

05

## **Исследование композитной структуры магнитоупорядоченный материал—полупроводник на основе пористого кремния и кобальта**

© *A. Lashkul, И.В. Плешаков, Н.В. Глебова, А.А. Нечитайлов, Ю.И. Кузьмин, В.В. Матвеев, Е.Н. Пятышев, А.Н. Казакин, А.В. Глуховской*

Department of Mathematics and Physics, Lappeenranta Technical University, 53851, Lappeenranta, Finland

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Россия

E-mail: [ivanple@yandex.ru](mailto:ivanple@yandex.ru)

*Поступило в Редакцию 31 января 2011 г.*

Получены предварительные данные о характере формирования частиц магнитоупорядоченного вещества в пористом кремнии при использовании специальной технологии его внедрения в матрицу. Образцы изготавливались путем заполнения внутреннего объема матрицы хлоридом кобальта с последующим его восстановлением до магнитной фазы в химической реакции с тетраборгидридом натрия и далее исследовались методами электронной микроскопии и магнитометрии.

Интерес к многокомпонентным дисперсным структурам связан, прежде всего, с их большим практическим значением. Многие современные каталитические устройства для химической промышленности, фильтры для очистки выхлопных газов предприятий и автомобильного транспорта, целый ряд других систем сходного назначения построены на основе подобного рода композитов. Особое внимание в настоящее время уделяется развитию новых направлений, причем большие ожидания связаны с возможным применением структур, содержащих дисперсные материалы, для хранения водорода. Внедрение частиц

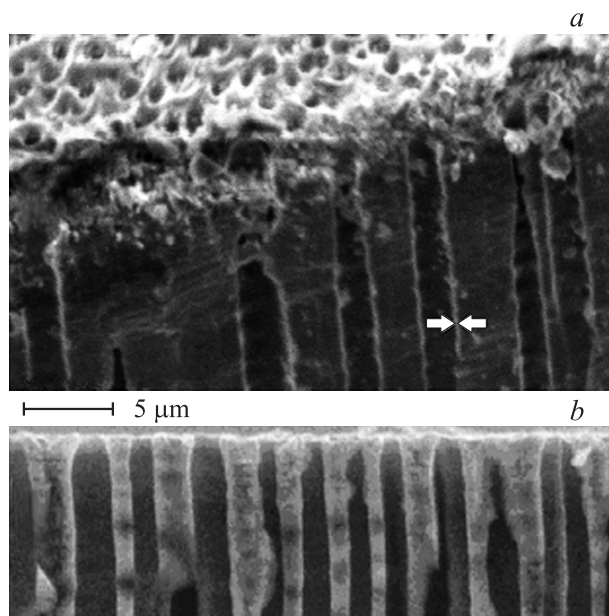
материала в матрицу способствуют их удержанию в изолированном состоянии и обеспечивает стабильность в процессе работы. Свойства среды типа металл/полупроводник изучаются также с целью уточнения характера взаимодействия между полупроводниковым носителем и металлическими частицами, которое сопровождается перераспределением электронной плотности и сказывается на особенностях гетерогенного катализа на поверхности частиц [1].

С физической точки зрения очень важны структуры, содержащие какое-либо магнитоупорядоченное вещество, так как ограничение размеров последнего и взаимодействие с окружением могут явиться фундаментальными причинами изменения его магнитных параметров, [2,3].

В настоящей работе изучен композитный материал, созданный на основе пористого кремния путем внедрения в него исходного соединения с последующим восстановлением до магнитных фаз в химической реакции с тетраборгидридом натрия  $\text{NaBH}_4$ .

Матрица была получена методом анодного фотоэлектрохимического травления пластины монокристаллического кремния типа КЭФ-15 (легированный фосфором кремний с электронным типом проводимости и удельным сопротивлением  $15 \Omega \cdot \text{cm}$ ), ориентированной в плоскости (100), в водно-этанольном растворе плавиковой кислоты, содержащим 5% mass HF и 5% mass  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , [4]. На пластине толщиной  $390 \mu\text{m}$  методами фотолитографии и анизотропного щелочного травления предварительно создавался рисунок затравочных ямок с периодом  $8 \mu\text{m}$ . Освещение пластины проводилось с обратной по отношению к поверхности травления стороны. Средняя по пластине плотность тока в процессе травления изменялась от 6 до  $8 \text{mA/cm}^2$ , а его заданная плотность поддерживалась изменением интенсивности освещения с обратной стороны пластины при электродном потенциале на кремнии, отвечающем току насыщения. Травление выполнялось при комнатной температуре. Таким образом были созданы образцы с порами диаметром  $2 \mu\text{m}$ , проникающие в глубину пластины на  $210 \mu\text{m}$ .

Исходный материал внедрялся в поры путем многократного повторения циклов пропитки пластины насыщенным этанольным раствором шестиводного хлорида кобальта с последующей сушкой, удалением хлорида с поверхности пластины и высушиванием ее на воздухе. Далее проводилась восстановительная реакция в водном растворе  $\text{NaBH}_4$ . Известно [2,5,6], что такой процесс может приводить к образованию двух основных фаз — металлического кобальта и бориды  $\text{Co}_2\text{B}$ , из



**Рис. 1.** Электронные микрофотографии композитного материала (*a*) и пустой матрицы (*b*). Стрелками отмечен предположительный слой материала, сформировавшийся на внутренней поверхности поры.

которых вторая также обладает ферромагнитными свойствами [7]. Их точное соотношение нами не устанавливалось, однако следует отметить, что эти вещества всегда являлись основными продуктами химических реакций, протекающих в условиях, сходных с нашими [6–9].

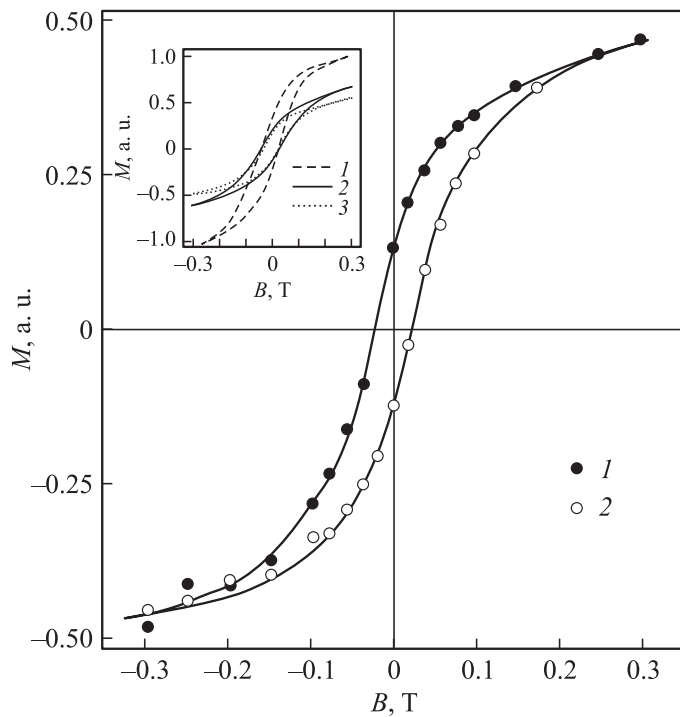
Полученные по описанной технологии образцы исследовались на растровом электронном микроскопе. На рис. 1, *a* показана микрофотография композитного материала, представляющая часть поверхности и торцевого скола пластины (угол, который образуют эти плоскости относительно вертикального направления, составляет около  $45^\circ$ ). Для сравнения приводится изображение изготовленной тем же способом матрицы (рис. 1, *b*, угол  $90^\circ$ ), которое демонстрирует вытяженные цилиндрические поры. Видно, что образовавшееся в ходе химической

реакции вещество целиком поры не заполняет. По условиям синтеза, однако, исходное соединение должно было проникнуть в матрицу, и далее, по крайней мере частично восстановиться до указанных выше соединений на внутренней поверхности кремния. Согласно нашему предположению, светлую полосу на остром краю полости (на рис. 1, *a* она отмечена стрелками) можно интерпретировать, как образовавшийся на поверхности кремния слой этих фаз, возможно, с добавками некоторых других продуктов реакции.

Эксперимент показал, что полученный материал обладает магнитными свойствами. Измерения соответствующих характеристик были выполнены на СКВИД-магнитометре Gryogenics 600 в интервале температур 3–300 К. Намагничивание образца проводилось в двух геометриях — при внешнем магнитном поле  $B$ , приложенном вдоль и поперек пор, т.е., соответственно, перпендикулярно и параллельно плоскости поверхности пластинки. Результаты таких измерений оказались, однако, практически неразличимыми, поэтому ниже приводятся данные только для первого случая — „параллельной геометрии“. На рис. 2 показано несколько типичных кривых намагничивания  $M(B)$ , демонстрирующих присутствие магнитоупорядоченного вещества в созданном композите. Гистерезис с постепенно уменьшающейся шириной петли наблюдался до температуры около 200 К, но и при более высоких температурах на зависимости сохранялся характерный для магнитных материалов излом.

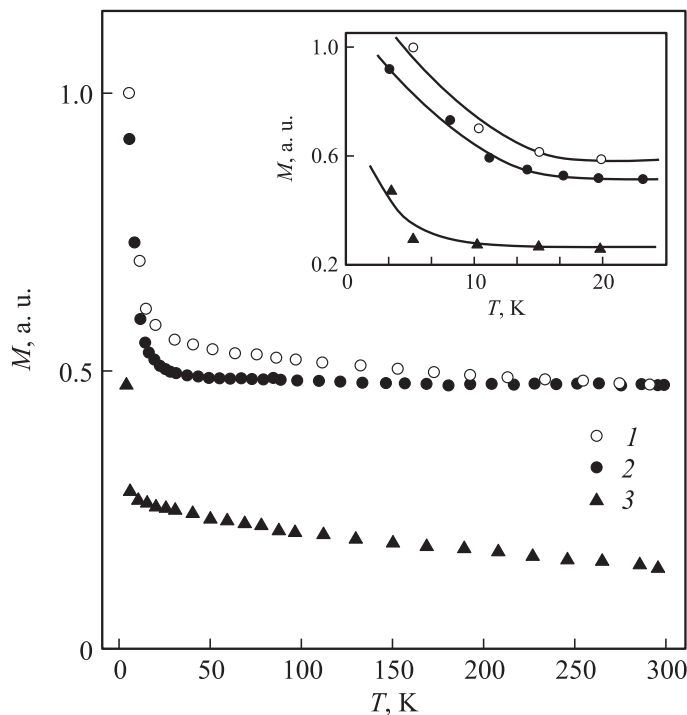
Как следует из рис. 3, различия в температурном поведении намагниченности образца, охлаждаемого, а затем отогреваемого в поле  $B = 0.1$  Т, можно проследить до  $T \cong 280$  К. Из того же рисунка видно, что остаточная намагниченность (полученная после охлаждения образца в поле 0.1 Т до 3.2 К, и последующем его выключении), будучи значительно меньше, чем в предыдущем случае, все же регистрируется до 300 К. Данные результаты указывают на сохранение магнитного порядка вплоть до комнатных температур.

Приведенные зависимости не вполне соответствуют тому, что наблюдалось для регулярных магнитоупорядоченных структур с размерами частиц порядка десятков нанометров [2,3], в частности, в нашем случае нет выраженных признаков супермагнитного поведения, что, по всей видимости, связано с образованием достаточно крупных магнитных включений. Последнее может приводить к образованию доменов, что должно изменять характер намагничивания материала.



**Рис. 2.** Кривая намагничивания образца при  $T = 154$  К; 1 — уменьшение внешнего поля, 2 — увеличение внешнего поля (ход кривой из размагниченного состояния не показан). На вставке: аналогичные петли гистерезиса для  $T = 3.2$  К (1),  $T = 15$  К (2) и  $T = 50$  К (3). Кривые нормированы на максимальное значение намагниченности при  $T = 3.2$  К и  $B = 0.3$  Т.

Как мы уже видели ранее, по данным, относящимся к электронной микроскопии, нельзя сделать однозначного утверждения о том, каковы характерные размеры частиц, сформированных в матрице, однако можно уверенно предположить, что их поперечные размеры значительно меньше диаметра пор. В то же время отсутствие различия магнитных характеристик, полученных при приложении  $B$  вдоль и поперек пор, т. е. проявлений анизотропии формы при параллельном и перпендикулярном намагничивании, позволяет утверждать, что протяженные образования,



**Рис. 3.** Температурные зависимости намагниченности при охлаждении (1) и нагреве (2) образца в поле  $B = 0.1$  Т, а также температурная зависимость остаточной намагниченности при нагреве образца после выключения поля 0.1 Т при  $T = 3.2$  К (3). На вставке: растянутая область низких температур.

ориентированные вдоль пор, тоже отсутствуют. Следовательно, наиболее вероятно, что структура состоит из отдельных кластеров многофазного магнитоупорядоченного материала, расположенных на внутренней поверхности пор и не создающих сплошного магнитного протекания.

Таким образом, нами показано, что методом химического внедрения материала в матрицу пористого кремния может быть получен композит, проявляющий магнитные свойства в широком температурном диапазоне, и проведены его предварительные электронномикроскопические и магнитометрические исследования.

Настоящая работа была выполнена в рамках программы президиума РАН П-03, а также при поддержке Минобрнауки РФ ГК № 02.740.11.0051, НШ-3306.2011.2 (грант президента РФ „Ведущие научные школы“).

## Список литературы

- [1] *Trakhtenberg L.I., Sheng H. Lin, Olusegun J. Ilegbusi (Eds).* Phisico-Chemical Phenomena in Thin Films and at Solid Surfaces. N.Y.: Academic Press, 2007. V. 34 (Thin Films and Nanostructures). 804 p.
- [2] *Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C.* // *J. Appl. Phys.* 1994. V. 76. N 10. P. 6316–6318.
- [3] *Zhang Y.D., Budnick J.L., Hines W.A., Chien C.L., Xiao J.Q.* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. N 16. P. 2053–2055.
- [4] *Glebova N.V., Nechitailov A.A.* // *Tech. Phys. Lett.* 2010. V. 36. N 19. P. 878–882.
- [5] *Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C.* // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32. N 4. P. 474–477.
- [6] *Pei-jun Cai, Hao Wang, Li-hua Liu, Li Zhang* // *Journal of the Ceramic Society of Japan.* 2010. V. 118. N 11. P. 1102–1104.
- [7] *Petit C., Pileni M.P.* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 1997. V. 116. N 1–2. P. 82–90.
- [8] *Jingtao Dai, Yukou Du, Ping Yang* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. N 6. P. 1108–1111.
- [9] *Михалиди А.М., Котельникова Н.Е., Новоселов Н.П.* // *Химия растительного сырья.* 2010. № 3. С. 21–28.