

Влияние адсорбции парабензохинона на магнитные свойства наноструктурированного кремния

© И.М. Антропов[¶], А.С. Семисалова, Е.А. Константинова, Н.С. Перов, С.Н. Козлов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 29 февраля 2012 г. Принята к печати 12 марта 2012 г.)

Изучено влияние адсорбции молекул парабензохинона на магнитные свойства наноструктурированного кремния. В качестве наноструктурированного кремния использовался мезопористый кремний с удельной поверхностью образца $\sim 800 \text{ м}^2/\text{г}$. Установлено, что адсорбция молекул парабензохинона на поверхности пористого кремния приводит к формированию нового нанокompозитного материала: пористой кремниевой матрицы, заполненной кластерами обменно-связанных адсорбированных молекул. Обнаружено суперпарамагнитное поведение этого нанокompозита. Установлено, что его магнитный момент насыщения остается постоянным в температурном интервале от 100 до 360 К и не деградирует на воздухе.

1. Введение

Кремний является базовым элементом современной микроэлектроники. Низкоразмерные композитные материалы на основе кремния находят все более широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Огромная удельная поверхность пористого кремния ($\sim 500\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокая химическая активность делают этот материал перспективным для создания различных типов датчиков: от резистивных до фотOLUMИнесцентных [2–5]. Кроме того, пористый кремний может использоваться как матрица для внедрения различных микро- и наночастиц, что позволяет создавать на его основе образцы с управляемыми интегральными свойствами. Например, в работах [6,7] показано, что внедрение наночастиц ферромагнитного металла в пористый кремний позволяет сформировать нанокompозит с интересными магнитооптическими характеристиками. Создание на базе кремния низкоразмерных композитов, обладающих магнитными свойствами, позволило бы значительно расширить возможности кремниевой микроэлектроники и микросенсорики. Особенно актуальной, учитывая огромные возможности органической химии, представляется перспектива создания композитных материалов с использованием органических молекул.

Молекулы парабензохинона (ПБХ) при захвате электрона образуют анион-радикалы. Это свойство сыграло решающую роль при выборе адсорбата для проведения экспериментов. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния адсорбции молекул ПБХ на магнитные свойства структур, сформированных на поверхности пористого кремния.

2. Образцы и методика эксперимента

Для создания исследуемых структур использовались монокристаллы кремния *p*-типа КДБ-0.03 (кремний с дырочной электропроводностью, легированный бором, с удельным сопротивлением $0.03 \text{ Ом} \cdot \text{см}$). Слой пористого кремния формировался на поверхности (111) крем-

ния методом электрохимического травления в 48%-м растворе плавиковой кислоты в спирте (1:1). Время травления при плотности тока $20 \text{ мА}/\text{см}^2$ составляло 20 мин. При этих условиях толщина пористого слоя достигала $\sim 20 \text{ мкм}$, а средний размер пор $\sim 30 \text{ нм}$ [8]. По окончании процесса травления образец тщательно промывался в дистиллированной воде.

Перед проведением экспериментов все образцы подвергались термовакuumной обработке (ТВО) при температуре 150°C в течение 1/5 ч при давлении 10^4 Торр . Такая обработка позволяет удалять с поверхности пористого кремния адсорбированные молекулы и стабилизирует электронные свойства свежеприготовленных структур. Тем самым обеспечивается получение на исследуемых образцах надежно воспроизводимого исходного состояния.

Исследование магнитных свойств экспериментальных образцов проводилось с помощью вибрационного магнитометра Lake Shore 7407 в полях до 10 кЭ в температурном диапазоне от 100 до 360 К. Измерения методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были выполнены на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 (рабочая частота 9.5 ГГц , чувствительность прибора $5 \cdot 10^{10} \text{ спин}/\text{Гс}$). Образец помещался в специальную ячейку, состоящую из кварцевой ампулы, помещаемой непосредственно в резонатор спектрометра, и емкости с парами адсорбата, отделенной от ампулы стеклянной перегородкой. Напуск молекул ПБХ на исследуемый образец осуществлялся „in situ“ путем разрушения с помощью магнитного „бойка“ стеклянной перегородки (давление паров ПБХ в ампуле с образцом составляло $\sim 0.1 \text{ Торр}$). В отдельных экспериментах образцы подвергались воздействию ультрафиолетового (УФ) облучения с помощью ртутной лампы высокого давления и спектральным интервалом от 240 до 1000 нм.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для определения влияния адсорбции молекул ПБХ на магнитные свойства пористого кремния измерения

[¶] E-mail: ant-ily@yandex.ru

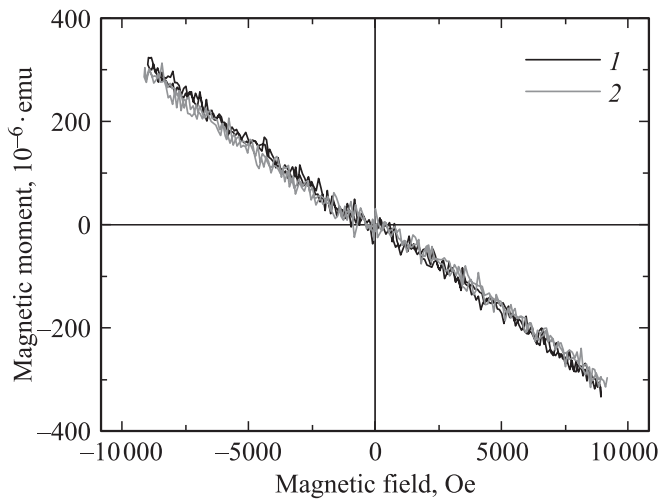


Рис. 1. Зависимость магнитного момента от величины магнитного поля для структур „образец + шток“ до напуска ПБХ: 1 — первый образец, 2 — второй образец.

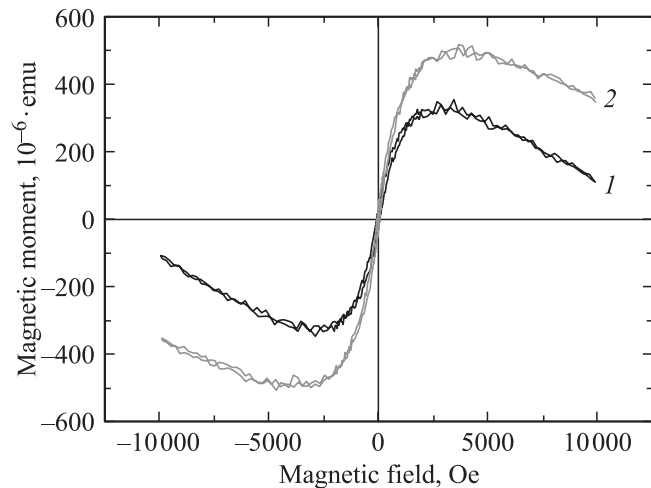


Рис. 2. Зависимость магнитного момента от величины магнитного поля для структур „образец + шток“ после напуска ПБХ: 1 — первый образец, 2 — второй образец.

проводились дважды — до и после адсорбции. На рис. 1 и 2 представлены результаты измерений зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля $M(H)$ для пористого кремния на кристаллической кремниевой подложке до и после проведения адсорбции соответственно. Видно, что до напуска ПБХ зависимость $M(H)$ линейна, что типично для диамагнетиков. После адсорбции на зависимости $M(H)$ возникает нелинейная часть, характерная для суперпарамагнитного вещества. На рис. 3 приведены зависимости $M(H)$ за вычетом линейного вклада, обусловленного кремниевой подложкой, и сплошные кривые, соответствующие математической аппроксимации экспериментальных данных функциями Ланжевена. Существенно, что наведенный магнитный момент стабилен и не исчезает после вакуумирования образцов и даже после экспозиции образца на воздухе. Проведенные температурные исследования показывают,

что величина магнитного момента насыщения практически не изменяется в диапазоне от 100 до 360 К.

С целью выяснения природы постоянного магнитного момента образцов пористого кремния с адсорбированными молекулами ПБХ были выполнены дополнительные исследования методом ЭПР. На рис. 4 представлены спектры ЭПР исходного образца до адсорбции молекул ПБХ (1), через 10 мин после напуска паров ПБХ в ампулу с образцом (2), а также после выдержки пористого кремния в парах ПБХ в течение двух месяцев (3). На этом рисунке приведены также спектры ЭПР пористого кремния после освещения (4) и после вскрытия ампулы с образцом на воздухе (5). Анализ полученных результатов с использованием ком-

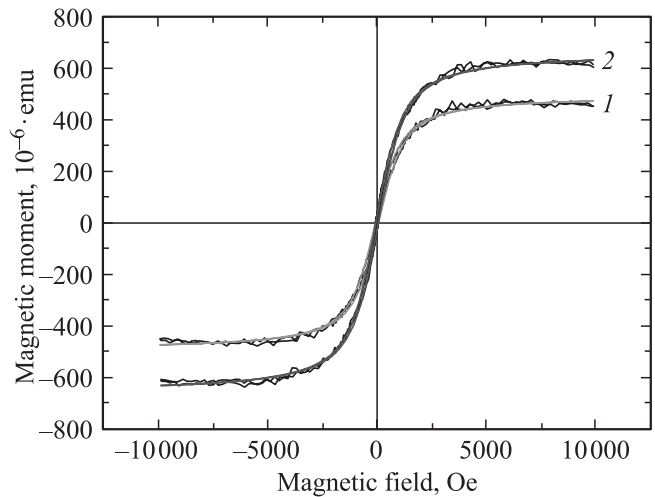


Рис. 3. Зависимость магнитного момента от величины магнитного поля (после учета диамагнитного вклада): 1 — первый образец, 2 — второй образец. Сплошные кривые — аппроксимация экспериментальных данных функциями Ланжевена.

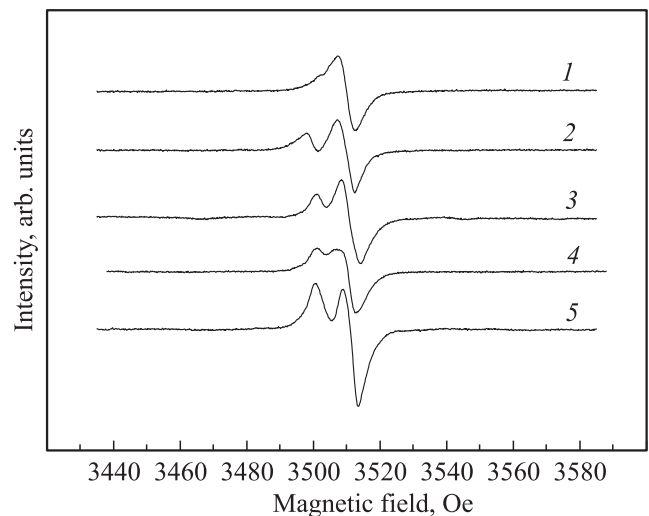


Рис. 4. ЭПР спектры поглощения СВЧ излучения: 1 — до напуска ПБХ, 2 — после напуска ПБХ, 3 — спустя 2 месяца, 4 — после воздействия на образец УФ-облучения, 5 — после извлечения образца на воздух.

пьютерного моделирования экспериментальных спектров ЭПР в программе „Симфония“ и последующее сравнение с данными, известными из литературных источников, позволил приписать детектируемый нами анизотропный сигнал ЭПР P_b -центрам (оборванным связям на границе раздела Si/SiO₂) [9,10]. Полученные с помощью моделирования значения компонент g -тензора и ширины линий спектров ЭПР составили: $g_x = g_y = 2.002 \pm 0.003$, $g_z = 2.007 \pm 0.003$; $\Delta H_x = \Delta H_y = 4.2 \pm 0.5$ Гс, $\Delta H_z = 7 \pm 0.5$ Гс (спектр ЭПР исходного образца) и $g_x = g_y = 2.002 \pm 0.003$, $g_z = 2.010 \pm 0.003$; $\Delta H_x = \Delta H_y = 4 \pm 0.5$ Гс, $\Delta H_z = 6 \pm 0.5$ Гс (спектр ЭПР образца после напуска молекул ПБХ). Резкое увеличение продольной компоненты g -фактора на 0.003 в процессе адсорбции ПБХ свидетельствует об изменении локального окружения P_b -центров и о росте величины магнитного момента образцов. При этом ширина линий ЭПР в продольном и поперечном направлениях претерпевает незначительные изменения, что можно объяснить определяющим вкладом в уширение линии ЭПР спин-решеточного канала релаксации. Неожиданным, на первый взгляд, оказалось отсутствие сигнала ЭПР от анион-радикалов ПБХ, который представляет собой квинтет линий с соотношением интенсивностей 1:4:6:4:1. Этот сигнал должен возникать в результате сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с четырьмя эквивалентными протонами в бензольном кольце молекулы ПБХ. Полученные экспериментальные данные можно объяснить, если предположить, что возрастание магнитного момента образцов обусловлено индуцированным в процессе адсорбции ПБХ суперпарамагнетизмом. По-видимому, в процессе адсорбции молекулы ПБХ образуют на поверхности пористого кремния обменно-связанные кластеры. Парамагнитные P_b -центры, вблизи которых формируются такие кластеры, находятся в эффективном магнитном поле, которое отличается от внешнего поля, что и проявляется в росте величины продольного значения g -фактора. Формированием обменно-связанных наночастиц также можно объяснить и отсутствие линий СТВ: адсорбция носит „коллективный“ характер и не связана с отдельными, захватившими электрон молекулами — анион-радикалами ПБХ. Это подтверждается также дополнительными данными по влиянию УФ-облучения образцов на спектры ЭПР. Как следует из рис. 4 (спектр 4), в результате фотостимулированной генерации в пористом кремнии дополнительных электронно-дырочных пар ЭПР-сигнал от отдельных анион-радикалов не возникает. Образующиеся при адсорбции молекул ПБХ кластеры являются стабильными — при извлечении из адсорбированной ячейки на воздух его спектр ЭПР практически не изменяется (рис. 4, спектр 5).

4. Заключение

Таким образом, в работе было установлено, что адсорбция молекул ПБХ на поверхности пористого кремния приводит к формированию нового нанокон-

позитного материала: пористой кремниевой матрицы, заполненной кластерами обменно-связанных между собой молекул. Полученные данные представляют собой интересный и важный результат с точки зрения как фундаментальной физики, так и возможных практических приложений. Можно предполагать, что при определенных условиях на поверхности твердотельной матрицы можно сформировать более крупные кластеры адсорбированных молекул, в результате новый материал будет проявлять ферромагнитные свойства.

Часть измерений выполнена на оборудовании ЦКП Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] R.C. Hayward, P. Alberius-Henning, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **619**, 44 (2001).
- [2] G. Diffrancia, V. La Ferrara, L. Quercia. *J. Porous Mater.*, **7**, 287 (2000).
- [3] Z.H. Mikhitaryan, A.A. Shatveryan, V.M. Aroutiounian. *J. Contemporary Phys.*, **42** (4), 236 (2007).
- [4] S. Singh, S.N. Sjarma, S.M. Shivaprasad. *J. Mater. Sci.*, **20**, 181 (2009).
- [5] С. Ашмонтас, И. Градаускас, В. Загадский, И. Ступакова. *Письма ЖТФ*, **32** (14), 603 (2006).
- [6] Е.А. Ганьшина, М.Ю. Кочнева, Д.А. Подгорный, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов. *ФТТ*, **47** (7), 1333 (2005).
- [7] Ф.А. Королев, Е.А. Ганьшина, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов. *ФТТ*, **49** (3), 504 (2007).
- [8] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B* **69**, 11 (2000).
- [9] H.J. Bardeleben, D. Stievenard, A. Grosman, C. Ortega, J. Siejka. *Phys. Rev. B*, **47**, 10 899 (1993).
- [10] Е.А. Константинова, В.А. Демин, В.Ю. Тимошенко. *ЖЭТФ*, **134** (3), 557 (2008).

Редактор Л.В. Беляков

The influence of adsorption of the parabenzoquinone on the magnetic properties of the nanostructured silicon

I.M. Antropov, A.S. Semisalova, E.A. Konstantinova, N.S. Perov, S.N. Kozlov

Lomonosov Moscow State University
(Faculty of Physics),
119991 Moscow, Russia

Abstract The influence of adsorption of the molecules of the parabenzoquinone on the magnetic properties of the nanostructure silicon is studied. The mesoporous silicon with specific surface ~ 800 m²/g was used as a nanostructured one. We have found that the parabenzoquinone molecules adsorption on the surface of the porous silicon forms a new nanocomposite material, the porous silicon matrix filled with the clusters of the adsorbed molecules. The superparamagnetic behavior of this nanocomposite was observed. The saturation magnetic moment was found to be undependable in the temperature range from 100 to 360 K and stable in the atmosphere.