

# Импеданс и магнитооптические свойства нанокompозитов пористый кремний—кобальт

© Ф.А. Королев, Е.А. Ганьшина, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов

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

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

(Поступила в Редакцию 9 марта 2006 г.

В окончательной редакции 8 июня 2006 г.)

Проведены комплексные исследования импеданса и магнитооптических свойств нанокompозитов пористый кремния—кобальт. Установлены корреляции между процессами зарядового транспорта по слою нанокompозита и характером спектральных зависимостей экваториального эффекта Керра.

PACS: 73.63.-b, 75.75.+a

## 1. Введение

Низкоразмерные композитные материалы находят все более широкое применение в различных областях науки и техники [1,2]. В частности, значительный интерес с научной и практической точек зрения представляют низкоразмерные магнитные композиты диэлектрик—ферромагнитный металл, которые характеризуются необычными физическими свойствами: ярко выраженными нелинейными магнитооптическими эффектами, гигантским отрицательным магнитосопротивлением, гигантским эффектом Холла и др. [3–5]. 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. Кроме того, в свете возможного использования композитов этого типа для создания электролюминесцентных устройств весьма актуальна также информация об их электрофизических свойствах. Настоящая работа посвящена изучению корреляций между электрическим транспортом в нанокompозитах, сформированных на базе пористого кремния и кобальта, и магнитооптическими свойствами этих композитов.

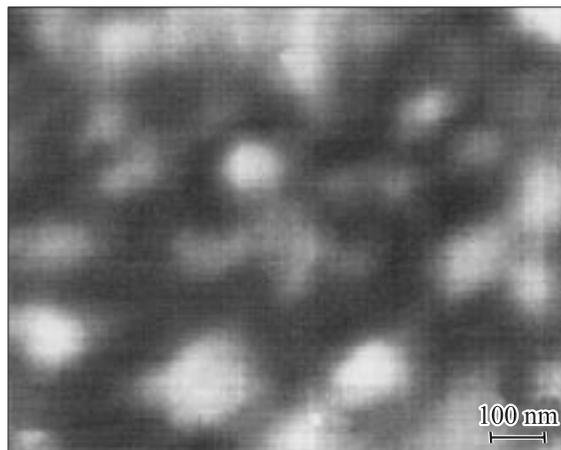
## 2. Методика эксперимента

Слои пористого кремния (porSi) толщиной 5–20  $\mu\text{m}$  создавались на поверхности (111) монокристаллического кремния  $p$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho = 0.03 \Omega \cdot \text{cm}$  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 75–80% [7,8]. Диаметр пор в пористом слое составлял 6–10  $\text{nm}$  [8]. Микрогранулы кобальта вносились в слой пористого кремния электрохимически (в гальваностатическом ре-

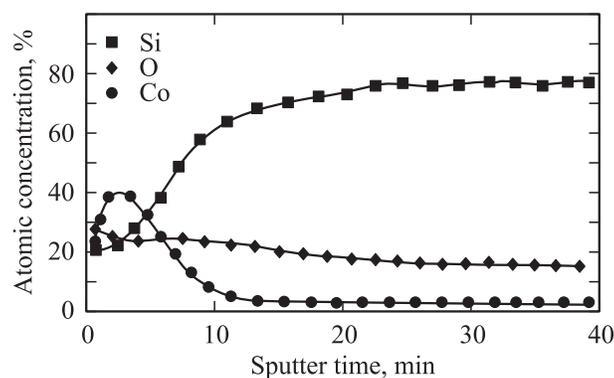
жиме) из спиртового раствора  $\text{CoCl}_2$ . Количество внесенного в пористый слой кобальта определялось по величине протекшего через границу кремний—электролит заряда. Структура и состав нанокompозитов контролировались методами сканирующей электронной микроскопии и электронной Оже-спектроскопии с помощью установки РНИ-680 фирмы Physical Electronics. Магнитооптические свойства сформированных нанокompозитов porSi—Co исследовались методом экваториального эффекта Керра (ТКЕ). Спектральные зависимости ТКЕ  $\delta(h\nu)$  измерялись в области энергий световых квантов  $h\nu = 1.3\text{--}3.8 \text{ eV}$  при величине угла падения света  $70^\circ$  в магнитных полях до 2.5  $\text{kOe}$ . Измерения импеданса проводились на автоматизированном импеданс-анализаторе HP 4192A в диапазоне частот 5  $\text{Hz}$ –13  $\text{MHz}$  при амплитуде сигнала 50  $\text{mV}$ . Для контроля импеданса нанокompозитов в поперечном и продольном (вдоль слоя композита) направлениях на поверхность исследуемых образцов термически напылялись пары металлических полукруглых электродов (1 и 2) диаметром 4  $\text{mm}$ , расположенных на расстоянии 0.5  $\text{mm}$  друг от друга. Все измерения проводились при комнатной температуре.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показан вид поверхности нанокompозита в электронном микроскопе. Светлые пятна на снимке идентифицируются методом сканирующей Оже-спектроскопии как микрогранулы кобальта. Видно, что микрогранулы кобальта распределены по поверхности композита хаотически и их размеры варьируют в широких пределах (от единиц до сотен  $\text{nm}$ ). Как следует из рис. 2, микрогранулы кобальта в основном распределены в достаточно тонком ( $\sim 100\text{--}150 \text{ nm}$ ) приповерхностном слое пористого кремния (однако отсутствие небольшого количества кобальта обнаруживается в более толстом слое пористого кремния  $\sim 0.5\text{--}0.8 \mu\text{m}$ ). Поэтому магнитооптические свойства сформированных нанокompозитов с пористыми слоями толщиной  $d_{\text{por}} = 5\text{--}20 \mu\text{m}$



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности нанокompозита  $\text{porSi-Co}$  (удельное сопротивление кремния  $0.03 \Omega \cdot \text{cm}$ , поверхность (111), толщина пористого слоя  $5 \mu\text{m}$ , содержание кобальта  $6 \cdot 10^{16} \text{at/cm}^2$ ).

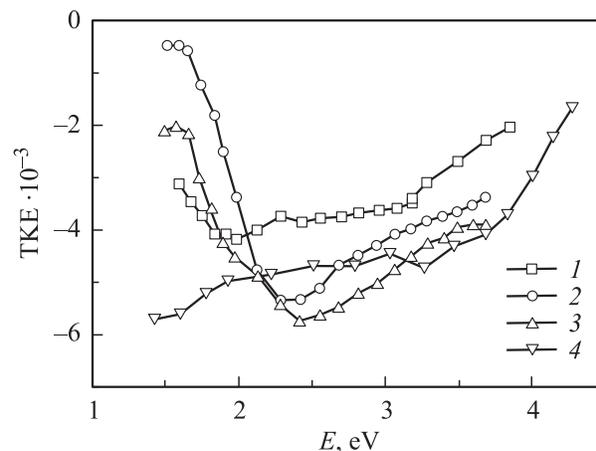


**Рис. 2.** Профиль распределения элементов по глубине нанокompозита (скорость травления  $20 \text{nm/min}$ ).

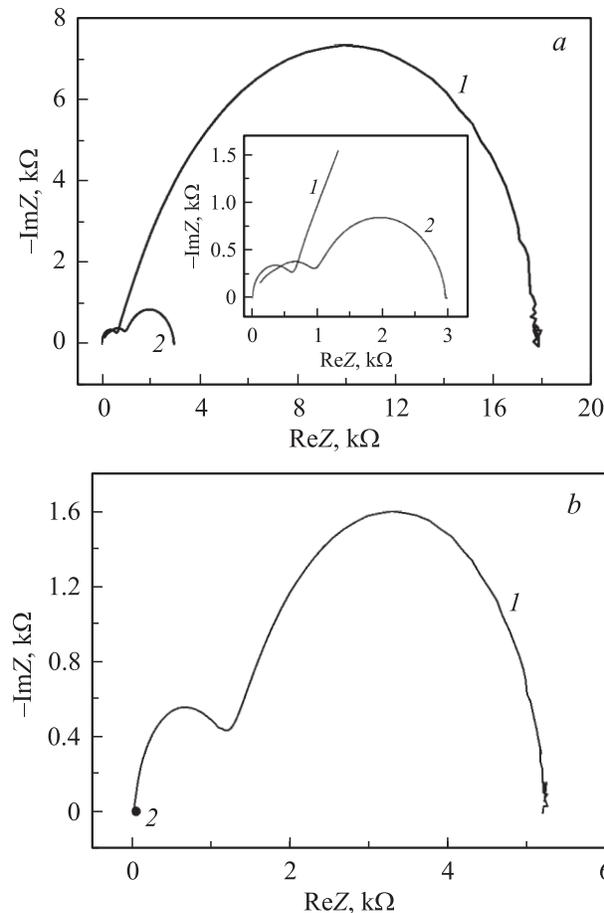
слабо зависели от толщины пористого слоя (при одинаковом количестве кобальта, внесенного в расчет на единицу геометрической поверхности композита) (рис. 3). Максимальные величины параметра ТКЕ  $\delta(h\nu)$  достигались при „оптимальных“ концентрациях кобальта ( $0.5\text{--}5 \cdot 10^{17} \text{atoms/cm}^2$ ). В этом же диапазоне концентраций кобальта наблюдались существенные изменения характера зависимостей мнимой части импеданса нанокompозита от действительной (зависимостей Cole–Cole). Если при низких концентрациях кобальта эти зависимости имели характерный вид одиночных „арок“, то при „оптимальных“ концентрациях на зависимостях Cole–Cole появлялась вторая „арка“ (врезка к рис. 4, *a*).

Экспериментальные зависимости  $-\text{Im}Z$  от  $\text{Re}Z$  хорошо описывались с помощью эквивалентной схемы, показанной на рис. 5. На этой схеме две цепочки параллельно соединенных сопротивлений и элементов постоянной фазы (СРЕ) отражают транспорт заряда между одним из двух металлических контактов и кремниевой подложкой, сопротивление  $R_3$  — зарядовый транспорт

по системе поверхностных микрогранул кобальта между двумя металлическими контактами. СРЕ вводятся для описания дисперсии физических величин в гетерогенных системах, и математически импеданс СРЕ описывается



**Рис. 3.** Спектры ТКЕ нанокompозитов  $\text{porSi-Co}$ . Толщина пористого слоя,  $\mu\text{m}$ : 1 — 5, 2 — 10, 3, 4 — 20. Содержание кобальта,  $\text{at/cm}^2$ : 1–3 —  $6 \cdot 10^{16}$ , 4 —  $3 \cdot 10^{17}$ .



**Рис. 4.** Зависимости мнимой части импеданса от действительной для нанокompозитов с содержанием кобальта,  $\text{at/cm}^2$ :  $6 \cdot 10^{16}$  (*a*),  $3 \cdot 10^{17}$  (*b*). 1 — измерения между контактом 1 и подложкой, 2 — между контактами 1 и 2.

Параметры эквивалентных схем для образцов с различными концентрациями кобальта

Параметры схем	$n, \text{at/cm}^{-2}$			
	$6 \cdot 10^{16}$		$3 \cdot 10^{17}$	
	контакт $I$ —подложка	контакты $I-2$	контакт $I$ —подложка	контакты $I-2$
$R_1, \Omega$	35210	5235	9417	42.6
$B_1$	$5.2 \cdot 10^{-8}$	$4.87 \cdot 10^{-9}$	$1.03 \cdot 10^{-7}$	
$C_1, \text{F}$	$1.34 \cdot 10^{-8}$	$3.04 \cdot 10^{-9}$	$4.12 \cdot 10^{-8}$	
$n_1$	0.83	0.96	0.89	
$R_2, \Omega$	36147	5251	9579	
$B_2$	$9.81 \cdot 10^{-10}$	$2.37 \cdot 10^{-8}$	$1.45 \cdot 10^{-8}$	
$C_2, \text{F}$	$2.48 \cdot 10^{-10}$	$1.16 \cdot 10^{-10}$	$1.19 \cdot 10^{-9}$	
$n_2$	0.91	0.65	0.81	
$R_3, \Omega$	744	1654	1736	

формулой [9]

$$Z_{\text{CPE}} = B_n^{-1}(i\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где  $B_n$  является константой для данных условий эксперимента,  $n$  принимает значения от 0 до 1 в зависимости от микроскопической среды, в которой происходит процесс переноса заряда, а  $\omega$  — циклическая частота. Как видно из формулы (1), при  $n = 1$  CPE идентичен идеальной емкости, а при  $n = 0$  — сопротивлению. Конкретные значения параметров, входящих в состав эквивалентной схемы, определились путем компьютерного моделирования при помощи программы ZView2 и приведены в таблице.

При низких концентрациях кобальта сопротивление  $R_3$  очень велико и импеданс структуры описывается эквивалентной схемой, показанной на рис. 5, а. Этой эквивалентной схеме соответствует одиночная „арка“ на зависимости  $-\text{Im} Z$  от  $\text{Re} Z$ . При повышении концентрации кобальта все больший вклад в импеданс системы между контактом  $I$  и кремниевой подложкой вносит цепочка  $R_3$  с соединенными параллельно  $R_2$ —CPE<sub>2</sub>, что приводит к появлению второй „арки“ на зависимостях Cole—Cole (кривая  $I$  и врезка на рис. 4). Измерение импеданса между металлическими контактами  $I$  и  $2$  позволяет более точно определить величину  $R_3$ ; однако при этом величины параметров цепочек  $R_1$ —CPE<sub>1</sub> и  $R_2$ —CPE<sub>2</sub> оказываются несколько иными, что является следствием существенного вклада электронного транспорта по „приповерхностному“ слою пористого кремния, обогащенного кобальтом (который частично выполняет в этом случае роль „подложки“).

Обращают на себя внимание большие амплитуды CPE, которые при параметре  $n$ , близком к единице, соответствуют большим емкостям между металлическими электродами и кремниевой подложкой. Пересчет параметров CPE в „эффективные“ емкости по методике [10] приводит к величинам, на порядки превышающим „геометрическую“ емкость между металлическим электродом и кремнием. Это свидетельствует о значительной „внутренней“ межкристаллитной емкости нанокompозита, обусловленной огромной внутренней поверхностью пористого кремния. При этом вклад в общую емкость

микрогранул металла значительно меньше, чем нитеобразных фрагментов самого пористого кремния, что позволяет не учитывать „емкостную“ составляющую тока между контактами  $I$  и  $2$ .

При дальнейшем увеличении поверхностной концентрации кобальта величина сопротивления между контактами  $I$  и  $2$  уменьшается и при переходе за порог перколяции эти контакты практически „закорачиваются“. Появление второй „арки“ на зависимости  $-\text{Im} Z$  от  $\text{Re} Z$  в этих условиях (рис. 4, б) связано с латеральным транспортом носителей заряда вдоль поверхности нанокompозита за пределы металлических электродов с их последующим уходом в кремниевую подложку.

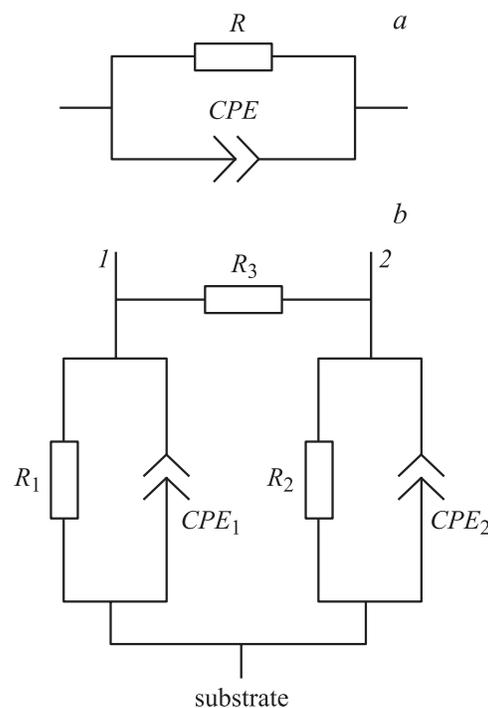


Рис. 5. Эквивалентные схемы экспериментальных структур при концентрации кобальта,  $\text{at/cm}^2$ : менее  $10^{16}$  (а), более  $5 \cdot 10^{16}$  (б).

При этом характер спектральных зависимостей ТКЕ  $\delta(h\nu)$  существенно изменяется — заметно возрастает величина эффекта в низкоэнергетической области спектра (кривая 4 на рис. 3). Качественно изменения вида спектральных зависимостей  $\delta(h\nu)$  ТКЕ при увеличении концентрации кобальта в нанокompозите согласуются с результатами модельных расчетов в рамках приближения эффективной среды Бруггемана [11].

Обнаруженная в работе корреляция между магнитооптическими свойствами и импедансом нанокompозитов  $\text{porSi-Co}$ , видимо, обусловлена тем, что магнитное упорядочение в исследованных нанокompозитах определяется величиной обменного [12], а не диполь-дипольного [13] взаимодействия между микрогранулами металла. Вблизи порога перколяции обменное взаимодействие настолько усиливается, что, с одной стороны, система мелких суперпарамагнитных частиц металла начинает проявлять ферромагнитные свойства (и вследствие этого растет величина ТКЕ), а с другой — становится возможным туннельный электронный транспорт по системе микрогранул кобальта.

#### 4. Заключение

В работе выявлены корреляции между магнитооптическими свойствами нанокompозитов пористый кремний–кобальт и их электрическим импедансом, обусловленные определяющей ролью обменного взаимодействия между микрогранулами металла. Показано, что в области поверхностных концентраций кобальта, соответствующих максимальным величинам ТКЕ, существенным становится „латеральный“ зарядовый транспорт по системе микрогранул кобальта. При дальнейшем повышении концентрации кобальта в нанокompозите латеральный транспорт носителей заряда приводит к эффективному уширению металлического электрода на поверхности нанокompозита. В этих условиях наблюдается возрастание величины ТКЕ в низкоэнергетической области спектра, что находится в согласии с результатами модельных расчетов в рамках приближения эффективной среды Бруггемана.

#### Список литературы

- [1] R.C. Hayward, P. Alberius-Henning, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Micropor. Mesopor. Mater.* **44–45**, 619 (2001).
- [2] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. Новые направления физического материаловедения. Изд-во ВГУ, Воронеж (2000). 360 с.
- [3] А.Б. Грановский, И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, В.С. Гушин, М. Инусе, Ю.Е. Калинин, А.А. Козлов, А.Н. Юрасов. *ЖЭТФ* **123**, 1256 (2003).
- [4] А.Н. Виноградов, Е.А. Ганьшина, В.С. Гушин, В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов, Н.С. Петров. *ПЖТФ* **27**, 84 (2001).
- [5] E. Ganshina, R. Kumaritova, A. Bogoroditsky. *J. Magn. Soc. Jpn.* **23**, 379 (1999).
- [6] L. Pavesi. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1169 (2003).
- [7] В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов. *Поверхность* **7**, 66 (2001).
- [8] V. Lehmann, R. Stengle, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B* **69–70**, 11 (2000).
- [9] J.R. Macdonald. *Impedance spectroscopy (emphasizing solid materials and systems)*. John Wiley, N. Y. (1988). 346 p.
- [10] G. Friesen, M.E. Ozsar, E.D. Dunlop. *Thin Solid Films* **361–362**, 303 (2000).
- [11] Е.А. Ганьшина, М.Ю. Кочнева, Д.А. Подгорный, П.Н. Щербак, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов. *ФТТ* **47**, 1333 (2005).
- [12] J.C. Slonczewski. *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- [13] 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).