

ступающего на подложку. При этом появляется возможность более равномерно во времени поступать на подложку потока ионов, увеличивая КПД процесса. Более равномерный поток ионов позволит наносить на подложки тонкие равномерные пленки, используя лазерно-плазменный источник.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Устройство управления параметрами эрозионного лазерного факела в вакууме для осаждения наноструктурированных покрытий на различные материалы : пат. 12575 Респ. Беларусь МПК С 23С 14/00 (2006.01), С 23С 28/00 (2006.01) / Гончаров В. К., Пузырев М. В., Ступакевич В. Ю., заявитель Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета заявл. 16.01.2020; опубл. 30.04.2021 // Афіцыйны бюлетэнь. Вынаходствы. Карысныя мадэлі. Прамысловыя ўзоры. Тапалогіі інтэгральных мікрасхем / Нацыянальны цэнтр інтэлектуальнай уласнасці. – 2021. – № 2. – С. 72.
2. Гончаров В.К., Пузырев М.В., Ступакевич В.Ю. Физические процессы в лазерном источнике ионов алюминия с управляемой энергией для нанесения нанопенок // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2017, №3. – С.79–87.
3. Иццоки Я.С. Импульсные устройства. – М.: Советское радио, 1959. – 727 с.

ФОРМИРОВАНИЕ СПЛАВОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ

Н. Л. Гревцов

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

Разработана методика формирования пленок сплавов кремний-германий на основе массивов кремниевых нитей, получаемых металл-стимулированным химическим травлением, путем заполнения пространства между нитями кристаллическим германием с последующей термообработкой, обеспечивающей сплавление материалов. Полученные пленки сплавов охарактеризованы с точки зрения структуры, а также оптических и электрофизических свойств. Показано, что пленки сплавов кремний-германий, формируемые предлагаемым методом, демонстрируют термоэлектрические характеристики, соответствующие лучшим представителям материалов такого типа.

Ключевые слова: кремниевые нанонити; кремний-германий; электрохимическое осаждение.

FABRICATION OF SILICON-GERMANIUM ALLOYS BASED ON ARRAYS OF SILICON NANOWIRES

N. L. Grevtsov

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,

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

Corresponding author: N. L. Grevtsov (hraitsou@gmail.com)

A method of forming silicon-germanium alloy films is developed, entailing forming silicon nanowire arrays by metal-stimulated chemical etching, filling the gaps in-between the wires with crystalline germanium and subjecting the structure to rapid heat treatment. The resulting alloy films are characterized in terms of their structure as well as optical and electrophysical properties. It is concluded, that the silicon-germanium alloy films formed by the proposed method exhibit thermoelectric characteristics corresponding to the best representatives of materials of this type.

Key words: silicon nanowires; silicon-germanium; electrodeposition.

ВВЕДЕНИЕ

Массивы вертикальных кремниевых нитей (КН) являются структурной разновидностью пористого кремния (ПК) и могут эффективно применяться в качестве матрицы для заполнения другими материалами и формирования композитов [1]. Одним из наиболее распространенных методов получения КН является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ), в ходе которого тонкий островковый слой благородного металла, нанесенный на поверхность кремниевой пластины, за счет своих каталитических свойств значительно ускоряет окисление кремния и растворение формируемого оксида в растворе, содержащем окислитель (H_2O_2) и травитель (HF). Таким образом, металлические частицы выступают в качестве своеобразной маски, обеспечивая формирование каналов пор строго под ними [2].

Целью данной работы является оценка применимости подхода к формированию сплавов кремний-германий на основе пористых матриц, ранее успешно примененного в отношении ПК, формируемого электрохимическим анодированием, к массивам КН, получаемым МСХТ. Сплавы кремний-германий известны как эффективный высокотемпературный термоэлектрический материал, а предлагаемый метод их синтеза, заключающийся в заполнении германием матрицы на основе ПК с последующей термообработкой для сплавления двух полупроводников, является простым в реализации и не требует сложного и дорогостоящего оборудования [3]. Основным преимуществом МСХТ над электрохимическим анодированием является возможность получения мезопористых слоев на слаболегированных кремниевых пластинах, что, в связи с наследованием синтезируемым сплавом типа и уровня легирования кремниевой подложки, является эффективным методом контроля электрофизических свойств получаемых сплавов [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Массивы КН формировались использованием двухстадийной методики МСХТ на монокристаллических кремниевых пластинах марки КДБ-12 (100). Первая стадия обработки (осаждение островков серебра) включала воздействие на поверхность образца раствора, содержащего 0,03 М $AgNO_3$, 2,64 М HF и 1,28 М C_2H_5OH в течение

60 с. На второй стадии (травление) образец обрабатывался в водном растворе, содержащем 4,365 М HF и 0,279 М H₂O₂, в течение 8 мин для получения слоя КН толщиной около 2 мкм.

В готовые слои КН выполнялось электрохимическое осаждение индия из водного раствора, содержащего 20 г/л соли индия. Далее в слой с осажденным индием проводилось осаждение германия из водного раствора, содержащего 0,05 М GeO₂, 0,5 М K₂SO₄ и 0,1 М C₄H₅O₄ (рН, отрегулирован до 6,5 с помощью NH₄OH), в течение 30 мин при 2 мА/см² и температуре раствора 85 °С. Рост германия осуществлялся в предварительно осажденных частицах индия по электрохимическому механизму жидкость-жидкость-твердое тело (ес-LLS).

Морфология и элементный состав образцов изучались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi-S4800. Для анализа состава поверхности и установления количественного соотношения кремния и германия в сплавах Si_{1-x}Ge_x применялся 3D сканирующий лазерный конфокальный Рамановский микроскоп Confotec NR500, оснащенный 25 мВт синим лазером Cobolt Blues с длиной волны 473 нм. Быстрый термический отжиг (БТО) образцов для формирования сплава кремний-германий выполнялся при 950 °С в течение 30 с в потоке аргона (800 sccm) с помощью установки Annealsys As-One 100. Рентгенофазовый анализ проведен с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 с использованием CuK α -излучения (длина волны $\lambda = 0,15406$ нм) при комнатной температуре, с временем экспозиции 4 с и шагом 0,02°. Исследование электропроводности и коэффициента Зеебека полученных пленок сплава SiGe проводилось с помощью системы Cryotel в диапазоне температур 300–900 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с предложенной методикой подготовлены образцы сплава кремний-германий на базе массивов КН, сформированных при различном времени осаждения серебра. Электронные изображения одного из образцов на различных этапах его обработки приведены на рисунке 1.

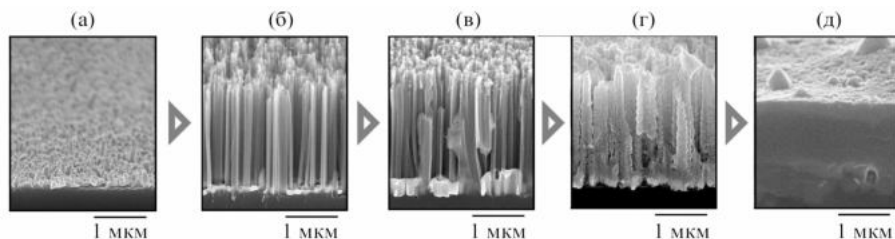


Рис. 1. Электронные изображения бокового склоа образцов, приготовленных МСХТ с временем осаждения серебра 30 с:

a – исходная серебряная маска, *б* – КН, полученные в результате МСХТ;
в – КН, заполненные индием; *г* – КН, заполненные индием и германием;
д – образцы сплава после БТО

Для определения фазового состава образцов проведен рентгенофазовый анализ. Полученные спектры представлены на рисунке 2 в диапазоне 2θ от 20° до 64°, поскольку единственным максимумом, наблюдаемым за пределами этого диапазона, является пик монокристаллического кремния (400) при $2\theta = 70^\circ$. Максимум при

$2\theta = 33,0^\circ$ присутствует на всех образцах на основе КН и может быть отнесен либо к слою КН, либо к подложке с ориентацией (100). После осаждения германия характерные для него пики, наблюдаются при $27,2^\circ$ (Ge (111)), $45,3^\circ$ (Ge (200)) и $53,7^\circ$ (Ge (131)). После отжига в спектре появляются пики, связанные с дополнительными кристаллическими конфигурациями германия, включая Ge (111), (102), (131) и (112) (34°). Кроме того, появляются пики, характерные для $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, а именно SiGe (100) ($27,3^\circ$), SiGe (111) ($27,8^\circ$), SiGe (112) ($38,6^\circ$), SiGe (004) ($39,3^\circ$), SiGe (200) или (220) ($46,2^\circ$) и SiGe (131) (55°) [4].

Спектры комбинационного рассеяния образцов, также приведенные на рисунке 2, демонстрируют наличие трех характерных максимумов. Полоса при волновом числе 521 см^{-1} соответствует трехкратно вырожденной оптической колебательной моде монокристаллического кремния Si (LO) в центре зоны Бриллюэна. Вторая полоса, расположенная на 300 см^{-1} , появляется после осаждения германия и соответствует аналогичной колебательной моде кристаллического германия Ge (LO). После термообработки в спектре появляется третья полоса, соответствующая сплаву $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Кроме того, остальные полосы становятся более асимметричными, что указывает на возможное проявление размерных эффектов, дефектов, поверхностных состояний или нестехиометрического состава. Примечательно, что термическая обработка также приводит к значительному смещению полосы, связанной с кремнием (489 см^{-1}). Подобные сдвиги Рамановских пиков могут происходить по разным причинам, начиная от изменения уровня легирования и заканчивая механическим напряжением, и обычно указывают на изменение кристалличности или плотности дефектов в рассматриваемом материале. В нашем случае можно ожидать, что сдвиг вызван механической деформацией из-за несоответствия решеток кремния и германия [5]

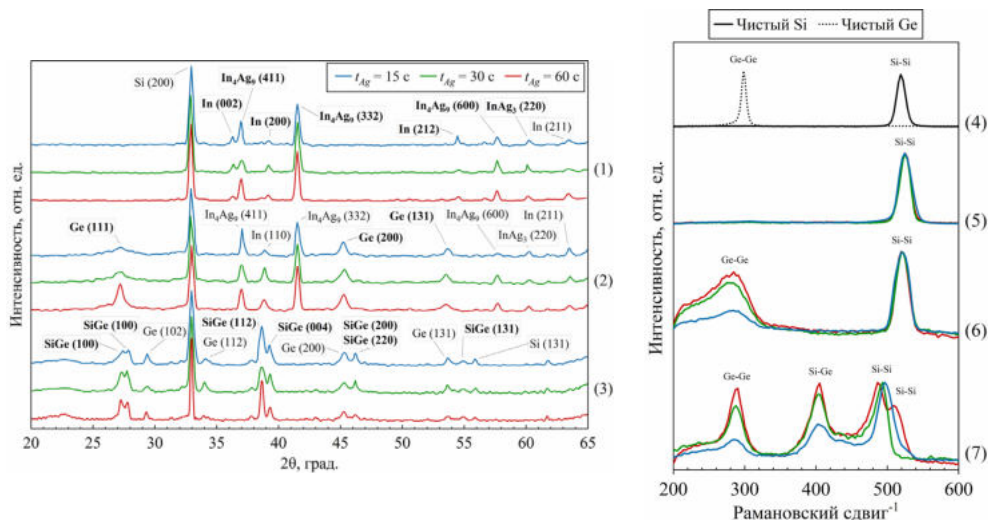


Рис. 2. Рентгеновские спектры образцов, полученных при различном времени осаждения серебра t_{Ag} : 1 – исходные КН с индиевым осадком; 2 – КН, заполненные германием; 3 – образцы сплава кремний-германий после термообработки.

Спектры комбинационного рассеяния образцов: 4 – монокристаллические подложки Si (100) и Ge (100) для сравнения; 5 – исходные КН с индиевым осадком; 6 – КН, заполненные германием; 7 – те же образцы, подвергнутые БТО

Состав сплава оценивался по соотношению интенсивности полос. Следует отметить, что Рамановское рассеяние от $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ вносит вклад во все три пика, и их интенсивности не соответствуют непосредственно долям кремния и германия, а используются для их косвенных расчетов. Предполагая случайное распределение атомов кремния и германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, можно считать, что вероятность образования связей Ge-Ge, Si-Ge и Si-Si близка к x^2 , $2x(1-x)$ и $(1-x)^2$, соответственно. Интенсивность полосы I (отн. ед.) пропорциональна числу соответствующих химических связей. Соотношения интенсивностей полос, связанных с этими связями, можно записать следующим образом [5]:

$$I_{\text{Ge-Ge}} / I_{\text{Si-Ge}} = Bx / 2(1-x), \quad (1)$$

$$I_{\text{Si-Si}} / I_{\text{Si-Ge}} = A(1-x) / 2x. \quad (2)$$

Коэффициенты A и B введены для учета резонансных эффектов, приводящих к зависимости интенсивности полос от длины волны возбуждения. По соотношению интенсивностей полос можно оценить концентрацию германия в сплаве независимо от механических напряжений. Предполагается, что в полученном материале присутствует избыток германия, и соответствующая связь Ge-Ge в Рамановском спектре включает в себя сигнал как чистого германия, так и сплава. В то же время полосы Si-Ge и Si-Si могут соответствовать только сплаву.

Используя коэффициенты A и B из литературных данных [5] и выражение (3), получены значения x для долей германия в готовых сплавах $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, указывающие на составы $\text{Si}_{0.68}\text{Ge}_{0.32}$, $\text{Si}_{0.44}\text{Ge}_{0.56}$ и $\text{Si}_{0.29}\text{Ge}_{0.71}$ для сплавов, полученных при временах осаждения серебра 15, 30 и 60 с, соответственно.

Полученные данные позволили составить феноменологическую модель роста германия, учитывающую наблюдаемые закономерности. Рост германиевых кристаллитов осуществляется как на индиевых частицах, преимущественно расположенных в донной части пор, так и на вершинах КН, хотя и в заметно меньших количествах. При этом точек зарождения на боковых стенках нитей не наблюдается, что, вероятно, связано с бездефектной поверхностью, а также применением слаболегированных подложек. Стоит ожидать, что рост германия на частицах индия подчиняется стандартной кинетике процесса электрохимического роста по механизму жидкость-жидкость-твердое тело (ес-LLS), с поправкой на возникающие в порах диффузионные ограничения, способные приводить к замедленному росту кристаллитов в нижней части каналов пор.

В методе ес-LLS жидкий металл выступает в качестве катода (источника электронов), на котором окисленный прекурсор (Ge) электрохимически восстанавливается до нульвалентного состояния и среды для зарождения и роста полупроводниковых кристаллов материала-прекурсора (Ge) [6]. Прикладываемый потенциал восстанавливает ионный прекурсор до нульвалентного металла, который впоследствии адсорбируется на поверхность жидкого металла и растворяется в нем. Накопление материала приводит к перенасыщению, предоставляющему движущую силу для зарождения и роста кристалла материала-прекурсора на поверхности подложки. Скорость процесса зависит от скорости массопереноса GeO_2 к границе раздела жидкий металл/электролит и не ограничена скоростью восстановления GeO_2 и зарождения/кристаллизации Ge [6].

Анализ СЭМ изображений показал, что термообработка приводит к формированию слоя сплава, толщина которого меньше толщины исходного слоя КН (0,6–0,9 мкм против 3 мкм),

что связано с присутствием в исходном слое не заполненных германием пустот. Примечательно, что EDX-сигналы металлов практически отсутствуют после отжига, что может указывать на их перераспределение по всему слою. Согласно данным EDX, концентрация германия снижается у поверхности, а также начинает уменьшаться в нижней части слоя, что может быть вызвано постепенным ростом сигнала от нижележащего объемного кремния. Это также указывает на некоторые поперечные отклонения в составе сплава, вызванные неравномерным заполнением пор.

В случае КН зарождение германия на боковых стенках нитей подавляется отсутствием как дефектов (поскольку поверхность нитей равномерная), так и легирующих атомов (поскольку используются слабо легированные подложки), что приводит к уменьшению количества зародышей. В результате зарождение германия происходит в основном на поверхности или в объеме частиц индия, присутствующих в самых нижних частях пор, в соответствии с механизмом ес-LLS. В процессе ес-LLS частицы индия одновременно выступают в роли микроскопических катодов (источников электронов), на которых окисленный прекурсор (GeO_2) электрохимически восстанавливается до нульвалентного состояния, и в роли точек зарождения. В результате рост германиевых кристаллов происходит под каждой металлической частицей, выталкивая последнюю вверх по ходу процесса и формируя германиевую проволоку непосредственно под ней. Будучи ограниченной боковыми стенками пор, германиевая нить заполняет канал поры снизу-вверх. Поскольку этот механизм роста сильно направлен и не зависит от диффузионных ограничений, ожидается присутствие незаполненных пустот, уменьшающих толщину слоя сплава после отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности формирования сплавов при термической обработке кремний-германиевых композитов, получаемых осаждением германия в массивы КН на основе МСХТ. Показано, что предложенный метод позволяет изготавливать слои сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, толщина которых зависит от толщины исходного пористого слоя, а состав — от его пористости. Изменение пористости исходных матриц путем изменения времени осаждения серебряной маски позволяет контролировать доли кремния и германия в получаемом сплаве, о чем свидетельствует изменение x в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ от 0,32 до 0,71 при изменении времени осаждения серебра от 15 до 60 с.

Для объяснения полученных данных предложена феноменологическая модель роста германиевых кристаллитов в каналах наноструктурированного кремния, получаемого МСХТ, учитывающая как процесс роста кристаллов по электрохимическому механизму «жидкость-жидкость-твердое тело», так и зарождение и рост германия непосредственно на поверхности стенок пор, обусловленные развитым характером последних и значительным числом потенциальных центров зарождения.

Исследования, представленные в настоящем докладе, выполнены в рамках НИР «Формирование сплавов кремний-германий термообработкой композитов наноструктурированного кремния и германия для термоэлектрических преобразователей», выполняемой по гранту Белорусского научного фонда фундаментальных исследований (договор № Т23М-040)

Автор выражает благодарность Е.Б. Чубенко, Г.С. Римскому и Д.В. Жигулину за помощь в проведении измерений Рамановской спектроскопии, XRD и растровой электронной микроскопии.

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