

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Chubenko, E. Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials / E. Chubenko [et al.] // Porous Silicon: From Formation to Applications: Optoelectronics, Microelectronics, and Energy Technology Applications, Volume Three. – Ed. G. Korotcenkov. – CRC Press. – 2016.
2. Leng, X. Progress in metal-assisted chemical etching of silicon nanostructures / X. Leng, C. Wang, Z. Yuan // Procedia ICRP. – 2020. – Vol. 89. – P. 26–32.
3. Gavrilin, I.M. A new approach for producing of film structures based on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / I.M. Gavrilin [et al.] // Mater. Lett. – 2022. – Vol. 313, № 131802.
4. Aggarwal, V. Fabrication of Germanium-on-insulator in a Ge wafer with a crystalline Ge top layer and buried GeO_2 layer by oxygen ion implantation / V. Aggarwal [et al.] // Mat. Sci. Eng. B. – 2020. – Vol. 260.
5. Mala, S. Raman scattering in Si/SiGe nanostructures: Revealing chemical composition, strain, intermixing, and heat dissipation / S. Mala [et al.] // J. Appl. Phys. – 2024. – Vol. 116, № 014305.
6. Grevtsov, N. Selective electrochemical deposition of indium in-between silicon nanowire arrays fabricated by metal-assisted chemical etching / N. Grevtsov [et al.] // Materialia. – 2022. – Vol. 21.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РЕНИЯ В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Н. Л. Гревцов, В. А. Петрович, В. П. Бондаренко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: hrautsou@gmail.com*

Разработана методика электрохимического осаждения рения на подложки пористого кремния из сернокислых водных растворов на основе перрената аммония. На базе анализа значений выхода по току в различных условиях обработки установлено, что импульсные режимы позволяют в значительной мере повысить выход по току. Показано, что сернокислые растворы в меньшей мере применимы к пористым кремниевым подложкам, а введение в состав раствора фтористого аммония и использование в качестве регулятора pH фтористоводородной кислоты позволяет резко повысить буферные свойства раствора и минимизировать подщелачивание прикатодного пространства, создав более благоприятные условия для покрытий данных типов подложек.

Ключевые слова: рений; электрохимическое осаждение; пористый кремний.

ELECTRODEPOSITION OF RHENIUM INTO POROUS SILICON

N. L. Grevtsov, V. A. Petrovich, V. P. Bondarenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: N. L. Grevtsov (hrautsou@gmail.com)*

A basic methodology of rhenium electrodeposition on porous silicon substrates from sulfuric acid aqueous solutions containing ammonium perrhenate has been developed. Based on the analysis of current efficiency values under different processing conditions, it

has been found that employing pulsed regimes significantly increases the efficiency of the process. It is concluded that sulfuric acid solutions are less applicable to porous silicon substrates while the introduction of ammonium fluoride into the solution and the use of hydrofluoric acid as a pH regulator allow to greatly increase the buffering properties of the solution and minimize the alkalization of the near-cathode space, creating more favorable conditions for coating this type of substrate with rhenium.

Key words: rhenium; electrodeposition; porous silicon.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы, связанные с катодным электрохимическим осаждением тугоплавких металлов из водных растворов на основе их солей в пористый кремний (ПК), в настоящее время не разработаны [1]. Имеющиеся в научно-технической и патентной документации сведения относятся к электроосаждению металлов исключительно на другие проводящие материалы, такие как медь, графит, никель, железо и др. [2]. Как и в случае с монокристаллическим кремнием, разработка соответствующего технологического подхода существенно затруднена тем, что для электрохимического восстановления ионов некоторых тугоплавких металлов требуется большое число электронов и ионов водорода [3]. Проблемой является также необходимость восстановления металлов из их анионных форм. В общем случае осаждение протекает в течение нескольких стадий, ассоциируемых с окисленными формами металлов, и сопровождается интенсивным выделением водорода, приводящим к наводороживанию формируемого осадка и, как следствие, значительному снижению выхода по току [4].

На основании литературных данных, а также результатов предыдущих экспериментов предполагается, что электрохимическое осаждение тугоплавких металлов в ПК будет подчиняться закономерностям, зарегистрированным в случае применения в качестве подложек пластин монокристаллического кремния, с поправкой на особенности поверхности пористого слоя. В частности, принципиально важным отличием ПК от монокристалла является большая эффективная площадь поверхности, имеющая особенно важное значение при использовании гальваностатических режимов обработки, требующих определения точного значения площади для корректного задания плотности тока обработки.

Применение импульсных режимов электролиза является известным способом повышения выхода по току за счет минимизации неблагоприятных условий, таких как локальное обеднение раствора и подщелачивание прикатодного пространства. Стоит ожидать, что их использование позволит добиться более благоприятных результатов в случае применения в качестве подложек слоев ПК, в том числе — за счет минимизации диффузионных ограничений, возникающих при транспорте реагентов и продуктов электрохимических реакций внутри пор. Это является известной в литературе закономерностью, позволяющей повысить фактор заполнения пор другими материалами [5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПК был получен путем электрохимического анодирования кремниевых пластин марки КЭС 0,01 (100) в растворе, содержащем HF (46 об.%), H₂O и C₃H₈O в объемном соотношении 1:3:1. Анодирование производилось в течение 30 с в гальваностатическом режиме при плотности тока 70 мА/см², что обеспечивало получение слоев

ПК толщиной 1.7–1.8 мкм и пористостью 70 %, со средним диаметром пор 80 нм и плотностью $7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$. Ширина элементов кремниевого скелета составляла 6–12 нм.

Экспериментальные исследования по осаждению рения проводились при комнатной температуре с использованием водных растворов, содержащих 10 г/л NH_4ReO_4 . Кислотность растворов была отрегулирована до значения $\text{pH} = 2$ путем добавления серной или фтористоводородной кислоты. В роли контрэлектрода выступала пластина нержавеющей стали. Во время электролиза раствор не перемешивался. В качестве источника тока для реализации электрохимических процессов осаждения использовался потенциостат Metrohm Autolab PGSTAT302N. В случае стационарного электролиза поддерживалась постоянная плотность тока 100 мА/см^2 . Для импульсного осаждения использовались близкие к прямоугольным импульсы катодного тока различной длительности при сохранении одинакового рабочего цикла (скважности). При этом длительность импульсов варьировалась от 2 до 1000 мкс, а интервал их повторения – от 200 до 100000 мкс. Эффективность электроосаждения рения (или выход по току) оценивалась с помощью гравиметрического анализа.

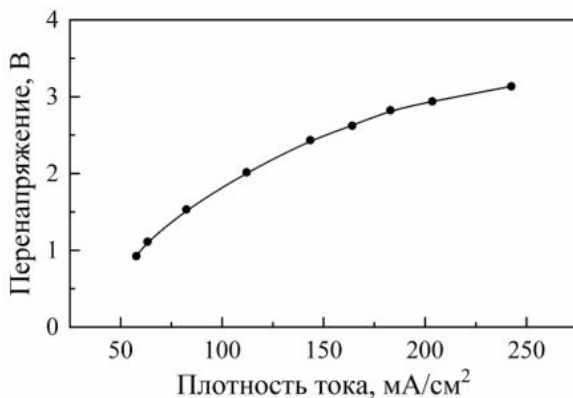
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование общих закономерностей формирования осадков рения на ПК. Установлено, что электролиз в водном растворе стандартного состава, ранее применяемом для осаждения на монокристаллические кремниевые подложки, не дает удовлетворительного результата, а для решения поставленной задачи требуется устранение недостатков известных растворов ренирования. Введение фтористого аммония в качестве основной буферирующей добавки в количестве, близком к пределу растворимости, а также применение в качестве компонента, регулирующего pH , слабо диссоциирующей кислоты – плавиковой – позволяет резко повысить буферные свойства раствора. Как результат, подщелачивания прикатодного пространства практически не наблюдается, а выход рения по току и потенциал катодного восстановления перестают зависеть от pH . С другой стороны, вследствие низких степеней диссоциации плавиковой кислоты и фтористого аммония и их относительно большой концентрации в растворе достигается достаточная скорость химической генерации электронно-дырочных пар на поверхности кремния и удаление следов естественного окисла кремния. В сочетании с относительно низкой плотностью тока электролиза становится возможным осаждать рений на поверхность монокристаллического кремния в виде беспористых плотных пленок с достаточно высокой адгезией.

Используя зарегистрированную зависимость величины перенапряжения кристаллизации, представленную на рисунке, а также учитывая выход рения по току, была рассчитана энергия зародышеобразования для различных плотностей катодного тока. Для указанных расчетов использовалась не абсолютная величина плотности тока, а только та его часть, которая шла непосредственно на процесс кристаллизации рения (т.е. произведение плотности тока и выхода по току).

Установлено, что величина межфазной поверхностной энергии монотонно возрастает в пределах от 1 до 3 Н/м при увеличении плотности катодного тока от 50 до 200 мА/см^2 . Столь высокие значения энергии свидетельствуют, прежде всего, о крайне малой смачиваемости кремния кристаллизующимся рением, так что форма зародышей на поверхности кремния должна быть близкой к сферической. При меньших плотностях тока смачиваемость кремния рением возрастает, о чем свидетельствует меньшая величина энергии. С этой точки зрения процесс катодного осаж-

дения рения как на монокристаллическом, так и на наноструктурированном кремнии целесообразно производить при небольших плотностях тока, до $70\text{--}80\text{ мА/см}^2$ — при этом величина адгезии с поверхностью будет максимальной. При увеличении плотности тока образование зародышей будет затруднено вследствие увеличения энергии зародышеобразования — при этом уменьшится сцепление рения с кремнием вследствие увеличения межфазной энергии, что может привести к отслоению пленки в отдельных областях.



Зависимость перенапряжения кристаллизации рения от величины катодной плотности тока при осаждении на подложку пористого кремния

Установлено, что при использовании гальваностатического режима невозможно совместить требование высокого сцепления пленки рения с требованием ее минимальной пористости и максимальной плотности. Применение гальвано-динамического режима осаждения, при котором в начальный момент осаждения при относительно небольшой плотности тока формируется пленка с повышенной адгезией, а после образования первых атомных слоев плотность осадка увеличивается за счет повышения

плотности тока электролиза, что позволило сформировать на поверхности пористого кремния покрытие, не имеющее сквозных пор уже при толщинах около $0,02\text{ мкм}$. В связи с диффузионными ограничениями и применением фтористого электролита формирования осадка внутри пор достичь не удалось и рений присутствует преимущественно на поверхности или в приповерхностном слое ПК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведено исследование процесса электрохимического осаждения рения на ПК, формируемый электрохимическим анодированием сильнолегированных монокристаллических кремниевых пластин электронного типа проводимости. Охарактеризованы осадки, получаемые на данных подложках в различных режимах электрохимической обработки в сернокислом растворе на основе перрената аммония. Как следует из полученных результатов, использование импульсного режима имеет явные преимущества перед стационарным осаждением и позволяет увеличить выход по току более чем в два раза при соблюдении правильного соотношения параметров импульсов. При этом следует отметить, что для максимизации выхода по току необходимо поддерживать определенную длительность импульса, чтобы учесть эффекты, связанные с генерацией атомов водорода на границе раздела металл — раствор.

Исследования, представленные в настоящей работе, выполнены в рамках задания 4.1.5 «Разработка научных основ и технологических подходов к электрохимическому формированию композиционных покрытий» Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Huang, Q. Electrodeposition of rhenium with suppressed hydrogen evolution from water-in-salt electrolyte / Q. Huang, T.W. Lyons // *Electrochemistry Communications*. – 2018. – Vol. 93. – P. 53–56.
2. Wang, J. Black rhenium coating prepared on graphite substrate by electrodeposition in NaCl-KCl-CsCl-K₂ReCl₆ molten salts / J. Wang [et al.] // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2017. – Vol. 68. – P. 54–59.
3. Chernyshev, A. Formation of Thin Rhenium Films on Nickel Plate by its Chloride Electrolysis / A. Chernyshev [et al.] // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2019. – Vol. 14. – P. 11456-11464.
4. Huang, Q. Electrodeposition of Superconducting Rhenium with Water-in-Salt Electrolyte / Q. Huang, Y. Hu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165. – P. 796-801.
5. Zhulikov, V.V. Electrodeposition of rhenium and its alloys / V.V. Zhulikov, Y.D. Gamburg // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2016. – Vol. 52. – P. 951–962

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДЕТЕКТОРОВ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ ОКСИДА ЦИНКА

И. А. Греков, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: igrekovscience@gmail.com*

Комбинированием методов atomic layer deposition и гидротермального осаждения на кремниевых подложках были получены тонкопленочные покрытия из ZnO с примесью Ni. Исследования структуры и состава пленок методами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии показали, что они состоят из частиц ZnO, легированных примесным атомами никеля, с гексагональной кристаллической решеткой. На основе полученных пленок изготовлены фотоприемники резистивного типа. Показано, что при облучении светом УФ-диапазона с длиной волны 400 нм, время отклика пленок составило 0,1–0,2 мс.

Ключевые слова: фотодетектор; УФ-излучение; оксид цинка.

PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS OF ULTRAVIOLET RADIATION DETECTORS BASED ON NICKEL-DOPED ZINC OXIDE

I. A. Grekov, E. B. Chubenko, V. P. Bondarenko

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
P. Brovki Str. 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: I. A. Grekov (igrekovscience@gmail.com)*

Thin-film coatings of ZnO with Ni impurity were obtained by combining the methods of atomic layer deposition and hydrothermal deposition on silicon substrates. Studies of the structure and composition of films using energy-dispersive X-ray spectroscopy and X-ray diffractometry showed that they consist of ZnO particles doped with impurity nickel atoms with a hexagonal crystal lattice. Resistive-type photodetectors were manufactured based on