров ТКЕ для этих нанокompозитов такой же, как для нанокompозитов на основе высокоомного кремния, однако максимальные величины эффекта в данном случае, как правило, были заметно меньше. Обращает на себя внимание близкий характер зависимостей $\delta(h\nu)$ для нанокompозитов, отличающихся по толщине пористого слоя более, чем на порядок при одинаковом абсолютном количестве кобальта в расчете на единицу геометрической поверхности кремния ($5 \cdot 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$). Этот факт свидетельствует о том, что при электрохимическом осаждении в гальваноста-

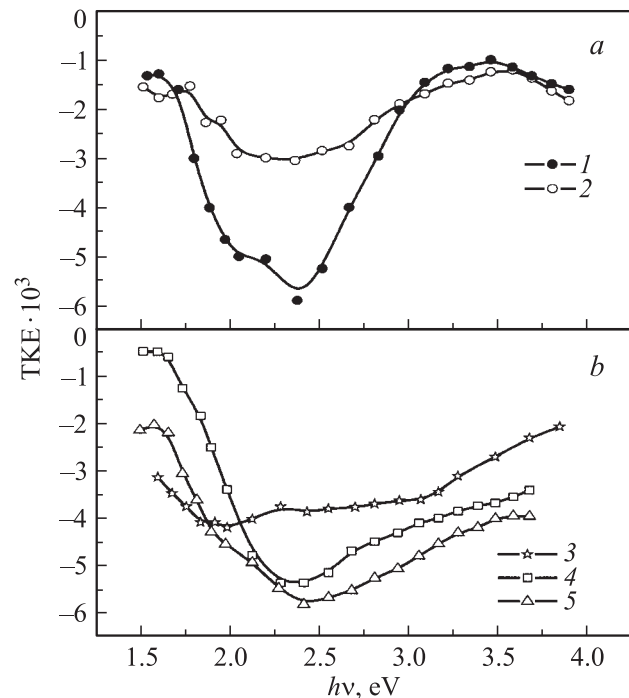


Рис. 3. Спектральные зависимости ТКЕ для нанокompозитов *porSi-Co*, полученных на подложках с удельным сопротивлением $\rho = 0.005$ (a) и $0.03 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ (b). Содержание кобальта для всех образцов $5 \cdot 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$. Толщина пористого слоя, μm : 20 (1, 3), 10 (4), 5 (5), 1 (2).

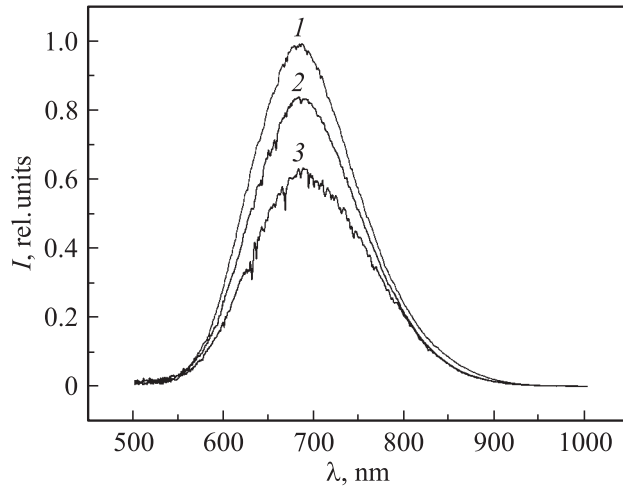


Рис. 4. Трансформация спектра фотолюминесценции пористого кремния при постепенном увеличении содержания кобальта в пористом слое. Толщина пористого слоя $5 \mu\text{m}$. Удельное сопротивление подложки $\rho = 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Содержание кобальта, atoms/cm^2 : 0 (1), 10^{17} (2), $1.5 \cdot 10^{18}$ (3).

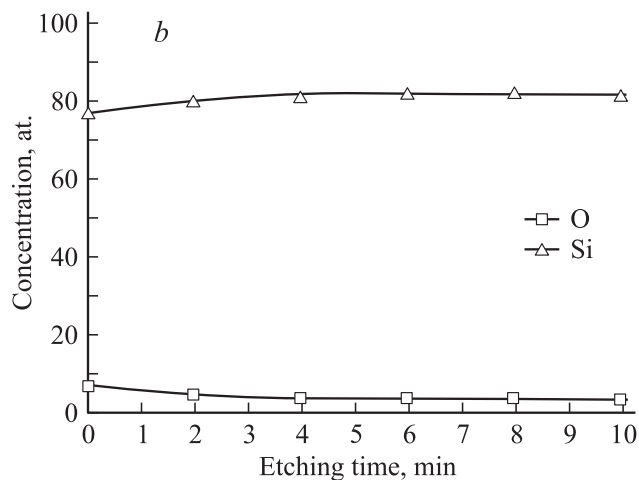
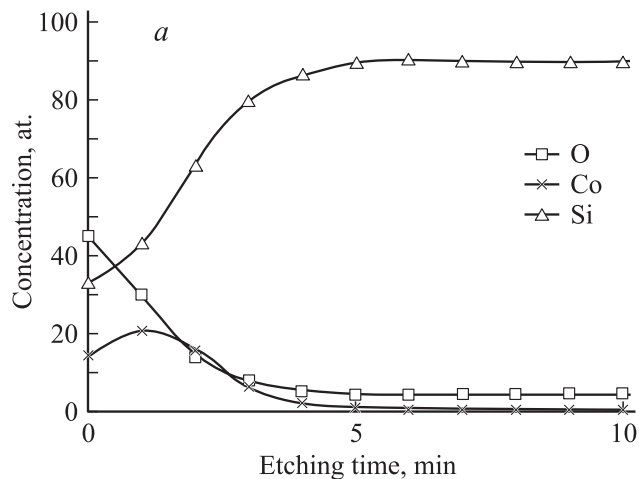


Рис. 5. Профиль распределения элементов по глубине нанокompозита *porSi-Co* (a) и пористого кремния без микрогранул кобальта (b). Удельное сопротивление подложки $\rho = 10 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$. Содержание кобальта $5 \cdot 10^{17} \text{ atoms}/\text{cm}^2$.

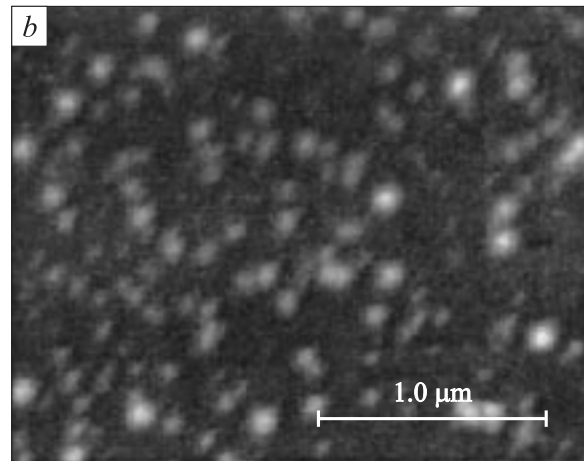
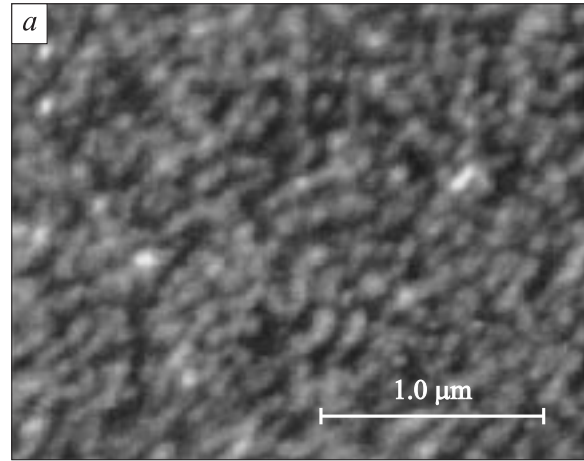


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поверхности нанокompозита *porSi-Co*. Удельное сопротивление подложки 10 (a) и $0.005 \text{ Ohm} \cdot \text{cm}$ (b).

тическом режиме микрогранулы кобальта формируются в основном в тонком поверхностном слое пористого кремния и в „глубину“ микропор кобальт не проникает. Это подтверждается также достаточно слабым влиянием количества электрохимически осажденного металла на фотолюминесценцию пористого кремния (рис. 4).

Прямое доказательство поверхностного расположения микрогранул кобальта в сформированных нанокompозитах *porSi-Co* получено методом Оже-спектроскопии в процессе послойного ионного травления нанокompозита. Как видно из рис. 5, кобальт обнаруживается только в приповерхностном слое нанокompозита толщиной 10–20 nm. Размер микрогранул кобальта на поверхности слоя пористого кремния зависит от характера пористости — в случае микропористого кремния (полученного на высокоомной подложке) средний размер микрогранул металла (и соответственно среднее расстояние между микрогранулами) заметно меньше, чем для мезопористого кремния (на низкоомной подложке) (рис. 6). Этот факт коррелирует с приведенными выше данными по ТКЕ — величина $\delta(h\nu)$ для нанокompозитов

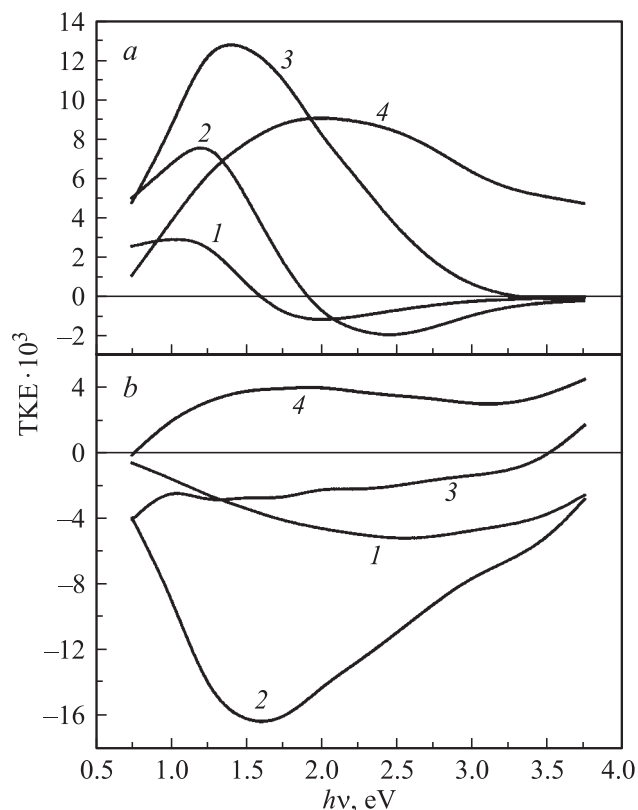


Рис. 7. Спектральные зависимости ТКЕ, смоделированные в приближении Бруггемана (*a* — $\text{Co}_x(\text{porSi})_{1-x}$, *b* — $\text{Co}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$). $x = 1-5$, 2 — 15, 3 — 40, 4 — 80%.

на основе микропористого кремния, как правило, больше, чем для композитов мезопористый кремний–кобальт (ср. рис. 2 и 3). По-видимому, при уменьшении среднего расстояния между отдельными кластерами происходит увеличение магнитного упорядочения нанокompозита за счет диполь-дипольного взаимодействия [9], как это имеет место в нанокompозитах Co-SiO_2 [5].

Для выявления факторов, определяющих характер спектральных зависимостей $\delta(h\nu)$, проведено моделирование этих зависимостей в рамках приближения эффективной среды Бруггемана [10]. Из рис. 7 следует, что нанокompозиты пористый кремний–кобальт должны характеризоваться положительным ТКЕ при любых концентрациях ферромагнитной компоненты в композите. Отрицательный по знаку ТКЕ может наблюдаться только в том случае, когда микрогранулы кобальта окружены окисленными фрагментами пористого кремния. Действительно, как следует из данных Оже-спектроскопии, вблизи микрогранул кобальта на поверхности пористого слоя обычно наблюдается повышенное содержание кислорода (рис. 6). По-видимому, внедрение микрогранул кобальта в „устья“ микропор кремния сопровождается деформацией поверхностного слоя пористой матрицы и увеличением количества ослабленных связей Si–Si, которые при взаимодействии с окружающей средой легко окисляются. Кроме того, ускорение темпа окисления пористого

кремния вблизи микрогранул металла может быть обусловлено так называемым „спилловер-эффектом“ [11] — транспортом активного (по-видимому, атомарного) кислорода, образовавшегося на микрогранулах кобальта, на близлежащие участки поверхности пористого кремния с последующим окислением этих участков. В тех случаях, когда микрогранулы кобальта глубже проникают в микропоры кремния, определяющую роль играет взаимодействие их с „неокисленной“ пористой матрицей, при этом наблюдается положительный знак ТКЕ. Эксперименты показали, что этому обычно способствует увеличение напряжения (и соответственно тока) при электрохимическом внедрении кобальта в слой пористого кремния.

4. Выводы

1) Показано, что сформированные электрохимическим методом нанокompозиты пористый кремний–кобальт проявляют ферромагнитные свойства и при определенных составах характеризуются аномально большими величинами магнитооптического эффекта Керра. Максимальные величины эффекта Керра наблюдались для нанокompозитов, изготовленных на базе микропористого кремния (полученного на высокоомном кремнии).

2) Установлена корреляция между величиной магнитооптического эффекта Керра, размерами микрогранул ферромагнетика и характером пористости кремниевой подложки — уменьшение размеров микропор сопровождается уменьшением средних размеров микрогранул кобальта и ростом величины эффекта Керра.

3) Проведено моделирование магнитооптических свойств нанокompозитов пористый кремний–кобальт и показано, что отрицательный знак магнитооптического эффекта Керра обусловлен окислением фрагментов пористого кремния, прилегающих к микрогранулам кобальта. Этот вывод подтвержден экспериментально методом Оже-спектроскопии.

4) Сделано предположение, что значительное возрастание темпа окисления пористого кремния вблизи микрогранул кобальта связано со спилловером активного кислорода с микрогранул металла на прилегающие участки поверхности пористого кремния, а также с механическими напряжениями решетки пористого кремния вблизи микрогранул кобальта.

Список литературы

- [1] R.C. Hayward, P. Alberius–Henning, V.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Microporous and mesoporous materials* **44–45**, 619 (2001).
- [2] А.Б. Грановский, И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, В.С. Гушин, М. Инуе, Ю.Е. Калинин, А.А. Козлов, А.Н. Юрасов. *ЖЭТФ* **123**, 6, 1256 (2003).

- [3] S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma, J. Magn. Magn. Mater. **165**, 141 (1997).
- [4] А.Н. Виноградов, Е.А. Ганьшина, В.С. Гушин, В.М. Демидович, Г.Б. Демидович., С.Н. Козлов, Н.С. Перов. Письма в ЖТФ **27**, 13, 84 (2001).
- [5] S. Sankar, D. Dender, J.A. Borchers, D.J. Smith, R.W. Erwin, S.R. Kline, A.E. Berkowitz. J. Magn. Magn. Mater. **221**, 1 (2000).
- [6] В.М. Демидович, Г.Б. Демидович., С.Н. Козлов. Поверхность **7**, 66 (2001).
- [7] L. Pavesi. J. Phys.: Condens. Matter **15**, R1169 (2003).
- [8] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. Materials Science and Engineering B **69–70**, 11 (2000).
- [9] M.F. Hansen, S. Morup. J. Magn. Magn. Mater. **184**, 262 (1998).
- [10] T.K. Xia, P.M. Hui, D.S. Stroud. Appl. Phys. **67**, 2736 (1989).
- [11] В.В. Розанов, О.В. Крылов. Успехи химии **66**, 2, 117 (1997).