

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК СПЛАВА КРЕМНИЙ/ГЕРМАНИЙ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Е. Б. Чубенко^{1*}, Н. Л. Гревцов¹, В. П. Бондаренко¹, И. М. Гаврилин²,
А. В. Павликов², А. А. Дронов², Л. С. Волкова³, С. А. Гаврилов²

УДК 535.375.5;539.216.2

<https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-5-614-620>

¹ Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь; e-mail: eugene.chubenko@gmail.com

² Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, Зеленоград, Россия

³ Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской АН, Москва, Россия

(Поступила 8 июля 2022)

Исследованы закономерности изменения состава тонких пленок сплава кремний/германий, сформированного на подложке монокристаллического кремния методом электрохимического осаждения германия в матрицу пористого кремния с последующим быстрым термическим отжигом (БТО) при температуре 750–950 °С. Анализ образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света показал, что увеличение температуры БТО приводит к уменьшению концентрации германия в формируемом слое. Уменьшение продолжительности БТО при заданной температуре позволяет получить пленки с большей концентрацией германия и контролировать состав формируемых тонких пленок сплава кремний/германий путем изменения температуры и продолжительности БТО. Полученные результаты по управлению составом пленок сплава кремний-германий могут быть использованы при создании устройств функциональной электроники, термоэлектрических преобразователей энергии и оптоэлектронных приборов.

Ключевые слова: пористый кремний, германий, кремний-германий, электрохимическое осаждение, спектроскопия комбинационного рассеяния света.

The regularities of composition changes of silicon/germanium alloy thin films formed on a monocrystalline silicon substrate by electrochemical deposition of germanium into a porous silicon matrix with subsequent rapid thermal annealing (RTA) at a temperature of 750–950°C are studied. An analysis of the samples by Raman spectroscopy showed that an increase of RTA temperature leads to a decrease in the germanium concentration in the formed film. A decrease of the RTA duration at a given temperature makes it possible to obtain films with a higher concentration of germanium and to control the composition of thin silicon/germanium alloy films formed by changing the temperature and duration of RTA. The obtained results on controlling the composition of silicon/germanium alloy films can be used to create functional electronic devices, thermoelectric power converters, and optoelectronic devices.

Keywords: porous silicon, germanium, silicon/germanium, electrochemical deposition, Raman spectroscopy.

Введение. Элементарные полупроводники кремний и германий входят в одну группу периодической таблицы элементов, образуют кристаллические структуры с решеткой типа алмаза и поэтому могут быть смешаны друг с другом в любой пропорции, формируя сплав $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, где x — мольная

RAMAN SPECTRA OF SILICON/GERMANIUM ALLOY THIN FILMS BASED ON POROUS SILICON

E. B. Chubenko^{1*}, N. L. Grevtsov¹, V. P. Bondarenko¹, I. M. Gavrilin², A. V. Pavlikov²,
A. A. Dronov², L. S. Volkova³, S. A. Gavrilov² (¹ Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Belarus; e-mail: eugene.chubenko@gmail.com; ² National Research University of Electronic Technology – MIET, Moscow, Zelenograd, Russia; ³ Institute of Nanotechnology of Microelectronics of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia)

доля германия [1]. Свойства этого сплава, такие как ширина запрещенной зоны и постоянная кристаллической решетки, в зависимости от величины x достаточно точно могут быть предсказаны в соответствии с правилом Вегарда [2—4]. Благодаря более высокой подвижности носителей заряда и лучшим транспортным свойствам, чем у чистого кремния [4, 5], SiGe находит применение в быстродействующих микроэлектронных приборах и интегральных схемах СВЧ-диапазона [5, 6]. Помимо этого, он считается перспективным материалом для фотовольтаических приборов и фотоприемников, а также термоэлектрических преобразователей энергии, работающих на эффекте Зеебека [4, 6, 7]. SiGe обладает рядом преимуществ, повышающих эффективность термоэлектрических преобразователей. Он имеет более широкий температурный диапазон работы от 400 до 1000 °С, в отличие от многих оксидных полупроводников может быть легирован донорной и акцепторной примесью для получения электронной и дырочной проводимости, а также обладает низкой теплопроводностью [4]. Снижение теплопроводности и удельного сопротивления при легировании SiGe одновременно с увеличением рабочей температуры дает возможность достичь высокой эффективности термоэлектрических преобразователей на его основе. Поэтому сплав состава $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ рассматривается в качестве перспективного материала для сбора энергии из окружающей среды (energy harvesting) в различных сферах от промышленных установок до космических аппаратов [5].

Для получения SiGe применяются известные вакуумные методы осаждения: молекулярно-лучевая эпитаксия, химическое осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление [1, 5]. Однако для получения SiGe помимо вакуумных методов могут быть использованы и низкотемпературные подходы, например жидкостное электрохимическое осаждение германия по механизму жидкость-жидкость-твердое тело (ec-LLS, electrochemical Liquid-Liquid-Solid) с последующим термическим отжигом [8]. Метод ec-LLS предполагает предварительное осаждение на подложку частиц легкоплавких металлов: индия, галлия или олова [9—12]. Далее восстановление германия происходит на поверхности частиц металла, служащих одновременно и центрами зарождения, и источниками электронов. Прямое электрохимическое осаждение германия проводится из щелочных водных растворов оксида германия GeO_2 [13—15] или безводных растворов солей германия в органических растворителях или ионных жидкостях [16, 17]. Электрохимическое осаждение германия считалось малополезным [16], пока не возник интерес к получению наноструктур и сплавов из этого материала для оптоэлектроники, фотовольтаики и устройств преобразования энергии [8, 17, 18]. Поликристаллический характер получаемых электрохимическим методом пленок германия не препятствует их применению в этих областях, но преимущество низкотемпературного синтеза в скорости осаждения и простоте используемого оборудования нивелирует указанный недостаток.

В данной работе показана возможность получения сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ методом прямого электрохимического осаждения германия в матрицу пористого кремния с последующим быстрым термическим отжигом (БТО). Путем заполнения пор пористого кремния возможно получение слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ толщиной до нескольких микрометров, составом которого можно управлять, изменяя отношение объема пор и кремниевых кристаллитов в слое пористого кремния, т. е. его пористость. Для создания эффективных термоэлектрических преобразователей или оптоэлектронных устройств на основе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ необходимо контролировать состав формируемых пленок. В настоящей работе показана возможность использования метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) для решения этой задачи.

Методика эксперимента. Для формирования пористого кремния методом электрохимического анодирования использованы пластины монокристаллического кремния электронного типа проводимости с удельным сопротивлением 0.01 Ом · см. Анодная обработка проходила в гальваностатическом режиме в водно-спиртовом электролите с объемным соотношением компонентов $\text{HF}(45\%):\text{H}_2\text{O}:\text{изопропанол-2} = 1:3:1$. Для получения слоя пористого кремния толщиной 1.5 мкм процесс осуществлялся при плотности тока 70 мА/см² в течение 30 с. В качестве источника тока использовался потенциогальваностат Metrohm Autolab PGStat 302N. Далее с поверхности полученного слоя пористого кремния удалялся низкопористый поверхностный слой [19] путем химического замещения атомов кремния медью с последующим ее удалением в азотной кислоте [8]. Процесс электрохимического осаждения германия в матрицу пористого кремния осуществлялся в растворе, содержащем 0.05 М GeO_2 , 0.5 М сульфата калия (K_2SO_4) и 0.1 М янтарной кислоты с показателем кислотности pH 6.5.

Для термического отжига образцов с целью синтеза сплава SiGe использовался метод БТО в установке RTP System AS-One 100. Отжиг проводился в потоке аргона (скорость потока 800 см³/мин) при температуре 750—950 °С в течение 30—300 с. Скорость нагрева 10 °С/с.

Морфология и элементный состав полученных образцов исследованы с помощью метода растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX) в двухлучевом сканирующем электронном микроскопе FEI Helios G4 CX. Для исследования образцов методом КР-спектроскопии использован микроAMANовский спектрометр Horiba LabRAM HR-800, оснащенный в качестве источника возбуждения гелий-неоновым (He-Ne) лазером с рабочей длиной волны 633 нм.

Результаты и их обсуждение. Исходный слой пористого кремния, полученный в результате анодной обработки и удаления поверхностного слоя, имеет толщину 1.2 мкм (рис. 1). Сформированные поры со средним диаметром 50—70 нм образованы вертикальными стенками кремниевых кристаллитов с небольшой шероховатостью. После электрохимического осаждения германия каналы пор заполняются частицами полупроводника. На поверхности образуется квазисплошной пористый слой германия, состоящий из частиц размером 30—40 нм.

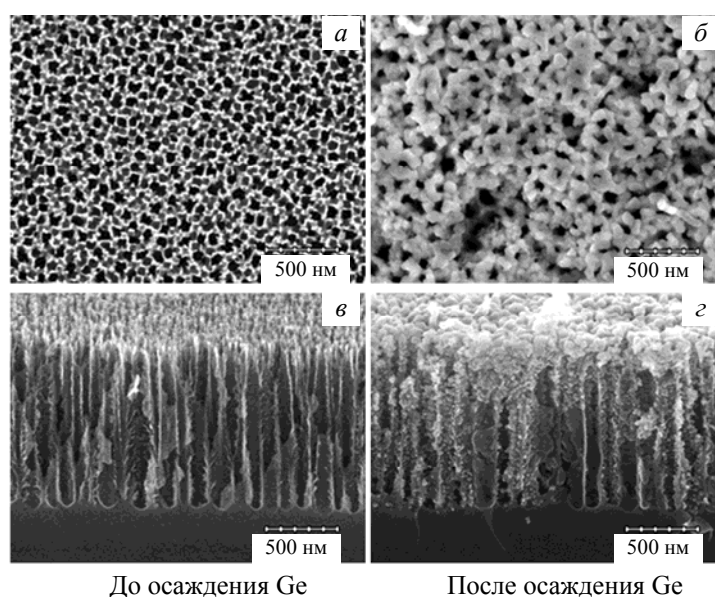


Рис. 1. Микрофотографии поверхности (а, б) и поперечного скола матрицы (в, з) пористого кремния до (а, в) и после электрохимического осаждения германия (б, з)

После БТО при различной температуре от 750 до 950 °С морфология слоя пористого кремния с осажженным германием существенно изменяется (рис. 2). Образец, обработанный при 750 °С, в наименьшей степени подвергается изменениям. На поперечном сколе видна сохранившаяся структура пор пористого кремния и оплавленные частицы, предположительно, германия. По мере увеличения температуры БТО кристаллиты кремниевого скелета пористого кремния сплавляются с германием, структура пористого кремния становится менее различимой и при достижении температуры 950 °С, превышающей температуру плавления германия 938.2 °С, на поверхности подложки образуется сплошная пленка сплавленного материала толщиной 500—700 нм. В этой пленке уже отсутствуют признаки структуры скелета пористого кремния. Она монолитная в объеме с некоторым количеством частиц размером ~30—50 нм на поверхности.

Уменьшение продолжительности БТО в 10 раз до 30 с также позволяет сформировать сплавленный слой на поверхности подложки толщиной 700—1000 нм, но при этом в сплавленном материале сохраняются следы структуры пористого кремния.

Методом EDX определено, что полученные пленки состоят из кремния и германия с включением кислорода и углерода. Доля германия в пленке с увеличением температуры синтеза от 750 °С возрастает от 0.36 до 0.71 при 950 °С. Присутствие небольшой концентрации кислорода в слое связано с окислением неактивных областей пористого кремния в процессе электрохимического осаждения германия в нагретом водном растворе электролита [20]. Органические вещества, остающиеся в матрице пористого кремния после электрохимической обработки, могут быть источником углерода в формируемом слое сплава, концентрация которого достаточно велика и достигает 14—15 ат.%.

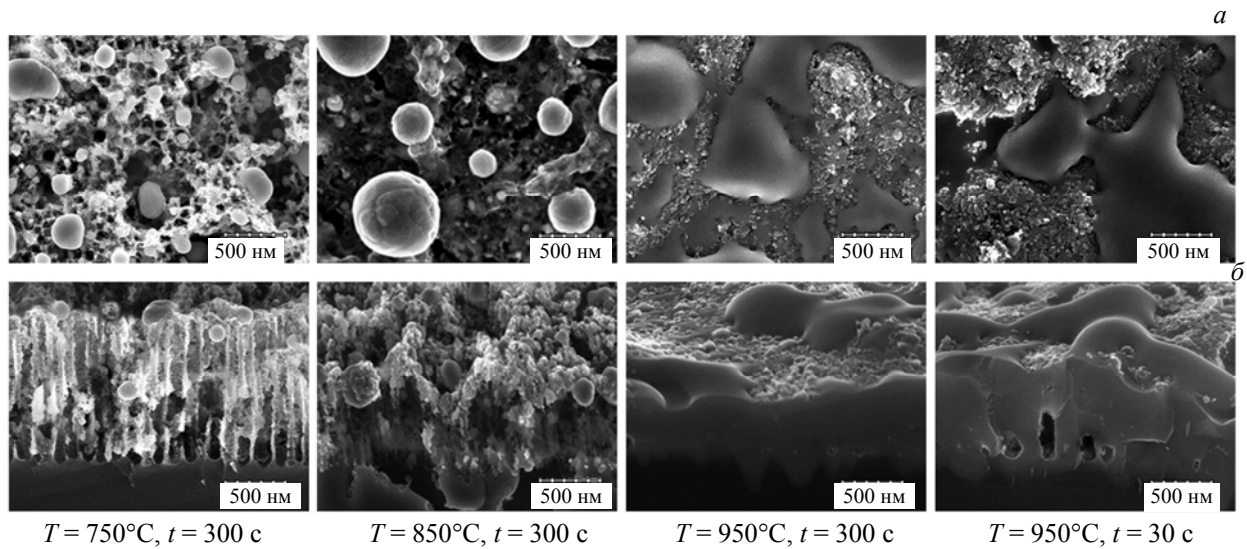


Рис. 2. Микрофотографии поверхности (а) и поперечного скола образцов матрицы пористого кремния (б) с осажденным слоем германия после 300 с БТО при температуре 750—950 °С и после 30 с БТО при температуре 950 °С

КР-спектры образцов по мере увеличения температуры БТО также существенно изменяются. Образец, отожженный при температуре 750 °С, демонстрирует две линии КР (рис. 3). Первая, максимум которой расположен около 521 см^{-1} , соответствует трижды вырожденной в центре зоны Бриллюэна оптической колебательной моде монокристаллического кремния Si(LO) [21, 22]. Вторая, при $\sim 300 \text{ см}^{-1}$ относится к аналогичной колебательной моде кристаллического германия Ge(LO) [22].

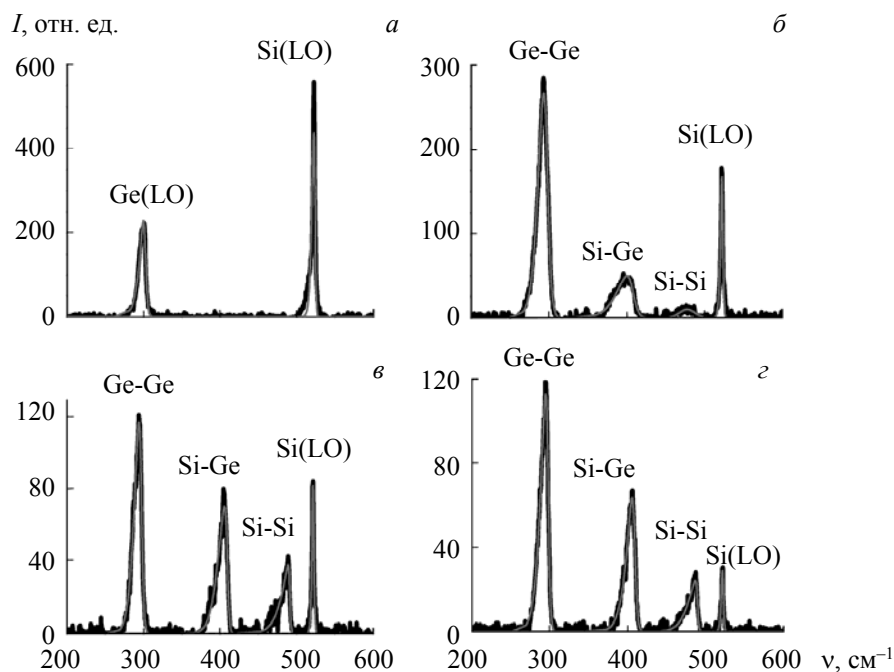


Рис. 3. Нормированные КР-спектры образцов после БТО: а — $T = 750 \text{ °С}$, продолжительность процесса $t = 300 \text{ с}$, б — $T = 850 \text{ °С}$ и $t = 300 \text{ с}$, в — $T = 950 \text{ °С}$ и $t = 300 \text{ с}$, г — $T = 950 \text{ °С}$ и $t = 30 \text{ с}$

При увеличении температуры синтеза до 850 °С в спектре появляются дополнительные линии, которые соответствуют колебаниям связей Ge-Ge, Si-Ge и Si-Si в кристаллическом сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [23—26]. Линии имеют несимметричный вид, что указывает на проявление низкоразмерных эффектов, поверхностных состояний, дефектов или нестехиометрического состава материала [27, 28]. Образование сплава сопровождается изменением длины и энергии колебаний связей между атомами кремния и германия, поэтому наблюдается смещение положения их максимумов от фундаментальных значений. Положения отдельных линий, полученные путем аппроксимации нормированных КР-спектров образцов несимметричными сигмоидальными функциями, приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Параметры КР-спектров образцов сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученных при различных температуре и длительности БТО

Температура БТО, °С	Длительность БТО, с	ν , $\text{cm}^{-1}/I_{\text{норм.}}$, отн. ед.		
		Ge-Ge	Si-Ge	Si-Si
850	300	292.7/1	404.3/0.19	488.9/0.04
950	300	293.8/1	404.3/0.60	488.9/0.32
950	30	294.4/1	406.1/0.56	487.1/0.21

При дальнейшем увеличении температуры отжига до 950 °С относительная интенсивность КР-линий SiGe увеличивается. При этом линия с максимумом 521 cm^{-1} , соответствующая колебаниям кристаллической решетки монокристаллического кремния, теряет интенсивность. Уменьшение продолжительности БТО приводит к снижению относительной интенсивности линии, соответствующей колебаниям связей Si-Ge в КР-спектре.

Полученные данные свидетельствуют о том, что термический отжиг при температуре 750 °С не приводит к формированию сплава SiGe. Перестройка структуры поверхности осажденной пленки германия (рис. 2) связана с низкой смачиваемостью поверхности кремния германием и механическими напряжениями, связанными с рассогласованием кристаллических решеток материалов [23]. Дальнейший рост температуры до 850 °С, несмотря на отсутствие в системе кремний-германий эвтектических сплавов SiGe с температурой плавления ниже, чем у германия, по данным КР-спектроскопии приводит к образованию пленки SiGe на поверхности подложки. При случайном распределении атомов кремния и германия в сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 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 [24, 29]. Интенсивность линий I (отн. ед.) в КР-спектре пропорциональна количеству соответствующих химических связей. В этом случае соотношение интенсивностей линий в КР-спектре, относящихся к этим связям [25, 29]:

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

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

Коэффициенты пропорциональности A и B необходимы для компенсации резонансных эффектов, приводящих к зависимости интенсивности линий в КР-спектре от длины волны возбуждения. Метод определения концентрации германия по соотношению интенсивности линий в КР-спектре не зависит от напряжений в пленке сплава. Предположено, что германий находится в полученном материале в избытке и соответствующая связям Ge-Ge линия в КР-спектре включает в себя сигнал как кристаллитов чистого германия, так и сплава. В то же время линии Si-Ge и Si-Si могут относиться только к сплаву. Поэтому с использованием экспериментальных коэффициентов A и B из [29] и выражения (2) получены следующие доли германия x в сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$: при длительности процесса 300 с и температуре БТО 850 °С 0.82, при 950 °С 0.63. Снижение длительности процесса БТО до 30 с приводит к увеличению доли германия до 0.71. Рассчитанные концентрации германия в образцах, синтезированных при 950 °С, близки к результатам анализа EDX. Результаты анализа EDX образцов, полученных при меньшей температуре синтеза, указывают на существенно меньшую концентрацию германия по отношению к кремнию (0.35—0.36). Это связано с особенностью метода EDX, который учитывает все атомы материалов, находящихся в сканируемой области образца в составе как элементарных полупроводниковых кремния и германия, а также сплава SiGe. С использованием КР-спектроскопии можно получить более точные данные о составе и структуре материала, регистрируя энергию колебаний связей между атомами именно в сплаве SiGe.

Таким образом, результаты исследования пленок сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ методом КР-спектроскопии показали, что увеличение температуры БТО при неизменной продолжительности процесса приводит к распределению германия по большему объему пористого слоя, что сопровождается падением его концентрации в формирующемся сплаве. Уменьшение продолжительности отжига приводит к образованию пленки сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с большей концентрацией германия.

Заключение. Исследование методом КР-спектроскопии тонких пленок сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученного на подложках монокристаллического кремния методом электрохимического осаждения германия в матрицу пористого кремния с последующим быстрым термическим отжигом, показало возможность управления составом и морфологией слоя формируемого сплава с помощью изменения не только температуры процесса, но и его продолжительности. Установлено, что формирование сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ происходит при температуре быстрого термического отжига выше 850°C . Доля германия в сплаве $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ уменьшается при увеличении температуры быстрого термического отжига с 0.82 при 850°C до 0.63 при достижении 950°C . Это указывает на то, что германий легко распределяется по объему матрицы пористого кремния, содержащего большое количество дефектов и поверхностных состояний. Уменьшение продолжительности быстрого термического отжига с 300 до 30 с приводит к формированию слоя $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ с большей концентрацией германия. Полученные результаты по возможности управления составом формируемого электрохимическим методом с последующим быстрым термическим отжигом сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ могут быть использованы при создании различных устройств функциональной электроники на основе SiGe , например термоэлектрических преобразователей энергии или оптоэлектронных устройств.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00720).

- [1] **Y. Shiraki, N. Usami.** Silicon–Germanium (SiGe) Nanostructures: Production, Properties and Applications in Electronics, Cambridge, Woodhead Publishing (2011) 3—25
- [2] **L. Vegard.** *Z. Physik*, **5** (1920) 17—26
- [3] **J. P. Dismukes, L. Ekstrom, R. J. Pfaff.** *J. Phys. Chem.*, **68** (1964) 3021—3027
- [4] **N. M. Ravindra, B. Jariwala, A. Bañobre, A. Maske.** Thermoelectrics: Fundamentals, Materials Selection, Properties, and Performance, Cham, Springer (2019) 49—67
- [5] **V. I. Talanin.** New Research on Silicon — Structure, Properties, Technology, London, IntechOpen (2017) 84—101
- [6] **D. Benedikovic, L. Viroth, G. Aubin, J.-M. Hartmann, F. Amar, X. Le Roux, C. Alonso-Ramos, E. Cassan, D. Marris-Morini, J.-M. Fédéli, F. Boeuf, B. Szelag, L. Vivien.** *Nanophotonics*, **10** (2021) 1059—1079
- [7] **X. Zhang, L.-D. Zhao.** *J. Materiomics*, **1** (2015) 92—105
- [8] **I. M. Gavrillin, N. L. Grevtsov, A. V. Pavlikov, A. A. Dronov, E. B. Chubenko, V. P. Bondarenko, S. A. Gavrillov.** *Mater. Lett.*, **313** (2022) 131802
- [9] **E. Fahrenkrug, J. Biehl, S. Maldonado.** *Chem. Mater.*, **27** (2015) 3389—3396
- [10] **I. M. Gavrillin, D. G. Gromov, A. A. Dronov, S. V. Dubkov, R. L. Volkov, A. Yu. Trifonov, N. I. Borgardt, S. A. Gavrillov.** *Semicond.*, **51** (2017) 1067—1071
- [11] **S. Acharya, L. Ma, S. Maldonado.** *ACS Appl. Nano Mater.*, **1** (2018) 5553—5561
- [12] **Q. Cheek, E. Fahrenkrug, S. Hlynchuk, D. H. Alsem, N. J. Salmon, S. Maldonado.** *ACS Nano*, **14** (2020) 2869—2879
- [13] **R. Schwarz, F. Heinrich, E. Hollstein.** *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **229** (1936) 146
- [14] **C. G. Fink, V. M. Dokras.** *J. Electrochem. Soc.*, **95** (1949) 80—97
- [15] **N. Brinda-Konopik, G. Schade.** *Electrochim. Acta*, **25** (1980) 697—701
- [16] **R. K. Pandey, S. N. Sahu, S. Chandra.** Handbook of Semiconductor Deposition, New York, Marcel Dekker Inc. (1996) 201—203
- [17] **N. Chandrasekharan, S. C. Sevov.** *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) C140—C145
- [18] **L. K. van Vugt, A. F. van Driel, R. W. Tjerkstra, L. Bechger, W. L. Vos, D. Vanmaekelbergh, J. J. Kelly.** *Chem. Commun.*, **2002** (2002) 2054—2055
- [19] **E. B. Chubenko, S. V. Redko, A. I. Sherstnyov, V. A. Petrovich, D. A. Kotov, V. P. Bondarenko.** *Semicond.*, **50** (2016) 372—376
- [20] **K.-H. Li, C. Tsai, S. Shih, T. Hsu, D. L. Kwong, J. C. Campbell.** *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 3816—3817

-
- [21] **I. P. Herman.** Optical Diagnostics for Thin Film Processing, San Diego, Academic Press (1996) 559—590
- [22] **J. H. Parker, D. W. Feldman, M. Ashkin.** Phys. Rev., **155** (1967) 712—714
- [23] **A. Shklyev, V. A. Volodin, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat.** J. Appl. Phys., **123** (2018) 015304
- [24] **M. I. Alonso, K. Winer.** Phys. Rev. B, **39** (1989) 10056—10062
- [25] **P. M. Mooney, F. H. Dacol, J. C. Tsang, J. O. Chu.** Appl. Phys. Lett., **62** (1993) 2069—2071
- [26] **F. Pezzoli, E. Bonera, E. Grilli, M. Guzzi, S. Sanguinetti, D. Chrastina, G. Isella, H. von Känel, E. Wintersberger, J. Stangl, G. Bauer.** Mater. Sci. Semicond. Proc., **11** (2008) 279—284
- [27] **V. I. Korepanov, D. M. Sedlovets.** Analyst., **143** (2018) 2674—2679
- [28] **Y. Gao, P. Yin.** Sci. Rep., **7** (2017) 43602
- [29] **S. A. Mala, L. Tsybeskov, D. J. Lockwood, X. Wu, J.-M. Baribeau.** J. Appl. Phys., **116** (2014) 014305