



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-2-20-27>

УДК 544.653

СИНТЕЗ ПЛЕНОЧНЫХ СПЛАВОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ НА ОСНОВЕ ХИМИЧЕСКИ ФОРМИРУЕМЫХ СЛОЕВ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Н. Л. ГРЕВЦОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(Минск, Республика Беларусь)*

Аннотация. Исследован процесс формирования пленок сплавов кремний-германий путем электрохимического заполнения пористой кремниевой матрицы германием с последующим быстрым термическим отжигом при температуре 950 °С в потоке аргона. Слои пористого кремния низкой пористости получены металл-стимулированным химическим травлением слаболегированных кремниевых пластин. Показано, что сформированная в данном температурном режиме пленка сплава всегда расположена на остаточном пористом подслое. При этом различие в толщине исходного слоя пористого кремния определяет не только толщину данного подслоя, но и толщину самой пленки сплава, а также ее состав. Такое поведение объясняется различиями в распределении градиента температуры: в случае более толстых пористых слоев отвод тепла от приповерхностной области слоя осложняется в связи с низкой теплопроводностью пористого кремния, и она подвергается нагреву в большей мере, приводя к росту более толстого слоя сплава с повышенным содержанием кремния. Предполагается, что наличие пористого подслоя способно обеспечить тепло- и электроизоляцию сформированной пленки сплава, что исключит необходимость ее переноса на диэлектрическую подложку для последующего использования в составе термоэлектрических преобразователей и иных устройств.

Ключевые слова: полупроводники, тонкие пленки, пористый кремний, сплав кремний-германий, химическое травление, металл-стимулированное травление, электрохимическое осаждение, легкоплавкие металлы, термоэлектрические материалы, Рамановская спектроскопия.

Конфликт интересов. Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Благодарность. Автор выражает благодарность И. М. Гаврилину и В. П. Бондаренко за помощь в обсуждении материала, а также Д. В. Жигулину за проведение РЭМ- и EDX-анализа экспериментальных образцов.

Для цитирования. Гревцов, Н. Л. Синтез пленочных сплавов кремний-германий на основе химически формируемых слоев пористого кремния / Н. Л. Гревцов // Доклады БГУИР. 2025. Т. 23, № 2. С. 20–27. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-2-20-27>.

SYNTHESIS OF SILICON-GERMANIUM FILM ALLOYS BASED ON CHEMICALLY FORMED POROUS SILICON LAYERS

N. L. GREVTSOV

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. Formation of silicon-germanium alloy films by electrochemically filling a porous silicon matrix with germanium and subjecting it to rapid thermal processing at 950 °C in argon flow is investigated. Low-porosity porous silicon layers are obtained using metal-assisted chemical etching of lightly-doped silicon wafers. It is shown that the alloy film formed in the employed temperature regime is always located on a residual porous underlayer. The difference in the thickness of the initial porous silicon layer determines not only the thickness of this underlayer, but also that of the alloy film itself, as well as its elemental composition. This behavior is attributed to the difference in the distribution of the temperature gradient, as heat transfer from the subsurface region is great-

ly complicated due to reduced thermal conductivity of thicker porous layers, causing it to be subjected to higher temperatures and leading to the growth of a thicker alloy layer with increased silicon contents. Assumingly, the presence of a porous underlayer can thermally and electrically insulate the alloy film from the monocrystalline wafer, eliminating the need to transfer the film to a dielectric substrate for subsequent use in thermoelectric converters and other electronic devices.

Keywords: semiconductors, thin films, porous silicon, silicon-germanium alloy, chemical etching, metal-assisted etching, electrochemical deposition, fusible metals, thermoelectric materials, Raman spectroscopy.

Conflict of interests. The author declares no conflict of interests.

Gratitude. The author would like to thank I. M. Gavrilin and V. P. Bondarenko for their assistance in discussing the necessary materials, as well as D. V. Zhigulin for performing SEM and EDX analyses of the experimental samples.

For citation. Grevtsov N. L. (2025) Synthesis of Silicon-Germanium Film Alloys Based on Chemically Formed Porous Silicon Layers. *Doklady BGUIR*. 23 (2), 20–27. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-2-20-27> (in Russian).

Введение

Сплавы кремний-германий ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) длительное время используются в высокотемпературных термоэлектрических преобразователях с высокими стабильностью и термоэлектрической эффективностью [1]. Выдающиеся термоэлектрические свойства при температурах 800–1100 °C обеспечивают широкий спектр областей их применения, начиная от утилизации тепла и заканчивая использованием в составе термоэлектрических генераторов для космических миссий [2]. Тем не менее в связи с высокой стоимостью кристаллического Ge и его газообразных прекурсоров для получения сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ обычно используются составы с низкой концентрацией Ge (например, $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$), не обладающие требуемыми электрофизическими параметрами для эффективного термоэлектрического преобразования [3]. Таким образом, в настоящее время разработка нового недорогого подхода к получению слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, позволяющего в широких пределах управлять количественным соотношением компонентов без существенного влияния на стоимость, остается актуальной задачей.

Контролируемая морфология пористого кремния (ПК) открывает заманчивые перспективы для его использования в качестве структурной матрицы с целью создания нанокомпозитов и сплавов [4]. В некоторых исследованиях отмечается, что сильнолегированный мезопористый ПК может применяться для изготовления слоев $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ путем заполнения пор германием и последующей термообработки [5]. Тем не менее подход, подразумевающий электрохимическое осаждение из раствора на базе GeO_2 , не позволяет заполнить германием поры в слаболегированном ПК. Проблемой остается также негативный вклад в электрофизические параметры сплавов нижележащей монокристаллической подложки.

Для осаждения германия на слаболегированные подложки может быть использован электрохимический рост по механизму жидкость-жидкость-твердое тело (ес-LLS). Данный процесс осуществляется с помощью частиц легкоплавкого металла – например, индия. В механизме ес-LLS каждая частица легкоплавкого металла одновременно выступает в роли:

- микроскопического катода (источника электронов), где окисленный полупроводниковый прекурсор (в случае германия – GeO_2) электрохимически восстанавливается до нуль-валентного состояния;

- точки зарождения полупроводниковых кристаллов;

- реагента (для многокомпонентных полупроводников, таких как GaAs) [6].

Рост полупроводниковых кристаллов происходит под каждой металлической частицей с формированием микроразмерной нити непосредственно под ней. Частицы легкоплавкого металла могут быть нанесены на подложку предварительно либо одновременно с осаждаемым полупроводником.

Популярным методом получения слоев ПК на слаболегированных подложках является металл-стимулированное химическое травление (МСХТ), в ходе которого поверхность монокристаллического кремния предварительно покрывается маской из частиц благородного металла требуемой формы, после чего подвергается химической обработке в растворе, содержащем фто-

ристоводородную кислоту и окислитель [7]. За счет каталитических свойств частиц металла реакции окисления и травления кремния непосредственно под ними значительно ускоряются, приводя к формированию задаваемой маской пористой структуры [8].

Целью исследований являлась оценка возможности синтеза и контроля морфологии слоев сплавов кремний-германий с применением в качестве структурной матрицы толстых слоев ПК низкой пористости, получаемых методом МСХТ слаболегированных кремниевых подложек. Предполагается, что такой подход позволит обеспечить формирование слоя сплава, размещенного на поверхности остаточного слоя ПК, обеспечивающего тепло- и электроизоляцию сплава от нижележащей кремниевой подложки.

Методика проведения эксперимента

В качестве подложек для формирования ПК использовались легированные бором монокристаллические кремниевые пластины марки КДБ-12 с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 12 Ом·см. Пластины очищались от органических загрязнений путем выдержки в хромовой смеси с последующим удалением оксида кремния в 4,5%-ном водном растворе HF. Химические и электрохимические процессы проводились с применением потенциостата Metrohm Autolab PGSTAT302N в электрохимической ячейке из фторопласта с горизонтально ориентированным рабочим электродом (фрагментом кремниевой пластины), расположенным на дне ячейки и прислоненным обратной стороной к графитовой контактной пластине. В качестве контрэлектрода использовалась спираль из платиновой проволоки, расположенная параллельно поверхности пластины.

Для формирования ПК реализовывалась двухстадийная методика МСХТ, подразумевающая последовательную обработку образца в двух растворах. На первой стадии на поверхность образца химически осаждались частицы серебра путем выдержки в течение 60 с в 3 мМ водном растворе AgNO_3 с добавлением 3 М HF и 1,17 М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. На второй стадии образцы в течение 8–24 мин подвергались воздействию водного раствора, содержащего 4,37 М HF и 0,28 М H_2O_2 (травитель и окислитель соответственно). Для осаждения германия применялся раствор, содержащий 0,05 М GeO_2 , 0,01 М InCl_3 , 0,5 М K_2SO_4 и 0,1 М $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$. Электролиз проводился в течение 30 мин при плотности тока 2 мА/см² в условиях перемешивания при температуре 85 °С. Благодаря присутствию индия, рост германия протекал на одновременно формируемых частицах легкоплавкого металла в соответствии с механизмом ес-LLS.

Термообработка полученных композитов для формирования слоя сплава осуществлялась при 950 °С в течение 30 с в потоке аргона (800 см³/мин) с использованием системы быстрого термического отжига Annealsys As-One 100. Для исследования структуры и состава образцов применялся растровый электронный микроскоп (РЭМ) Hitachi S-4800, оснащенный спектрометром Bruker QUANTAX 200 для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX). Данный метод анализа обеспечивает возможность получения рентгеновского спектра из области поверхности или скола образца объемом порядка 0,5 мкм³. Поскольку изучаемые структуры имеют размеры элементов меньше данного порога, получаемые данные (профили и карты распределения элементов) могут рассматриваться как средние по указанному объему и выражаться в относительных единицах. Такой подход считается обоснованным, поскольку условия проведения анализа оставались неизменными для всех изучаемых объектов, а полученные значения концентрации использовались исключительно для сравнения образцов между собой.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены РЭМ-изображения боковых сколов и поверхностей образцов на различных стадиях их обработки.

Исходная пористая структура после МСХТ представляет собой слой с круглыми пораами, соответствующими по диаметру частицам серебра в исходной маске (20–40 нм). Поскольку частицы серебра удалены друг от друга и не взаимосвязаны, полученные поры вертикальны, однако не строго перпендикулярны поверхности и подвержены небольшому боковому отклонению. Травление в течение 8, 16 и 24 мин приводит к формированию слоев толщиной 2,5, 4,6 и 7,6 мкм соответственно.

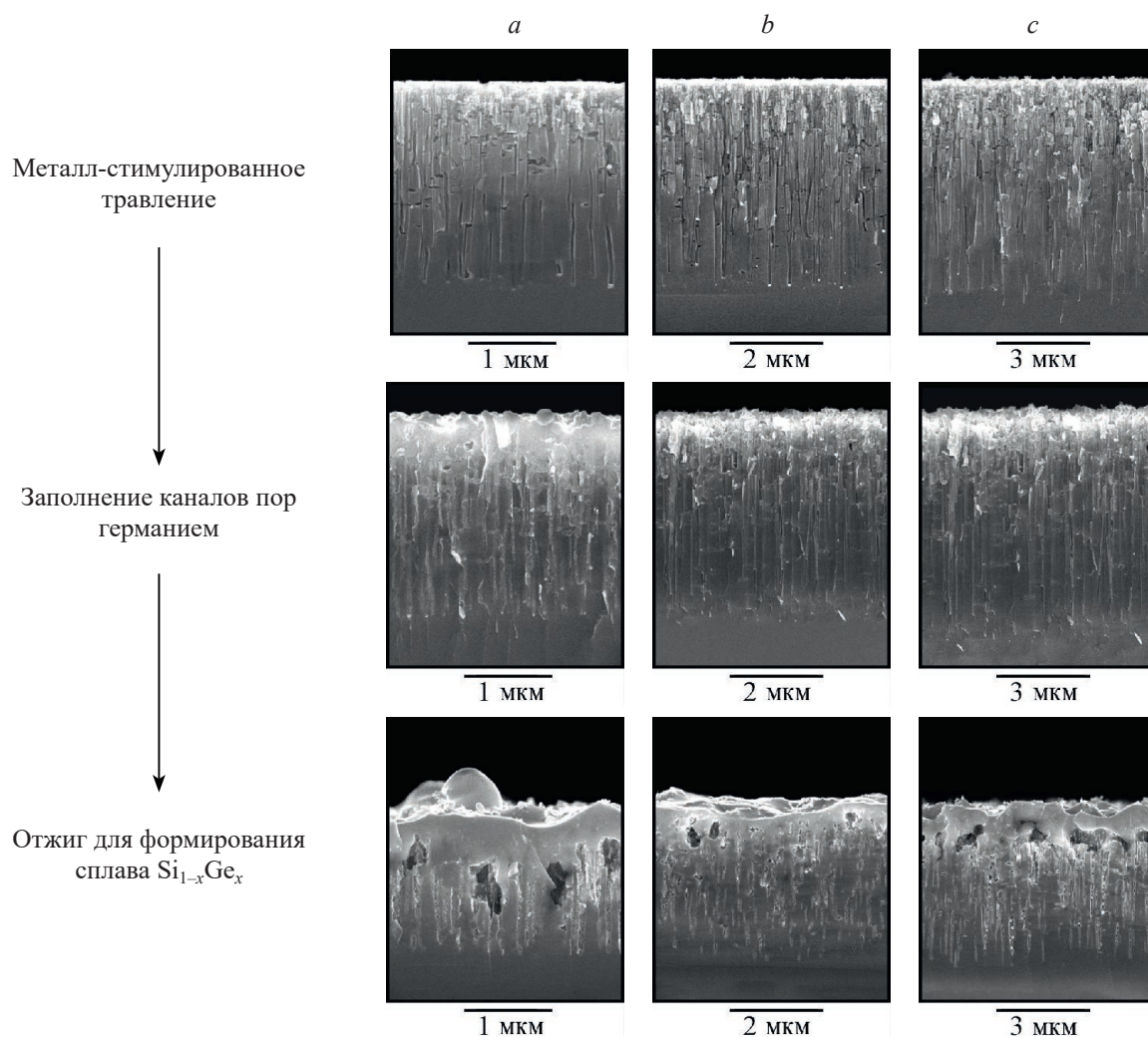


Рис. 1. РЭМ-изображения боковых сколов образцов на различных стадиях обработки, полученных на базе пористого кремния различной толщины, мкм: *a* – 2,5; *b* – 4,6; *c* – 7,6
Fig. 1. Cross-section SEM images obtained at different processing stages for porous silicon layers of varying thicknesses, μm : *a* – 2.5; *b* – 4.6; *c* – 7.6

Согласно анализу изображений поверхности, величина пористости указанных слоев составляет 15, 19 и 25 %. Стоит отметить, что полученные поры обладают повышенным диаметром в приповерхностной области – это связано с постепенным растворением и уменьшением частиц серебра в размере по мере движения в объем подложки в процессе МСХТ, а также с одновременным хаотичным нестимулированным химическим травлением, особенно выраженным на поверхности, где доступ раствора не затруднен вследствие диффузионных ограничений. Данный фактор в том числе обуславливает незначительный рост диаметров пор и повышение неравномерности поверхности, наблюдаемые по мере увеличения толщины слоя.

Как видно из электронных изображений образцов после осаждения германия, рост полупроводника на поверхности осуществляется в виде кристаллитов размерами от 50 до 100 нм, увеличивающимися до 120–200 нм по мере применения слоев большей толщины. Редкие нитевидные образования диаметрами 15–35 нм, особенно ярко выраженные на глубине слоя, обусловлены ростом германия на индиевых частицах по механизму ес-LLS.

Одновременно с этим происходит и более медленный рост на примесных атомах, дефектах и других точках зарождения в соответствии со стандартной электрохимической кинетикой. В связи с высокой температурой раствора, а также с применением перемешивания морфология полученной структуры имеет неравномерный вид: полученный осадок в основном представляет собой конгломераты кристаллитов германия сложной формы и может незначительно отличаться по толщине в разных точках скола образца.

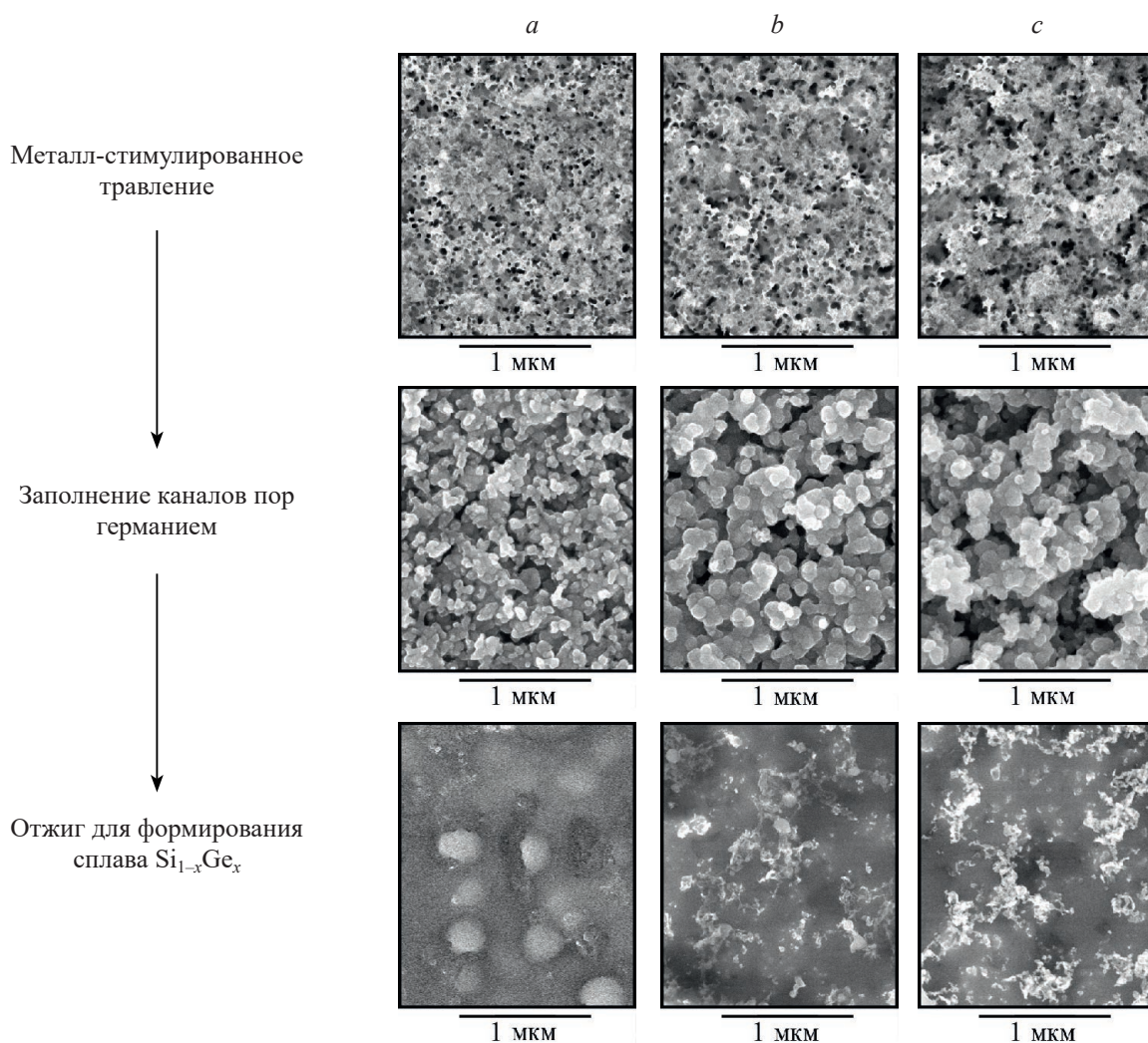


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности образцов на различных стадиях обработки, полученных на базе пористого кремния различной толщины, мкм: *a* – 2,5; *b* – 4,6; *c* – 7,6

Fig. 2. Surface SEM images obtained at different processing stages for porous silicon layers of varying thicknesses, μm : *a* – 2.5; *b* – 4.6; *c* – 7.6

Стоит также отметить существенное превалирование германиевого осадка в приповерхностной области слоя – данная особенность обусловлена уже описанным сужением каналов пор по мере повышения их глубины.

На рис. 3 изображены результаты EDX-картирования готовых образцов сплава после термообработки. Приведенные EDX-профили сняты при сканировании скола образца по диагонали сверху вниз под углом 45° .

Термообработка заполненной германием структуры при температуре 950°C , находящейся выше температуры плавления германия (и достаточно близкой к температуре плавления кремния), приводит к успешному сплавлению двух материалов и формированию равномерного слоя сплава. Во всех случаях полученный слой характеризуется толщиной, составляющей примерно 15 % от толщины исходного слоя, и расположен на остаточном, не подверженном плавлению, пористом подслое, имеющем толщину около 55 % от толщины исходного слоя. Для самой тонкой пленки сплава характерно наличие на поверхности крупных каплевидных образований диаметром до 250 нм, преимущественно состоящих из германия.

Для более толстых слоев крупные капли отсутствуют, однако наблюдаются светлые нитевидные наноразмерные образования кристаллического германия сложной формы. Более точные данные о толщине слоев на образцах приведены в табл. 1.

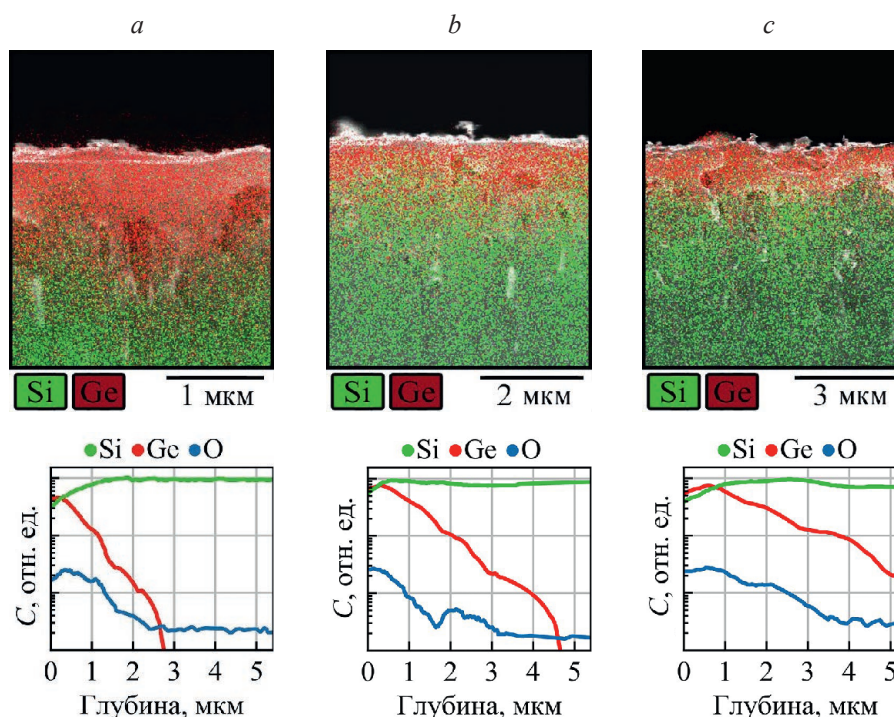


Рис. 3. Результаты EDX-картирования и соответствующие профили распределения концентрации элементов C по глубине сколов образцов сплавов кремний-германий, полученных на базе пористого кремния различной толщины, мкм: a – 2,5; b – 4,6; c – 7,6

Fig. 3. EDX mapping results and accompanying element concentration profiles C over the cross-section depth of silicon-germanium alloy samples based on porous silicon layers of varying thicknesses, μm : a – 2.5; b – 4.6; c – 7.6

Таблица 1. Параметры полученных пористых слоев и сплавов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на их основе
Table 1. Parameters of the obtained porous layers and $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys based thereon

исходного пористого слоя	Толщина, мкм		Состав полученного сплава
	полученного слоя сплава	остаточного пористого подслоя под слоем сплава	
2,5	0,324	1,256	$\text{Si}_{0,46}\text{Ge}_{0,54}$
4,6	0,486	2,714	$\text{Si}_{0,51}\text{Ge}_{0,49}$
7,6	0,778	4,610	$\text{Si}_{0,54}\text{Ge}_{0,46}$

Следует отметить, что существенная реструктуризация ПК наблюдается значительно ниже температуры плавления объемного кремния, составляющей 1414 °С. Так, согласно предварительным результатам, отжиг ПК без германиевого осадка в аналогичном режиме приводит к частичному оплавлению стенок пор в приповерхностном слое толщиной около 2–3 мкм. Данный спеченный слой также демонстрирует несколько увеличенный диаметр пор, позволяющий расплавленному германию легче проникать и закрепляться в них. Нижележащие области остаются практически неизменными – это объясняется тем, что они подвергаются воздействию меньших температур из-за градиентной теплопередачи в объем пластины. Учитывая вышесказанное, можно заключить, что используемое значение температуры было достаточно высоким, чтобы расплавить германиевый осадок и обеспечить его сплавление с элементами кремниевого скелета ПК, сформировав сплав кремний-германий в приповерхностной области каждого образца. При этом более глубокие области остаются не сплавленными из-за недостаточной температуры и наличия препятствий на пути потока жидкого германия, что приводит к формированию пленки сплава, размещенной на остаточном пористом подслое. Предположительно, частичная термическая и электрическая изоляция, предоставляемая таким подслоем, позволит повысить термоэлектрические характеристики получаемых пленок сплава, а также отказаться от переноса готовых пленок на диэлектрическую подложку.

Спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные с поверхности образцов после осаждения германия и последующей термообработки, приведены на рис. 4.

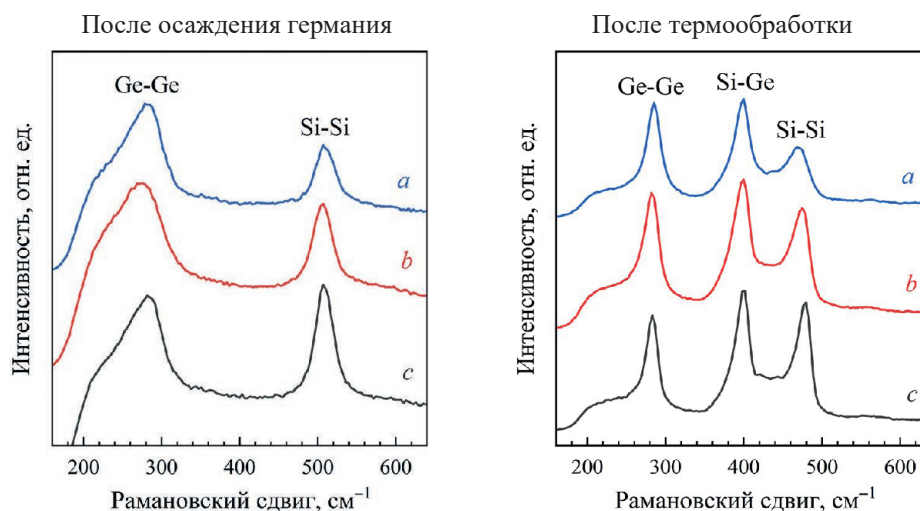


Рис. 4. Рамановские спектры образцов, основанных на пористом кремнии различной толщины, мкм: $a - 2,5$; $b - 4,6$; $c - 7,6$

Fig. 4. Raman spectra of samples based on porous silicon of different thickness, μm : $a - 2.5$; $b - 4.6$; $c - 7.6$

Пористый кремний характеризуется наличием одной полосы с Рамановским сдвигом порядка 521 см^{-1} , соответствующей трижды вырожденной оптической колебательной моде монокристаллического кремния Si(LO). После осаждения германия в спектре также появляется максимум с волновым числом порядка 300 см^{-1} , описывающий аналогичную колебательную моду кристаллического германия Ge(LO). Наконец, в спектрах образцов после термообработки начинает наблюдаться третья полоса, расположенная на 400 см^{-1} и соответствующая связям Si-Ge. Остальные полосы также становятся более узкими и теряют симметричность, что указывает на проявление низкоразмерных эффектов, поверхностных состояний, дефектов или нестехиометрического состава материала.

Известно, что положение полос комбинационного рассеяния и интенсивность их максимумов коррелируют с конкретным составом сплава $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Для оценки состава полученных пленок сплава могут быть использованы следующие известные соотношения [9]:

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

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

где I – интенсивность соответствующих полос на спектрах комбинационного рассеяния; A, B – эмпирические коэффициенты, служащие для компенсации резонансных эффектов, приводящих к зависимости интенсивности полосы от длины волны возбуждения.

В рассматриваемом случае использовались значения $A = 1,5$ и $B = 1,8$, которые учитывают максимально возможный диапазон концентраций германия в $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ [9]. Рассчитанные с помощью (1) и (2) элементные составы сплава для образцов, полученных на базе слоев ПК различной толщины, приведены в табл. 1.

Полученные результаты показывают, что пленка сплава, сформированная в данном температурном режиме на основе толстого слоя ПК низкой пористости, всегда расположена на остаточном пористом подслое. При этом различие в толщине исходного слоя ПК определяет толщину не только данного подслоя, но и самой пленки сплава, а также влияет на ее состав. Данное поведение с наибольшей вероятностью объясняется различиями в распределении градиента температуры: в случае более толстых пористых слоев отвод тепла от приповерхностной области слоя осложняется в связи с низкой теплопроводностью ПК, и она подвергается нагреву в большей мере, приводя к росту более толстого слоя сплава с повышенным содержанием кремния.

Заключение

1. Продемонстрировано, что пленки сплавов кремний-германий могут быть сформированы на основе слоев пористого кремния низкой пористости, получаемых металл-стимулированным химическим травлением. Осаждаемый германий преимущественно занимает приповерхностную область пористого слоя, что в результате термообработки приводит к формированию пленки сплава толщиной 0,3–0,8 мкм, лежащей на остаточном пористом слое. Предположительно, наличие пористого подслоя способно обеспечить тепло- и электроизоляцию сформированной пленки, что исключит необходимость переноса готовой пленки сплава на диэлектрическую подложку для последующего использования в составе термоэлектрических преобразователей и иных устройств.

2. Исследование проведено в рамках научно-исследовательской работы «Формирование сплавов кремний-германий термообработкой композитов наноструктурированного кремния и германия для термоэлектрических преобразователей», выполняемой по гранту Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № T23M-040).

References

1. Schwinge C., Hoffmann R., Biedermann K., Czernohorsky M., Kannan J., Rudolph M., et al. (2024) Embedded Silicon-Germanium-Based Thermoelectric Devices on 300-mm Wafer. *IEEE Transactions on Electron Devices*. 71 (12), 7794–7801. DOI: 10.1109/TED.2024.3482259.
2. Cook B. (2022) Silicon–Germanium: The Legacy Lives On. *Energies*. 15 (8). DOI: 10.3390/en15082957.
3. Rao S., Sahu S., Bano N., Shukla D., Dayal V. (2024) Investigation of Low-Temperature Thermoelectric Properties of $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ Alloy Irradiated by High Energy Electron Beam. *Current Applied Physics*. 57, 33–41. DOI: 10.1016/j.cap.2023.10.012.
4. Chubenko E., Redko S., Dolgiy A., Bandarenka H., Prischepa S., Bondarenko V. (2016) Porous Silicon as Host and Template Material for Fabricating Composites and Hybrid Materials. *Porous Silicon: From Formation to Applications: Optoelectronics, Microelectronics, and Energy Technology Applications, Volume Three*. 183–207.
5. Grevtsov N., Chubenko E., Bondarenko V., Gavrilin I., Dronov A., Gavrilov S., et al. (2025) Thermoelectric Materials Based on Cobalt-Containing Sintered Silicon-Germanium Alloys. *Materials Research Bulletin*. 184. DOI: 10.1016/j.materresbull.2024.113258.
6. Cheek Q. (2021) *Understanding Nucleation and Growth of Crystalline Germanium Through in-Situ Studies of the ec-LLS Technique*. Available: <http://deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/169893> (Accessed 31 October 2024).
7. Alhmoud H., Brodoceanu D., Elnathan R., Kraus T., Voelcker N. (2021) A MACEing Silicon: Towards Single-Step Etching of Defined Porous Nanostructures for Biomedicine. *Progress in Materials Science*. 116. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100636.
8. Nur'aini A., Oh I. (2022) Deep Etching of Silicon Based on Metal-Assisted Chemical Etching. *ACS Omega*. 7 (19), 16665–16669. DOI: 10.1021/acsomega.2c01113.
9. Volodin V. A., Efremov M. D., Deryabin A. S., Sokolov L. V. (2006) Determination of the Composition and Stresses in $\text{Ge}_x\text{Si}_{(1-x)}$ Heterostructures from Raman Spectroscopy Data: Refinement of Model Parameters. *Semiconductors*. 40 (11), 1314–1320. DOI: 10.1134/S106378260611011X.

Поступила 08.01.2025
Received: 8 January 2025

Принята в печать 04.02.2025
Accepted: 4 February 2025

Сведения об авторе

Гревцов Н. Л., науч. сотр. науч.-исслед. лаб. «Материалы и структуры наноэлектроники», Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 17 293-88-54
E-mail: hrautsou@gmail.com
Гревцов Никита Леонидович

Information about the author

Grevtsov N. L., Researcher at the Research Laboratory “Materials and Structures of Nanoelectronics”, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 17 293-88-54
E-mail: hrautsou@gmail.com
Grevtsov Nikita Leonidovich