

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтверждают перспективность алмазного наноточения, как высокоэффективного метода обработки оптических поверхностей. Показано, что при изготовлении оптических элементов из алюминиевых сплавов важным фактором является неоднородность структуры исходного материала, связанная с наличием интерметаллидных включений. Термообработка заготовок из сплава АМг2 при $T = 540^\circ\text{C}$ позволяет улучшить качество обработки поверхности и лучевую прочность алюминиевых зеркал как за счет снятия механических напряжений, так и за счет частичной гомогенизации исходного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Guregian, J.J. Material trades for reflective optics from a systems engineering perspective / J.J. Guregian, J.W. Pepi, M. Schwalm, F. Azad // Proc. SPIE. - 2003. - V. 5179. - P. 85–96.
2. Vukobratovich, D. Large stable aluminum optics for aerospace applications / D. Vukobratovich, J.P. Schaefer // Proc. SPIE. - 2011. - V. 8125. - P. 81250T.
3. Zhang, J. Design and Manufacture of an Off-axis Aluminum Mirror for Visible-light Imaging / J. Zhang, X. Zhang, S. Tan, X. Xie // Current Optics and Photonics. - 2017. - V 1, no. 4. - P. 364-371.
4. Li, L.H. Al6061 surface roughness and optical reflectance when machined by single point diamond turning at a low feed rate / L.H. Li, N.H. Yu, C.Y. Chan, W.B. Lee // PLoS ONE. - 2018. - V. 13, no. 4. - P. e0195083.
5. Metal mirrors with excellent figure and roughness / R. Steinkopf [et. al.] // Proc. SPIE. - 2008. - V. 7102. - P. 71020C.
6. Figueira, J.F. Damage thresholds at metal surfaces for short pulse IR lasers / J.F. Figueira, S.J. Thomas. // IEEE J. Quantum Electronics. - 1982. - V.QE-18. - P. 1381–1386.
7. Jee, Y. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces / Y. Jee, M.F. Becker, R.M. Walser // J. Opt. Soc. Am. B. - 1988. - V.5, no.3. - P. 648-659.

НАНОКОМПОЗИТЫ КРЕМНИЙ-НИКЕЛЬ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ НИКЕЛЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

А. Л. Долгий, Р. Л. Новик, В. П. Бондаренко

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: dolgiy@bsuir.by

Электрохимическим анодированием в растворе фтористоводородной кислоты на поверхности монокристаллических кремниевых пластин сформированы слои пористого кремния. Методом электрохимического осаждения никеля в пористый кремний получены нанокomпозитные структуры кремний-никель. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ использованы для изучения структуры полученных образцов нанокomпозитов. Установлены особенности образования и роста частиц никеля на стенках пор при различных временах осаждения. Показано, что при больших временах осаждения (более 60 мин) в матрице пористого кремния возможно получение никелевых нанонитей с диаметрами, соответствующими диаметрам каналов пор и длиной, соответствующей толщине пористого кремния.

Ключевые слова: пористый кремний; никель; электрохимическое осаждение; нанокomпозиты.

SILICON-NICKEL NANOCOMPOSITES OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF NICKEL IN POROUS SILICON

A. L. Dolgij, R. L. Novik, V. P. Bondarenko

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

P. Brovki st., 6, 220013 Minsk, Belarus

Corresponding author: A. L. Dolgij (dolgij@bsuir.by)

Layers of mesoporous silicon are formed on the surface of single-crystal silicon wafers by electrochemical anodization in a solution of hydrofluoric acid. Silicon-nickel nanocomposite structures were obtained by electrochemical deposition of nickel into porous silicon. The dependence of the surface potential of porous silicon on the deposition time of nickel is investigated. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis were used to study the structure of the obtained samples. The specific features of the formation and growth of nickel particles on the pore walls at different deposition times have been established. It is shown that, at long deposition times (more than 60 min) in a porous silicon matrix, it is possible to obtain nickel nanowires with diameters corresponding to the diameters of pore channels and a length corresponding to the thickness of porous silicon.

Key words: porous silicon; nickel; electrochemical deposition; nanocomposites.

ВВЕДЕНИЕ

Наноконпозиты из ферромагнитных материалов, встроенных в матрицу из диэлектрического материала, являются предметом интенсивных исследований последнего десятилетия. Интерес к подобным объектам вызван тем, что на них наблюдается эффект гигантского магнитосопротивления [1], когерентных спиновых волн [2] и др. В силу большой вариативности структуры данные наноконпозиты могут применяться в различных областях науки и техники.

Существует несколько методов получения таких наноконпозитных материалов. Большое число работ по получению наноконпозитов из ферромагнитных материалов выполнено с использованием матрицы из пористого анодного оксида алюминия [3]. Матрицы пористого кремния предоставляют дополнительные уникальные возможности, обеспечивая получение пор диаметром 20–120 нанометров и глубиной до сотен микрометров. При этом пористость образцов варьируется в широких пределах от 20 до 80%. В связи с этим матрицы пористого кремния представляют особый интерес для получения наноконпозитов [4]. Металл в поры пористого кремния может осаждаться различными методами. Среди них можно выделить метод электрохимического осаждения, который является простым, но достаточно эффективным способом получения различных композитных структур.

В настоящей работе исследованы особенности получения наноконпозитов методом электрохимического осаждения никеля в образцы пористого кремния. Пористый кремний, металлизированный никелем, представляет интерес для создания пористых электродов для бета-вольтаических преобразователей энергии [5] и магнитных устройств хранения информации, благодаря наличию анизотропии магнитных свойств [6].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для получения пористого кремния использовались монокристаллические кремниевые пластины диаметром 100 мм электронного типа проводимости с ориентацией (100). Для проведения электрохимических процессов использовалась ячейка, изготовленная из фторопласта. Вспомогательный электрод был изготовлен из платины. Слои пористого кремния формировались электрохимическим анодированием в водно-спиртовом растворе фтористоводородной кислоты. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при плотности тока 80 mA/cm^2 в течение 200 с, что обеспечивало получение образцов пористого кремния с пористостью 70% и толщиной 10 мкм.

Никель осаждался в пористый кремний из водного электролита состава 200 г/л NiSO_4 , 5 г/л NiCl_2 , 25 г/л H_3BO_3 с добавкой небольшого количества полиоксиэтилена с большой молекулярной массой. Использовался гальваностатический режим осаждения при плотности тока 4 mA/cm^2 . Применение данного электролита и относительно небольшой плотности тока позволяет проводить осаждение никеля вглубь пористого слоя, избегая закупорки пор у поверхности на ранних стадиях процесса. Было изготовлено 5 образцов с разным временем осаждения никеля: 5, 15, 30, 60 и 80 мин. Во время осаждения никеля с использованием хлор-серебряного электрода сравнения измерялся потенциал на границе пористый кремний – электролит.

Для изучения структуры образцов использовался растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi-S4800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены зависимости потенциала на границе пористый кремний – электролит от времени в процессе осаждения никеля. Запись поверхностного потенциала начиналась за 10 мин. до начала осаждения для стабилизации процессов на поверхности образца (отрезок -10 – 0 мин. на оси времени), что определялось уменьшением скорости изменения потенциала до 1 nV/s . После остановки процесса осаждения (этим моментам соответствуют резкие скачки потенциала) потенциал записывался ещё некоторое время.

Значения потенциала в электролите без внешней поляризации были почти постоянными во времени и колебались в пределах $-0,475 \dots -0,485 \text{ В}$. Это указывает на отсутствие заметного изменения реакций на поверхности пористого кремния, то есть поверхность пористого кремния стабильна в данном электролите. В момент подачи тока величина потенциала резко увеличивалась до $-0,975 \dots -0,98 \text{ В}$. Затем потенциал постепенно снижался и к 12 мин осаждения достигал относительно постоянного значения $-0,83 \dots -0,84 \text{ В}$. Через 30 мин от начала осаждения потенциал начинал снова медленно увеличиваться и на 55 – 60 мин осаждения стабилизировался на значении $-0,95 \text{ В}$. В ходе дальнейшего осаждения это значение потенциала уже не менялось. Остановка процесса осаждения через 5, 15 и 30 минут (кривые 1, 2 и 3) приводила к немедленному уменьшению потенциала до $-0,37 \dots -0,375 \text{ В}$. Такое же уменьшение потенциала наблюдалось после остановки процесса через 60 и 80 мин. (кривые 4 и 5, соответственно), однако в этих случаях на стабилизацию потенциала на величине $-0,38 \text{ В}$ уходило порядка 30 мин.

Для исследования кинетики роста никеля в пористом кремнии образцы со временем осаждения 5 мин, 30 мин и 80 мин были исследованы при помощи РЭМ. В верх-

ней части образца со временем осаждения 5 мин наблюдаются только отдельные наночастицы никеля. В центральной части образца имеются наночастицы диаметром 30–50 нм. Средняя линейная плотность наночастиц составляет около 60 на 1 мкм длины поры. В нижней части пор линейная плотность наночастиц значительно увеличивается и составляет несколько десятков на 1 мкм. Это означает, что осаждение никеля начинается в основном в нижней части пор. Более детальное изучение изображений РЭМ показывает, что зарождение наночастиц никеля происходит на выступах кремниевого скелета слоя пористого кремния. По всей видимости, это объясняется локальным увеличением плотности тока из-за концентрации электрического поля на тонких концах кремниевых выступов скелета пористого кремния. Устья пор при этом остаются свободными, на поверхности образца осаждения никеля не происходит. Степень заполнения пор, определенная гравиметрическим методом, составляет 0,045.

Изучение образца со временем осаждения 15 мин показывает, что верхняя и центральная области образца напоминают таковые для образца с осаждением никеля со временем осаждения 5 мин. Отличие составляет относительно большая линейная плотность наночастиц никеля. В нижней же части наблюдаются большие отличия. Размеры наночастиц составляют 40–70 нм, как и в центральной области, но их линейная плотность в несколько раз выше. Кроме того, наночастицы срстаются и образуют квазинепрерывные проволоки. Степень заполнения пор никелем составляет около 0,23.

Поверхность образца со временем осаждения 80 мин была покрыта сплошным слоем никеля толщиной 2 мкм, который был механически удален при приготовлении скола. Каналы пор образца заполнены никелем в виде нанонитей, которые состоят из плотно контактирующих конгломератов никеля (рисунок 2).

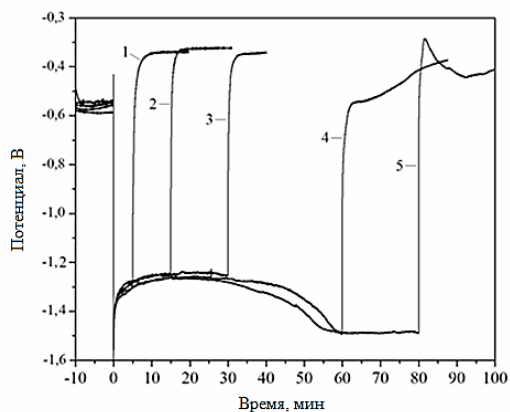


Рисунок 1. – Зависимости электродного потенциала пористого кремния в электролите при осаждении никеля

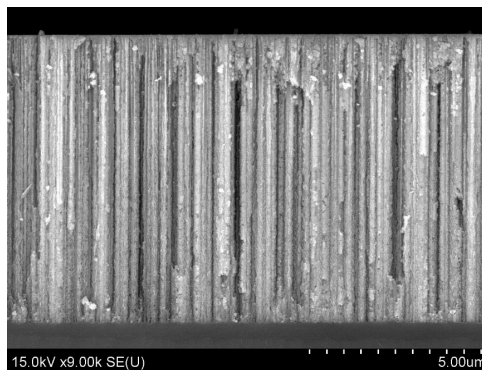


Рисунок 2. – РЭМ изображение скола образца пористого кремния с никелевыми нанонитями, сформированными путем электрохимического осаждения никеля в течение 80 мин

В верхней части образца можно наблюдать сросшиеся наночастицы никеля. Диаметр частиц изменяется в пределах 100–120 нм. В центральной части образца нанонити достаточно монолитные, их диаметр составляет 60–80 нм, что соответствует

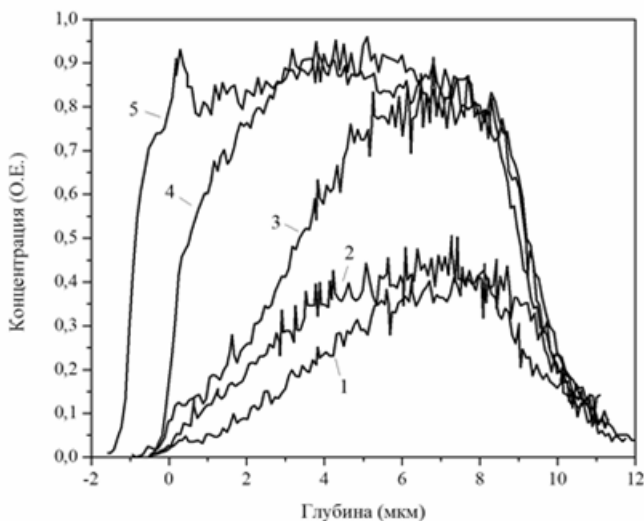


Рисунок 3. – Профили распределения никеля по толщине образцов

внутреннему диаметру каналов пор. В нижней части образца количество никеля меньше, чем в центральной части, и можно рассмотреть отдельные наночастицы. Степень заполнения пор никелем составляет около 0,67.

Для детального изучения кинетики осаждения никеля в толстые слои пористого кремния был проведен рентгеновский микроанализ всех полученных образцов. Были получены профили распределения концентрации никеля по глубине образцов, начиная с поверхности до дна пористого слоя.

Полученные профили приведены на рисунке 3.

Анализ полученных РЭМ изображений сколов и профилей распределения концентрации никеля позволяет описать кинетику роста никеля в мезопористом кремнии большой толщины следующим образом. Зарождение и рост наночастиц никеля начинается на начальных стадиях осаждения (менее 5 мин) в нижней части пористого слоя (8–10 мкм от поверхности) на выступах кремниевого скелета. Диаметр наночастиц составляет 40–70 нм. Увеличение времени осаждения ведёт к увеличению линейной плотности наночастиц в центральной и нижней частях пористого слоя. Это в основном связано с увеличением количества наночастиц, а не с ростом их размеров, которые увеличиваются очень незначительно. Далее наночастицы срастаются в нанонити и практически полностью заполняют каналы пор к 60 мин осаждения, что подтверждается стабилизацией поверхностного потенциала на значении – 0,95 В. Дальнейшее осаждение (80 мин) ведет к формированию на поверхности образца сплошной пленки никеля.

Полученные результаты позволяют говорить о том, что стабилизация поверхностного потенциала при осаждении никеля более 60 мин связана с формированием пленки никеля на поверхности пористого слоя. Таким образом, измерение поверхностного потенциала в процессе осаждения никеля может помочь контролировать степень заполнения пор.

ВЫВОДЫ

Методом электрохимического осаждения получены нанокомпозиты кремний - никель. Изучены особенности кинетики заполнения каналов пор никелем на разных этапах осаждения. Установлено, что осуществляя наблюдение за величиной электродного потенциала в процессе электрохимического осаждения, можно контролировать степень заполнения каналов пор никелем и начало роста сплошной пленки на поверхности образца.

Работа выполнена в рамках задания 2.40 программы «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограммы «Наноматериалы и нанотехнологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Perpendicular giant magnetoresistance of multilayered Co/Cu nanowires / K. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, №11. – P. 7381 (4 pp.).
2. Current-driven excitations in magnetic multilayer nanopillars from 4.2 K to 300 K / M. Tsoi [et al.] // Phys. Rev. B. – 2004. – V. 69, № 10. – 100406(4 pp.).
3. Depairing critical current achieved in superconducting thin films with through-thickness arrays of artificial pinning centers / R B Dinner [et al.] // Superconductor Science and Technology. – 2011. – V. 24, №5. – P. 055017 (8 pp.).
4. E. Chubenko. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials. In: Porous Silicon: Opto- and Microelectronic Applications. / Ed. by G. Korotcenkov // Taylor and Francis Group. N.W., 2015. P. 182–200.
5. Перспективы создания миниатюрного источника тока на бета-вольтаическом эффекте с использованием в качестве активного элемента изотопа никеля-63 / А.А. Резнев [и др.] // Нано- и микросистемная техник. – 2009. – № 3. – С. 1416.
6. Магнитная анизотропия массива Ni-нанопроволок в пористом кремнии / М.С. Русецкий [и др.] // Письма ЖТФ. – 2011. – Т. 37 (9). – С. 16.

ЗАВИСИМОСТЬ СООТНОШЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОТ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$

В. А. Доросинец¹, М. А. Чвек¹, Е. Lähderanta²

¹⁾ *Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030 Минск, Беларусь,
e-mail: Dorosinets@bsu.by*

²⁾ *Lappeenranta University of Technology, Yliopistonkatu 34, 53850 Lappeenranta, Finland,
e-mail: Erkki.Lahderanta@lut.fi*

Исследовалось влияние магнитного поля на температурную зависимость сопротивления модифицированных лазерным излучением пленок пероскитоподобных манганитов $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$. Анализ экспериментальных кривых позволяет установить переход при 2 Тл от двухмагнонного рассеяния носителей заряда к рассеянию поляронов на мягкой фоновой моде в качестве доминирующего механизма. Этот процесс сопровождается также стабилизацией частоты фоновой моды.

Ключевые слова: манганит; полярон; магнон; магнитное поле.

LOW TEMPERATURE MAGNETIC FIELD DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY MECHANISMS RATIO OF THIN $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ FILMS

V. A. Dorosinets¹, M. A. Tchvek¹, E. Lähderanta²

¹⁾ *Belarusian State University, Nezavisimosti av. 4, 220030 Minsk, Belarus,*

²⁾ *Lappeenranta University of Technology, Yliopistonkatu 34, 53850 Lappeenranta, Finland,
Corresponding author: V. A. Dorosinets (Dorosinets@bsu.by)*