

Учреждение образования
«Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»

Объект авторского права
УДК 621.38-022.532

ГРЕВЦОВ
Никита Леонидович

**ПЛЕНКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ
НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ
ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)

Минск 2026

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».

Научный руководитель	Бондаренко Виталий Парфирович , кандидат технических наук, доцент, заведующий научно-исследовательской лабораторией 4.3 «Материалы и структуры микроэлектроники» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
Официальные оппоненты	Лабунов Владимир Архипович , доктор технических наук, профессор, академик НАН Беларуси, научный руководитель научно-исследовательской лаборатории 4.6 «Материалы и структуры микроэлектроники» учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» Таратын Игорь Александрович , кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Микро- и нанотехника» приборостроительного факультета Белорусского национального технического университета
Оппонирующая организация	Государственное научно-производственное объединение «Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению»

Защита состоится «16» апреля 2026 г. в 14:00 на заседании совета по защите диссертаций Д 02.15.07 при учреждении образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники» по адресу: 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, корп. 1, ауд. 232, e-mail: dissovet@bsuir.by, тел.: +375 17 293-89-89.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»

Автореферат разослан «16» марта 2026 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
доктор физико-математических наук, профессор



С. К. Лазарук

ВВЕДЕНИЕ

Твердые растворы кремний-германий ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$) являются одним из наиболее эффективных материалов для термоэлектрических генераторов (ТЭГ), работающих в условиях экстремально высоких температур. Объемные образцы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, традиционно применяемые в составе ТЭГ, изготавливаются с использованием классических подходов полупроводниковой индустрии, а также методов порошковой металлургии. Пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ имеют значительные функциональные преимущества и проявляют улучшенные термоэлектрические свойства, однако технологии их получения менее развиты и преимущественно представлены жидкофазной и молекулярно-лучевой эпитаксией, а также химическим осаждением из газовой фазы. Данные технологии обеспечивают высокую воспроизводимость, однако требуют применения сложного оборудования и дорогостоящих исходных материалов. В этой связи актуальной задачей остается разработка более простых и эффективных методов формирования $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в виде тонких пленок.

В основе данной работы лежит предположение о том, что пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ могут быть сформированы на основе слоев пористого кремния путем электрохимического заполнения пор германием и последующей высокотемпературной обработки. Заполнение пор германием является сложной задачей из-за неэффективности прямого электрохимического восстановления германия на кремнии. Существенный интерес в этом отношении имеют работы недавнего времени, демонстрирующие возможность электрохимического роста германиевых кристаллов на кремниевых подложках по механизму жидкость–жидкость–твердое тело (electrochemical liquid-liquid-solid growth, ec-LLS). В данном методе на поверхность кремния предварительно осаждаются частицы легкоплавкого металла, которые в дальнейшем выступают как среда для зарождения и роста полупроводниковых кристаллов германия. В качестве метода осаждения частиц индия выбрано электрохимическое осаждение, позволяющее обеспечить локализацию осадка в требуемой части пористого слоя.

Таким образом, подходом к синтезу пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, предлагаемым в составе настоящей работы, является последовательное электрохимическое осаждение легкоплавкого металла (индия) и германия в матрицу пористого кремния с ее последующей термической обработкой. Предполагается, что управление геометрическими параметрами пористой матрицы позволит варьировать толщину пленки сплава и количественное соотношение кремния и германия, а используемый тип подложки будет определять электропроводность пленки.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа соответствует приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности в Республике Беларусь на 2026–2030 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь от 01.04.2025 № 135 (п. 2 «Инновационные технологии в промышленности: фотоника, микроэлектроника, сенсорика и СВЧ-технологии»).

Работа выполнялась на кафедре микро- и наноэлектроники Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники в научно-исследовательской лаборатории 4.3 «Материалы и структуры наноэлектроники». В состав работы вошли результаты, полученные при выполнении научно-исследовательских работ в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь для докторантов, аспирантов, соискателей и студентов на 2019 год на тему «Кремниевые нанонити: формирование методом металл-стимулированного химического травления, структура и оптические свойства» (№ ГР 20190557, срок выполнения 14.02.2019–31.12.2019), а также гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, проект «Формирование сплавов кремний-германий термообработкой композитов наноструктурированного кремния и германия для термоэлектрических преобразователей» (конкурс «БРФФИ–Наука М», договор № T23M-040, срок выполнения 02.05.2023–31.03.2025).

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление закономерностей синтеза твердых растворов кремний-германий путем электрохимического осаждения индия и германия в слои нанопористого кремния с использованием механизма жидкость–жидкость–твердое тело и последующей термической обработки полученных структур, а также оценка возможности использования полученных твердых растворов в составе термоэлектрических преобразователей.

Для достижения цели работы потребовалось решить *следующие задачи*:

– разработать методику формирования слоев нанопористого кремния с контролируемыми структурными параметрами, обеспечивающими требуемые условия для последующего осаждения индия и германия;

– установить закономерности электрохимического осаждения индия и определить подходы к реализации данного процесса, позволяющие локализовать частицы индия в донной части матрицы нанопористого кремния;

– установить влияние параметров процесса электрохимического осаждения германия на механизм заполнения им пор нанопористого кремния с предварительно осажденными наночастицами индия;

– установить закономерности формирования пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ путем термической обработки слоев нанопористого кремния, заполненного германием; изучить электрофизические характеристики формируемых твердых растворов, а также оценить их стехиометрический состав и возможность его контроля;

– изготовить прототип термоэлектрического генератора на основе полученных пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ и изучить его электрофизические характеристики.

Объект исследования – слои нанопористого кремния с электрохимически осажденными в них частицами индия и кристаллами германия, а также пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, формируемые термической обработкой таких слоев.

Предметом исследования являются закономерности формирования слоев нанопористого кремния с осажденными в них частицами индия, закономерности зарождения и роста полупроводниковых кристаллов при последующем осаждении в такие структуры германия, закономерности формирования $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ термообработкой заполненных германием слоев нанопористого кремния, а также электрофизические характеристики полученных пленок.

Научная новизна

В рамках выполненных работ были получены новые результаты в областях исследований, соответствующих паспорту специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы (материалы для электроники и фотоники).

1. Продемонстрирована возможность и установлены закономерности формирования наночастиц индия, локализованных в донной части пор нанопористого кремния, с применением электрохимического осаждения из водных растворов сульфата индия.

2. Выявлены закономерности электрохимического осаждения германия в нанопористый кремний с индиевым осадком по механизму жидкость–жидкость–твердое тело, и разработаны соответствующие феноменологические модели, позволяющие учесть установленные закономерности для оптимизации параметров формируемых структур.

3. Разработаны основы технологического процесса формирования пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ путем термообработки нанопористого кремния, поры которого заполнены германием. Установлена корреляция между пористостью исходной матрицы нанопористого кремния и количественным соотношением компонентов в готовом твердом растворе, позволяющая контролировать количество германия в получаемых пленках $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$.

Полученные научные результаты представляют собой основу принципиально нового способа формирования пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, традиционно получаемых более ресурсоемкими и технологически сложными методами, такими как химическое осаждение из газовой фазы и эпитаксия.

Положения, выносимые на защиту

1. Локализованное формирование наночастиц индия в донной части слоя нанопористого кремния при электрохимическом осаждении индия из водного раствора $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ (20 г/л) обеспечивается при минимизации диффузионных ограничений на транспорт реагентов и продуктов реакции через каналы пор, что для слоя нанопористого кремния толщиной $(1,5 \pm 0,3)$ мкм и пористостью 65–75 %, полученного электрохимическим анодированием, достигается предварительным окислением слоя при 300 °С в атмосфере воздуха в течение 30 мин или в 50%-ном водном растворе HNO_3 в течение 30 мин, а также использованием охлажденного до 5 °С электролита, а для слоя вертикальных кремниевых нанонитей толщиной $(2,2 \pm 0,2)$ мкм и пористостью 55–70 %, полученного металл-стимулированным химическим травлением, – применением импульсных режимов электролиза со скважностью 40 и более.

2. Заполнение слоев нанопористого кремния толщиной 1,5–2,2 мкм германием при его электрохимическом катодном осаждении из водных растворов на базе GeO_2 (0,05 М) обеспечивается при наличии в донной части пор наночастиц индия, способствующих зарождению и росту кристаллитов германия по электрохимическому механизму жидкость–жидкость–твердое тело и позволяющих заполнить поры германием снизу вверх.

3. Быстрый термический отжиг слоев заполненного германием нанопористого кремния толщиной 1,5–2,2 мкм в инертной атмосфере при температуре 950 °С в течение 30 с позволяет осуществить формирование перспективных для применения в термоэлектрических преобразователях пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, толщина которых в 1,5–2 раза меньше толщины исходного слоя нанопористого кремния, а количество германия x может варьироваться в пределах от 0,31 до 0,83 путем изменения пористости исходного слоя от 65 до 75 %.

Личный вклад соискателя ученой степени

Диссертация обобщает результаты научных исследований, проведенных непосредственно соискателем. Во время работы над диссертацией соискателем проведен анализ научно-исследовательской и патентной литературы по исследуемой теме и составлен подробный литературный обзор. На основе полученной информации сформулированы цель и задачи работы и подготовлен план исследований, в соответствии с которым произведено изучение процессов формирования пористого кремния различных структурных типов, а также процессов осаждения индия и германия в поры и последующей термообработки для синтеза $Si_{1-x}Ge_x$.

Все приведенные в тексте диссертации экспериментальные образцы подготовлены соискателем лично, за исключением процедуры быстрого термического отжига, производимой в Национальном исследовательском университете «Московский институт электронной техники» (НИУ «МИЭТ»). Помощь в исследовании структуры и свойств образцов методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии оказывалась начальником сектора физико-технического анализа государственного центра «Белмикроанализ» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ» Д. В. Жигулиным.

Соавторами публикаций по теме диссертации В. П. Бондаренко, Е. Б. Чубенко, У. П. Лопато и В. А. Петровичем (БГУИР) оказывалась помощь в выполнении научной работы, а также в подготовке текстов научных публикаций. Соавторами И. М. Гаврилиным, А. А. Дроновым, С. А. Гавриловым (НИУ «МИЭТ») произведена термическая обработка образцов пористого кремния с осажденным германием с целью формирования $Si_{1-x}Ge_x$. Соавторами Д. Л. Горошко, О. Л. Горошко (Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН), А. В. Павликовым (Московский государственный университет), Л. С. Волковой (Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН) и Е. В. Аргуновым (Университет науки и технологий МИСИС) оказана помощь в оценке электрофизических свойств в контексте применения получаемых пленок в составе термоэлектрических устройств. Соавторами Г. С. Римским и К. И. Янушкевичем (НПЦ НАН Беларуси по материаловедению) оказана помощь в характеристике состава полученных структур методом рентгеноструктурного анализа. Соавторы докладов В. Л. Ланин, А. Л. Долгий, А. Г. Смирнов, А. А. Степанов, И. А. Кашко и Д. В. Жигулин оказывали помощь в подготовке материалов для участия в научных конференциях. Результаты, полученные соавторами публикаций, в диссертацию не вошли.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: IX, X и XI Международные научные конференции «Материалы и структуры современной электроники» (Минск, 2020, 2022 и 2024 гг.), Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference 2021 (Берлин, 2021 г.), 29th International Society of Electrochemistry Meeting (Микулов, 2021 г.), IX and X Intern. Scient. Conf. Actual Problems of Solid-State Physics (Минск, 2021 и 2023 гг.), Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2022 г.), XI Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем – МЭС–2022» (Москва, 2022 г.), Всероссийская конференция по электрохимии (Москва, 2023 г.), Вторая объединенная конференция «Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике» (Черноголовка, 2023 г.), International Conference on Display Technology (Хэфэй, 2024 г.).

Отдельные результаты диссертации внедрены в учебный процесс в 2024/2025 учебном году на кафедре микро- и наноэлектроники в качестве материалов лекционного курса для магистрантов по специальностям 7-06-0713-01 «Микро- и наноэлектроника» и 7-06-0717-01 «Нанотехнологии и наноматериалы» по учебной дисциплине «Электронные приборы на основе полупроводниковых соединений». Разработанная методика формирования пленочных твердых растворов кремний-германий апробирована в Научно-практическом центре НАН Беларуси по материаловедению и Институте перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Зеленоград, Россия).

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в 21 научной работе. Из них 11 статей объемом 11,8 авторского листа в научных изданиях, соответствующих пункту 19 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий, 5 статей в сборниках материалов конференций, 5 тезисов в сборниках докладов конференций. Оценка научного рейтинга соискателя с использованием наукометрической базы данных SCOPUS (по состоянию на 19.11.2025) показала, что на работы, опубликованные в период с 2020 по 2025 г., сделано 47 ссылок, а *h*-индекс составляет 5.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из титульного листа, перечня сокращений и обозначений, введения, общей характеристики работы, пяти глав с выводами по каждой главе, заключения, списка использованных источников и приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 164 страницы, в которые входят 107 страниц текста, 104 рисунка на 38 страницах, 4 таблицы на 1 странице, список использованных источников, включающий 146 источников и 21 собственную публикацию автора на 14 страницах, а также 1 приложение на 4 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** представлены результаты анализа литературы по тематике диссертации. В контексте работы пористый кремний с характерным размером структурных элементов в диапазоне 30–100 нм называется нанопористым кремнием (НПК). Отмечено, что электрохимическое осаждение не позволяет заполнить поры НПК германием, а успешное решение данной задачи способен обеспечить механизм ес-LLS, в котором предварительно осажденные на подложку частицы легкоплавкого металла (индия) выступают в качестве источника электронов и среды для ускоренного зарождения и роста кристаллитов германия. Реализация методики требует формирования в донной части слоя НПК наночастиц индия, которые позволили бы произвести заполнение пор германием снизу вверх. Жидкофазное электрохимическое осаждение отмечено как наиболее подходящий подход для достижения данной цели.

Выполнено сравнение двух методов изготовления слоев НПК: электрохимического анодирования и металл-стимулированного химического травления (МСХТ). В отличие от анодирования, МСХТ позволяет формировать структуры с требуемыми параметрами на слаболегированных подложках и не требует приложения тока, а готовый слой представляет собой массивы кремниевых нанонитей (КН) с гладкими бездефектными стенками пор без поперечных межсоединений. Оба способа применимы к подложкам дырочного и электронного типов проводимости и обеспечивают получение близких по основным структурным параметрам пористых слоев. Определены нерешенные проблемы, сформулированы цель и задачи диссертации.

Во **второй главе** описана методика проведения экспериментальных исследований, включающая формирование НПК, осаждение наночастиц индия, заполнение пор германием и быстрый термический отжиг (БТО) для синтеза $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, а также анализ образцов с использованием растровой электронной

микроскопии (РЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), рамановской спектроскопии и рентгеновской дифракции (XRD).

Для формирования НПК на сильнолегированных кремниевых пластинах электронного типа проводимости КЭС 0,01 (100) применялось электрохимическое анодирование при плотности тока 50–90 мА/см² в течение 30 с, обеспечивающее толщину слоя НПК 1,5 мкм, пористость 65–75 % и средний диаметр пор 50–90 нм. В дальнейшем такие слои называются анодным НПК. Для формирования НПК на слаболегированных кремниевых пластинах дырочного типа проводимости КДБ 12 (100) применялся процесс МСХТ, включающий осаждение маски серебра в течение 15–60 с и последующее травление кремния по данной маске в течение 8 мин. Данный режим обеспечивал получение слоя КН толщиной 2,2 мкм и пористостью 55–70 %.

В третьей главе представлены результаты экспериментального исследования электрохимического осаждения индия в матрицы НПК из водных растворов на базе $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$. В случае анодного НПК металл осаждается в приповерхностной области и на поверхности матрицы в виде частиц размерами от 10,0 нм до 1,5 мкм. Для предварительно окисленных образцов, в том числе химически (выдержкой в 50%-ном HNO_3 в течение 30 мин) или термически (выдержкой при 300 °С в течение 30 мин), отмечается смещение индия в глубину слоя. Это объясняется пассивацией стенок пор, препятствующей зарождению металла в приповерхностной области, а также повышением их смачиваемости, способствующем проникновению электролита на большую глубину. Показано, что использование охлажденного до 5 °С электролита позволяет повысить степень локализации металла, практически полностью исключив осадок на поверхности, что обусловлено снижением скорости растворения уже сформированного индия в имеющем высокую кислотность электролите (рисунок 1, а).

При использовании в качестве подложки массивов КН формирование индиевого осадка даже без принятия мер по его локализации происходит в донной части пор за счет присутствия там остаточных частиц серебра. Этому способствует и низкий уровень легирования подложки, приводящий к протеканию тока через электролит в порах, а не через более резистивные КН. Тем не менее возникающие при длительной обработке ограничения на диффузию ионов In^{3+} через поры приводят к росту металла на поверхности. Применение импульсных режимов электролиза со скважностью 40 и более позволяет исключить данный фактор, обеспечив полную локализацию индия на дне пор (рисунок 1, б). Разработаны феноменологические модели осаждения индия в оба типа пористых матриц, учитывающие наблюдаемые закономерности.

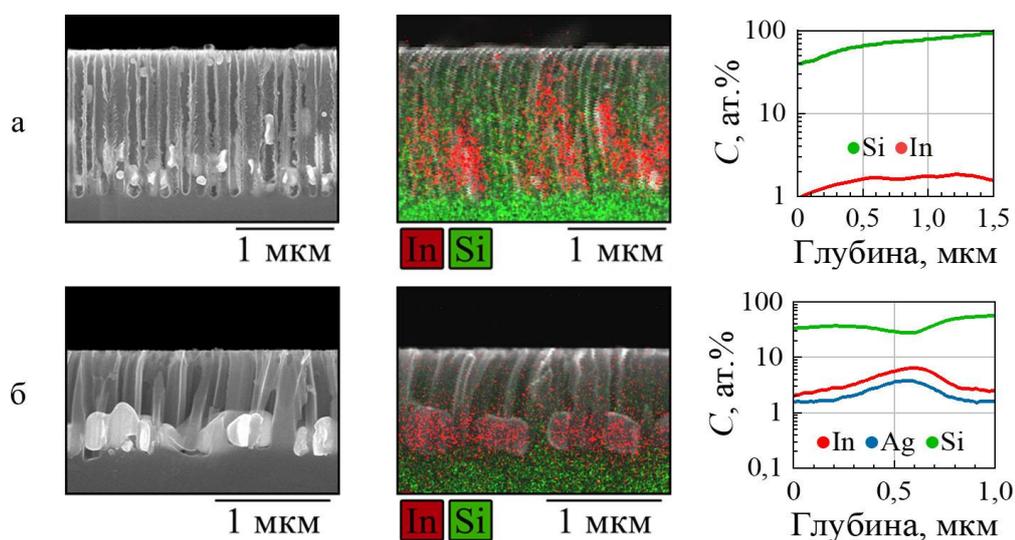


Рисунок 1 – РЭМ-изображения, результаты EDX-картирования и соответствующие профили концентрации индия на сколах образца анодного НПК после осаждения индия при плотности тока $0,5 \text{ мА/см}^2$ в течение 10 мин при температуре $5 \text{ }^\circ\text{C}$ (а), а также образца КН после осаждения индия в импульсном режиме ($0,5 \text{ мА/см}^2$, 200 импульсов по 3 с с паузами по 120 с) (б)

В четвертой главе приведены результаты изучения процесса электрохимического осаждения германия в НПК с индиевым осадком из водных растворов GeO_2 . Осаждение в оба типа НПК позволяет заполнить поры германием и дает осадок схожей структуры (рисунок 2).

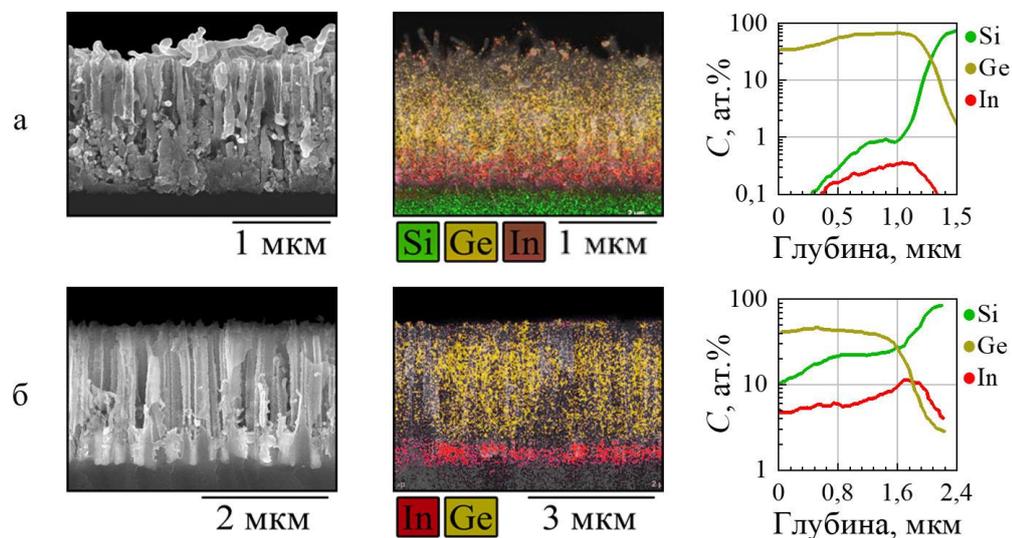


Рисунок 2 – РЭМ-изображения, результаты EDX-картирования и соответствующие профили концентрации элементов по сколам образцов на базе анодного НПК (а) и КН (б) после осаждения германия

Разработаны феноменологические модели роста германия в порах, учитывающие все наблюдаемые закономерности. Отмечается, что поддержание температуры раствора 85 °С и величины pH = 6,5 исключает формирование нежелательных соединений и позволяет успешно заполнить поры обоих типов НПК германием. Различия в фазах осадка связаны с отличиями в механизме роста: в случае анодного НПК рост германия может происходить как по механизму ес-LLS, так и в соответствии со стандартной кинетикой электрохимического осаждения с повсеместным зарождением вдоль боковых стенок пор, тогда как для КН ес-LLS является единственным доступным механизмом роста.

В пятой главе представлены результаты исследования процессов формирования $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при термообработке заполненных германием матриц НПК с различной пористостью. Пористость анодного НПК регулировалась путем изменения плотности тока анодирования, а в результате БТО на его основе получены плотные пленки твердого раствора (рисунок 3), толщина которых меньше (0,6–0,9 мкм), чем у исходных пористых матриц (1,5 мкм). Поликристаллический германий после осаждения присутствует в виде Ge (111), Ge (200) и Ge (131), а БТО приводит к появлению SiGe (100), SiGe (111) и Ge (102).

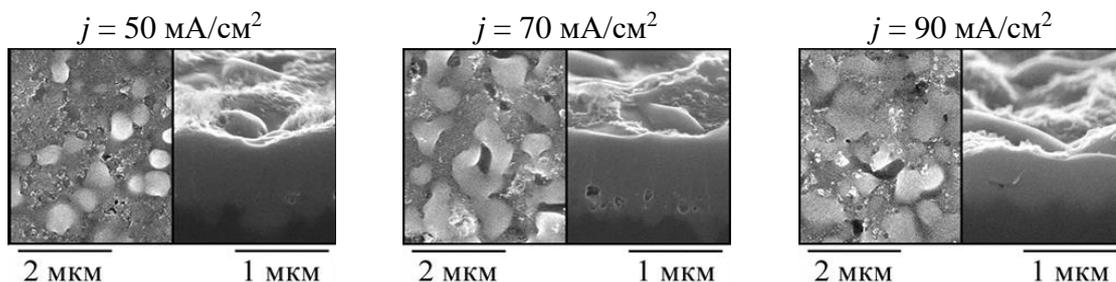


Рисунок 3 – РЭМ-изображения поверхностей и сколов пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, сформированных на базе анодного НПК с различной плотностью тока анодирования j

Результаты измерения электрофизических параметров образца на базе НПК с плотностью тока анодирования 70 mA/cm^2 представлены на рисунке 4. Твердый раствор, как и подложка, демонстрирует электронный тип проводимости. Об этом свидетельствует отрицательное значение коэффициента Зеебека S образцов, который обладает максимальной по модулю величиной (0,388 мВ/К) при комнатной температуре, однако уменьшается при более высоких температурах вследствие вклада собственной проводимости. Комбинация высокого значения S и низкого значения удельного сопротивления обеспечивает в достаточной мере выдающиеся показатели фактора мощности PF , при высоких температурах превышающего таковой в монокристаллическом кремнии в 1,5–2 раза.

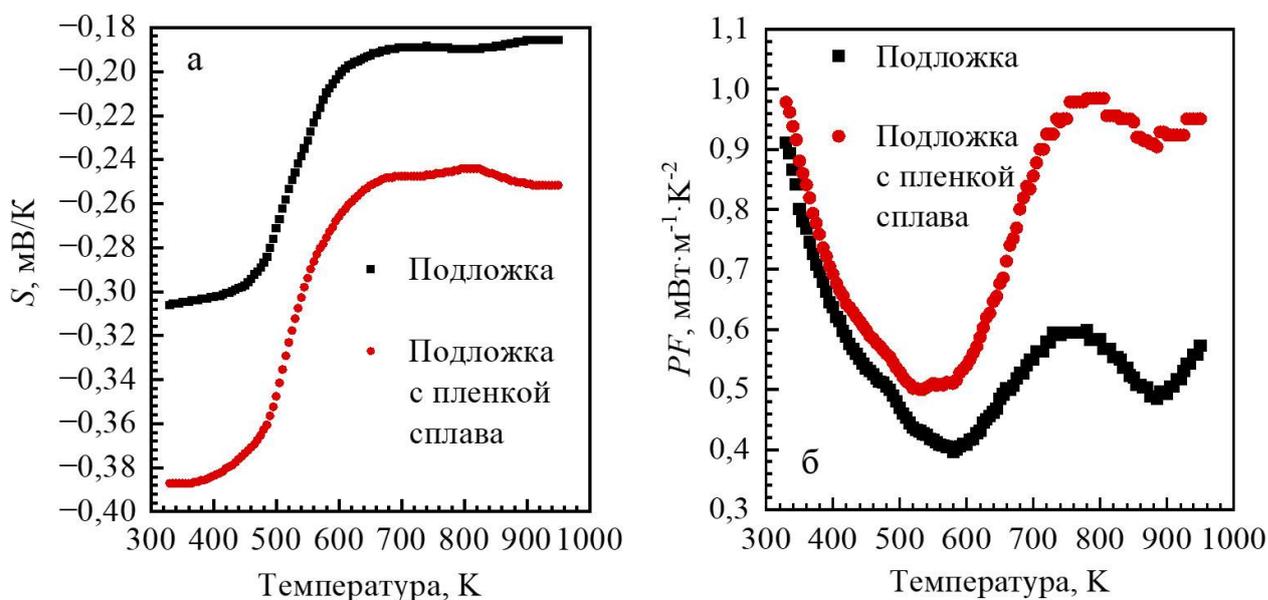


Рисунок 4 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а) и фактора мощности PF (б) для подложки КЭС 0,01 (100) и аналогичной подложки с сформированной на ее поверхности пленкой $\text{Si}_{0,28}\text{Ge}_{0,72}$ толщиной 0,75 мкм на базе анодного НПК

Изображения аналогичной серии образцов на базе слоев КН (рисунок 5), пористость которых регулировалась путем изменения времени осаждения маски серебра, также демонстрируют меньшую толщину пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ по сравнению с исходным слоем КН (~1,6 мкм против 2,2 мкм). Результаты XRD до БТО практически идентичны наблюдаемым на анодном НПК. Максимумы, характерные для чистого индия и серебра, после осаждения индия и германия отсутствуют, а вместо них наблюдаются In_4Ag_9 (411), (332) и (600), а также InAg_3 (220), что указывает на сплавление индия и серебра. После БТО отмечается присутствие Ge (111), (102), (131) и (112), а также SiGe (100), (111), (112), (004), (200)/(220) и (131).

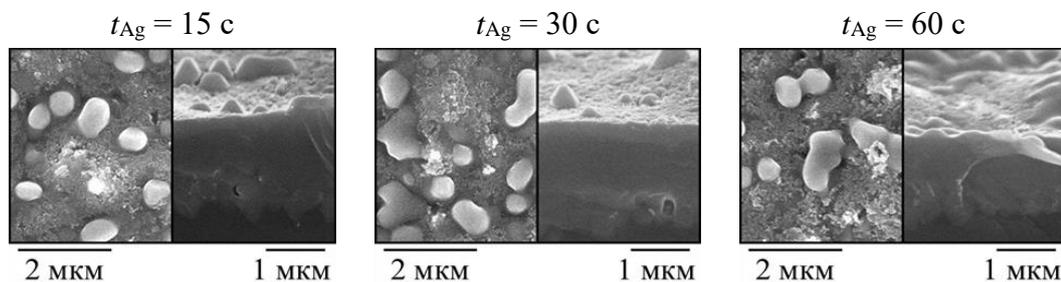


Рисунок 5 – РЭМ-изображения поверхностей и сколов пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, сформированных на базе КН с различным временем осаждения частиц серебра t_{Ag}

Рамановские спектры образцов обоих типов демонстрируют полосы, соответствующие Si (LO) и Ge (LO). После БТО в спектре появляется третья

полоса при 405 см^{-1} , соответствующая $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. Отжиг также приводит к смещению полосы кремния, что может быть обусловлено механической деформацией из-за несоответствия параметров решеток материалов.

Зависимости электрофизических параметров $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на базе КН с временем осаждения серебра $t_{\text{Ag}} = 60 \text{ с}$ представлены на рисунке 6. При температурах ниже 550 К коэффициент Зеебека образца с пленкой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ достигает 0,81 мВ/К. При повышении температуры начинается генерация собственных носителей заряда на межзонных переходах, и полупроводник переходит в область собственной проводимости. Поскольку подвижность электронов больше, чем дырок, и применяется кремний p -типа, знак S изменяется с положительного на отрицательный при 550–950 К. Поведение PF (в частности, наблюдаемые минимум при температурах порядка 550 К и последующий рост) напрямую обусловлено изменением типа основных носителей заряда в слое. Рассчитанное значение меньше, чем в литературных источниках, что объясняется низкой электропроводностью образца.

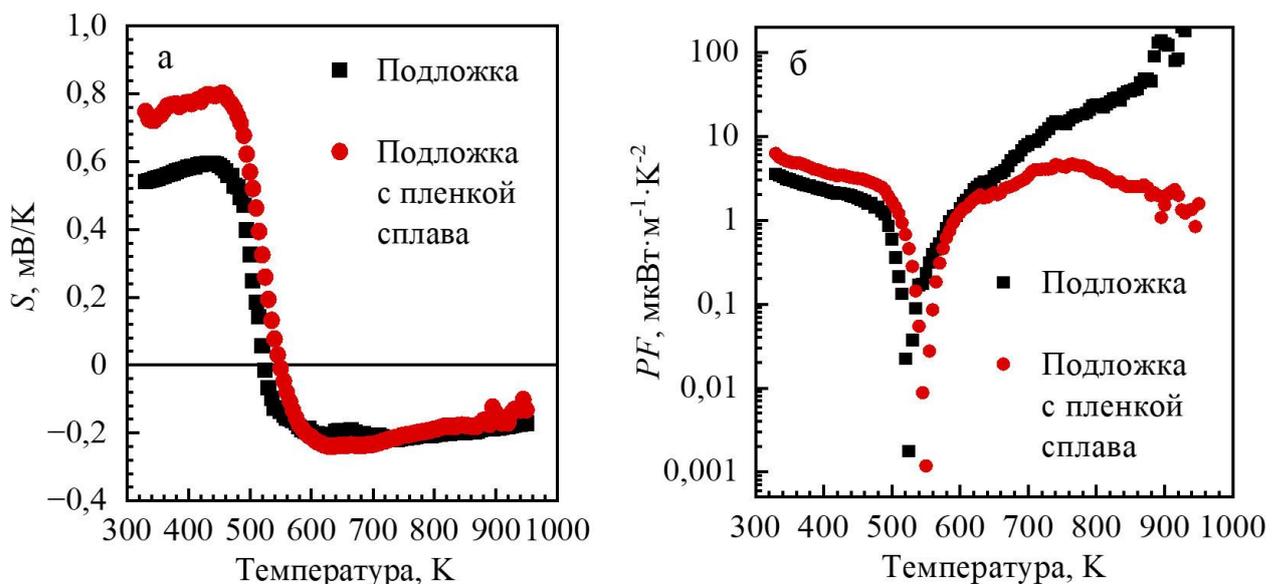


Рисунок 6 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а) и фактора мощности PF (б) для исходной кремниевой подложки КДБ 12 (100) и аналогичной подложки с сформированной на ее поверхности пленкой $\text{Si}_{0,29}\text{Ge}_{0,71}$ толщиной 1,55 мкм на базе массивов КН

Экспериментальные данные, полученные в различных режимах изготовления слоев НПК, сведены в таблицу 1. Состав $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ определялся путем проведенных на основе литературных источников косвенных расчетов с использованием соотношений интенсивностей зарегистрированных полос комбинационного рассеяния.

Таблица 1 – Сравнение структурных параметров и состава пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ на основе слоев анодного НПК и массивов КН, полученных при различных плотностях тока анодирования j и значениях времени осаждения серебра t_{Ag}

Тип и режим формирования пористой матрицы		Пористость, %	Толщина исходного пористого слоя, мкм	Толщина полученной пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, мкм	Состав полученной пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$
Анодный НПК	$j = 50 \text{ мА/см}^2$	65	1,20	0,80	$\text{Si}_{0,69}\text{Ge}_{0,31}$
	$j = 70 \text{ мА/см}^2$	70	1,00	0,75	$\text{Si}_{0,28}\text{Ge}_{0,72}$
	$j = 90 \text{ мА/см}^2$	75	1,40	0,70	$\text{Si}_{0,17}\text{Ge}_{0,83}$
Массивы КН	$t_{\text{Ag}} = 15 \text{ с}$	55	2,20	1,70	$\text{Si}_{0,68}\text{Ge}_{0,32}$
	$t_{\text{Ag}} = 30 \text{ с}$	65	2,00	1,70	$\text{Si}_{0,44}\text{Ge}_{0,56}$
	$t_{\text{Ag}} = 60 \text{ с}$	70	2,00	1,55	$\text{Si}_{0,29}\text{Ge}_{0,71}$

На основании результатов рамановской термометрии рассчитаны значения теплопроводности пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ при температуре 900 К, составившие 1,20 и 3,32 Вт/(м·К) для образцов на базе анодного НПК и массивов КН, что дает величины ZT 0,77 и 0,0005 соответственно. Термоэлектрические свойства образцов p -типа на базе массивов КН являются неудовлетворительными в связи с крайне высоким удельным сопротивлением применяемых кремниевых подложек. Для устранения данного недостатка они могут быть подвергнуты дополнительной имплантации легирующей примеси (как до, так и после термообработки), а их основным преимуществом является отсутствие необходимости в электрическом контакте для создания пористой матрицы, что обеспечивает возможность формирования слоев твердого раствора на базе пленок кремния, нанесенных на диэлектрические подложки.

Для дальнейшей оценки и непосредственного изготовления образцов ТЭГ в качестве материала p -типа применялся твердый раствор кремний-германий, полученный на базе анодного НПК на пластинах КДБ 0,03 (100). Данный материал обладает величиной $\kappa = 1,43 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и несколько меньшим значением $ZT = 0,36$, обусловленным более низким уровнем легирования применяемых подложек. Прототип ТЭГ изготовлен на базе полосок пластин КЭС 0,01 и КДБ 0,03 с пленками $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, сформированными на их поверхности с использованием анодного НПК. Полоски были закреплены на подложке плавленного кварца и последовательно электрически соединены. Для снятия характеристик прототип соединялся с нагревательной и охлаждающей системами, а также с измерительной системой, включающей тепловизор для установления значений температуры на горячей T_1 и холодной T_2 сторонах, а также измеритель для регистрации значений напряжения и тока.

Зарегистрированы значения напряжения и тока без нагрузки, а также при использовании в качестве нагрузки резисторов с различным сопротивлением,

включаемых в цепь между измерителем тока и выводами ТЭГ. С их помощью рассчитаны значения выходной мощности устройства (рисунок 7). Прототип и его аналог, использующий в качестве термоэлектрических элементов полоски пластин без пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, также сравнивались напрямую с применением резистивной нагрузки 9 кОм (рисунок 8).

Полученные результаты показывают, что образец на базе $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ демонстрирует значительно более высокую чувствительность к изменению температуры. Наибольшую эффективность прототип демонстрирует при нагрузках 8–15 кОм, где характеризуется выходной мощностью до 44 нВт при разнице температур 18 °С между горячей и холодной сторонами.

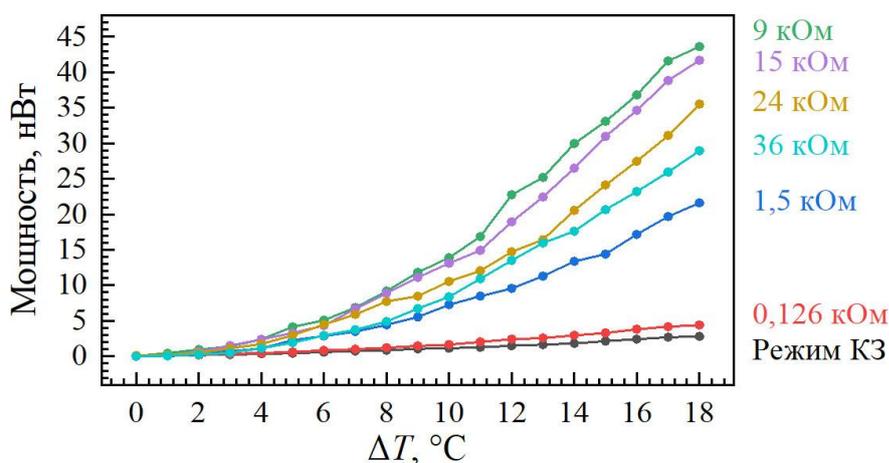


Рисунок 7 – Зависимости мощности ТЭГ от разницы температур ΔT между горячей и холодной сторонами устройства, зарегистрированные при использовании в качестве нагрузки резисторов с различным номиналом

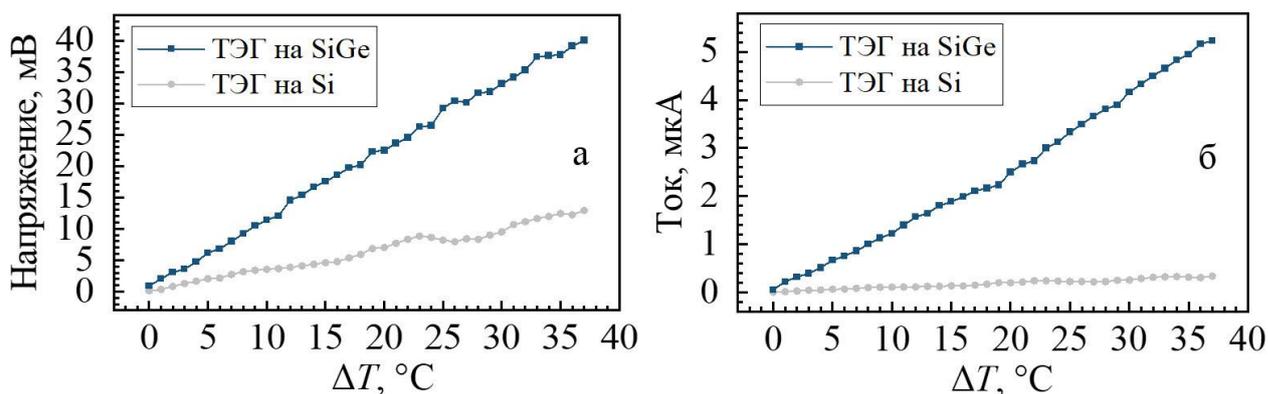


Рисунок 8 – Зависимости напряжения (а) и тока (б) между выводами ТЭГ от разницы температур ΔT между горячей и холодной сторонами устройства, зарегистрированные при резистивной нагрузке 9 кОм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Разработаны режимы формирования слоев анодного нанопористого кремния и массивов кремниевых нанонитей, обладающих схожими структурными параметрами (пористостью 55–75 % и диаметром пор в пределах до 90 нм) и пригодных для применения в качестве структурных матриц для заполнения другими материалами [8–А].

2. Установлено, что предварительное химическое или термическое окисление стенок пор, а также использование раствора низкой температуры (5 °С) и высокой кислотности ($\text{pH} \leq 2,0$) позволяет локализовать процесс электрохимического осаждения индия из водных растворов сульфата индия в донной части пор пористого кремния, формируемого электрохимическим анодированием [1–А, 2–А, 12–А, 13–А, 14–А, 17–А, 18–А, 19–А].

3. Установлено, что применение импульсных режимов электролиза с временем импульса до 3 с и временем паузы более 120 с позволяет полностью локализовать процесс электрохимического осаждения наночастиц индия из водных растворов сульфата индия в донной части пор между массивами кремниевых нанонитей, формируемыми металл-стимулированным химическим травлением [3–А, 8–А, 11–А].

4. Установлено, что поры пористого кремния с локализованными в их донной части наночастицами индия могут быть заполнены германием при его электрохимическом росте по механизму жидкость–жидкость–твердое тело с использованием растворов на основе оксида германия, а также выявлено оптимальное соотношение параметров процесса, обеспечивающее равномерное заполнение пор германием без нарушения структурной целостности слоя [5–А, 8–А, 16–А, 21–А, 20–А].

5. Установлено, что быстрый термический отжиг пористого кремния, поры которого заполнены германием, позволяет обеспечить формирование пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, толщина которых определяется толщиной исходного пористого слоя, а элементный состав – структурными параметрами и характером заполнения пор германием [4–А, 9–А, 10–А, 15–А].

6. Разработаны феноменологические модели процессов электрохимического осаждения индия в пористый кремний, а также последующего электрохимического осаждения германия, основанные на результатах изучения структуры и свойств образцов и позволяющие объяснить наблюдаемые закономерности зарождения и роста наночастиц индия и кристаллов германия в зависимости от параметров процесса

и обеспечить конфигурацию осадка, требуемую для выполнения конкретной практической задачи [6–А, 7–А].

7. Установлено, что пленки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, полученные термообработкой заполненных германием слоев пористого кремния, обладают хорошими термоэлектрическими характеристиками, в частности, высоким коэффициентом Зеебека. Разработан и изготовлен прототип термоэлектрического преобразователя, использующий образцы $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ электронного и дырочного типов проводимости и демонстрирующий более высокую чувствительность к изменению температуры и выходную мощность по сравнению с контрольным образцом на базе монокристаллического кремния [9–А, 10–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для разработки нового технологического подхода к формированию пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, являющегося более простым в реализации по сравнению с традиционными функциональными аналогами. Рекомендуется продолжение исследовательских работ, направленных на формирование пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ предложенным методом на диэлектрических подложках, либо перенос на них уже сформированных пленок.

Перспективы использования полученных пленок $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ в составе термоэлектрических преобразователей подтверждаются справками о возможном практическом применении результатов в Научно-практическом центре Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, а также в Институте перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Зеленоград, Россия). На основании результатов выполненной оценки было установлено, что сформированные пленки проявляют выраженные термоэлектрические свойства и демонстрируют коэффициент Зеебека до 3 мВ/К, а термоэлектрический генератор на их основе позволяет обеспечить эффективное преобразование тепла в электричество и характеризуется выходной мощностью до 40 нВт при разнице температур 18 °С между горячей и холодной сторонами устройства. Отдельные результаты диссертации (в частности, закономерности формирования пленок кремний-германий на основе слоев нанопористого кремния, формируемого электрохимическим анодированием, а также их структурные, электрофизические и оптические свойства) внедрены в учебный процесс в 2024/2025 учебном году на кафедре микро- и нанoeлектроники БГУИР, что подтверждается соответствующим актом внедрения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в рецензируемых научных журналах

1–А. Влияние окисления пористого кремния на формирование нанокompозитов пористый кремний/индий электрохимическим методом / Н. Л. Гревцов, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко, И. М. Гаврилин, А. А. Дронов, С. А. Гаврилов // Письма в Журнал технической физики. – 2021. – Т. 47, № 7. – С. 49–51.

2–А. Electrochemical Deposition of Indium into Oxidized and Unoxidized Porous Silicon / N. Grevtsov, E. Chubenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov // Thin Solid Films. – 2021. – Vol. 734, No 138860. – P. 1–7.

3–А. Selective Electrochemical Deposition of Indium in-Between Silicon Nanowire Arrays Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching / N. Grevtsov, E. Chubenko, V. Petrovich, V. Bondarenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov // Materialia. – 2022. – Vol. 21, No 101337. – P. 1–8.

4–А. A New Approach for Producing of Film Structures Based on $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ / I. Gavrilin, N. Grevtsov, A. Pavlikov, A. Dronov, E. Chubenko, V. Bondarenko, S. Gavrilov // Materials Letters. – 2022. – Vol. 313, No 131802. – P. 1–4.

5–А. Germanium Electrodeposition into Porous Silicon for Silicon-Germanium Alloying / N. Grevtsov, E. Chubenko, V. Bondarenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov // Materialia. – 2022. – Vol. 26, No 101558. – P. 1–8.

6–А. Спектры комбинационного рассеяния тонких пленок сплава кремний/германий на основе пористого кремния / Е. Б. Чубенко, Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко, И. М. Гаврилин, А. В. Павликов, А. А. Дронов, Л. С. Волкова, С. А. Гаврилов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2022. – Т. 89, № 5. – С. 614–620.

7–А. Электрический транспорт в пористых структурах Si-Ge/c-Si, сформированных электрохимическим осаждением германия в пористый кремний / Д. Л. Горошко, И. М. Гаврилин, А. А. Дронов, О. А. Горошко, Л. С. Волкова, Н. Л. Гревцов, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко // Известия вузов. Электроника. – 2023. – Т. 28, № 6. – С. 734–745.

8–А. Composition-Adjustable Silicon-Germanium Alloy Films Based on Porous Silicon / N. Grevtsov, E. Chubenko, V. Bondarenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov, G. Rymski, K. Yanushkevich, D. Goroshko, E. Argunov // Materials Today Communications. – 2023. – Vol. 38. – P. 107886.

9–А. Thermoelectric Materials Based on Cobalt-Containing Sintered Silicon-Germanium Alloys / N. Grevtsov, E. Chubenko, V. Bondarenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov, D. Goroshko, O. Goroshko, G. Rymski, K. Yanushkevich // Materials Research Bulletin. – 2025. – Vol. 184, No 113258.

10–А. Impact of Porous Silicon Thickness on Thermoelectric Properties of Silicon-Germanium Alloy Films Produced by Electrochemical Deposition of Germanium into Porous Silicon Matrices Followed by Rapid Thermal Annealing / N. Grevtsov, E. Chubenko, I. Gavrilin, D. Goroshko, O. Goroshko, I. Tsiniakin, V. Bondarenko, M. Murtazin, A. Dronov, S. Gavrilov // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2025. – Vol. 187, No 109148.

11–А. 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.

Статьи в сборниках материалов конференций, семинаров

12–А. Гревцов, Н. Л. Особенности электрохимического осаждения индия в окисленный пористый кремний / Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко // *Материалы и структуры современной электроники : материалы IX Междунар. науч. конф., Минск, 14–16 окт. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]*. – Минск : БГУ, 2020. – С. 315–320.

13–А. Гревцов, Н. Л. Нанокompозитные материалы на основе пористого кремния и легкоплавких металлов / Н. Л. Гревцов, В. П. Бондаренко, В. Л. Ланин // *Материалы и структуры современной электроники : материалы IX Междунар. науч. конф., Минск, 14–16 окт. 2020 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]*. – Минск : БГУ, 2020. – С. 320–324.

14–А. Гревцов, Н. Л. Формирование слоев пористого кремния для создания гетероэпитаксиальных и композитных структур / Н. Л. Гревцов, У. П. Лопато, Е. Б. Чубенко, А. А. Дронов, С. А. Гаврилов // *XI Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем – МЭС–2022»: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 1 марта 2022 г. / Московское науч.-технич. общ-тво радиотехники, электроники и связи им. А. С. Попова ; редкол.: А. Л. Стемповский (гл. ред.) [и др.]*. – М., 2022. – С. 150–156.

15–А. Nanocomposites and Alloys Based on Porous Silicon Filled with Metals and Semiconductors / N. Grevtsov, U. Lopato, A. Dolgyi, E. Chubenko, V. Bondarenko, A. Smirnov, A. Stsiapanau, A. Dronov, I. Gavrilin, S. Gavrilov // *International Conference on Display Technology : proc. book Intern. Scient. Conf., Hefei, 1–3 April 2024. – Vol. 55, iss. S1. – P. 231–236.*

16–А. Гревцов, Н. Л. Формирование сплавов кремний-германий на основе массивов кремниевых нанонитей / Н. Л. Гревцов // *Материалы и структуры современной электроники : материалы X Междунар. науч. конф., Минск, 16–18 окт. 2024 г. / Белорус. гос. ун-т ; редкол.: В. Б. Оджаев (гл. ред.) [и др.]*. – Минск : БГУ, 2024.

Тезисы докладов на научных конференциях

17–А. Indium-Filled Porous Silicon Formed by Electrochemical Deposition / N. Grevtsov, E. Chubenko, V. Bondarenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov // Applied Nanotechnology and Nanoscience : Papers from the Inter. conf., Online, 24–26 Mar. 2021 / ed.: N. Pinna. – Montrouge : PremC, 2021. – P. 109–110.

18–А. Indium Electrodeposition into Porous Silicon: Effect of Processing Parameters on Metal Distribution / N. Grevtsov, E. Chubenko, V. Bondarenko, I. Gavrilin, A. Dronov, S. Gavrilov // Papers from the 29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Mikulov, 18–21 Apr. 2021 / International Society of Electrochemistry ; ed.: K. Bouzek. – Lausanne : ISE, 2021.

19–А. Effect of Heat Treatment on the Morphology and Composition of Silicon-Germanium Nanocomposite / I. Gavrilin, A. Dronov, N. Grevtsov, A. Pavlikov, E. Chubenko, V. Bondarenko // Physics and Technology of Nanostructured Materials : Papers from Sixth Asian School-Conference, Vladivostok, 25–29 Apr. 2022 / Far Eastern Federal University ; ed.: N. G. Galkin. – Vladivostok : FEFU, 2022. – P. 225.

20–А. Электрохимическое осаждение германия в пористый кремний с последующим переносом слоя / Н. Л. Гревцов, Е. Б. Чубенко, В. П. Бондаренко, И. М. Гаврилин, А. А. Дронов, С. А. Гаврилов // Электрохимия–2023 : Материалы Всерос. конф. по электрохимии с международным участием, Москва, 23–27 октября 2023 г. ; редкол.: А. А. Воротынец (гл. ред.) [и др.]. – М. : ИФХЭ РАН, 2023. – С. 211–212.

21–А. Электронный отжиг заполненного германием пористого кремния для формирования пленок сплавов кремний-германий / Н. Л. Гревцов, Е. Б. Чубенко, И. А. Кашко, В. П. Бондаренко, И. М. Гаврилин, А. А. Дронов, С. А. Гаврилов, Д. В. Жигулин // Электронно-лучевые технологии и рентгеновская оптика в микроэлектронике : материалы Второй объединенной конф., Черноголовка, 13–16 нояб. 2023 г. ; редкол.: Д. В. Рощупкин [и др.]. – Черноголовка : НИИМЭ, 2023. – С. 181–182.



РЭЗІЮМЭ

Граўцоў Мікіта Леанідавіч

Пленкі цвёрдых раствораў крэмній-германій на аснове нанопорыстага крэмнію для тэрмаэлектрычных пераўтваральнікаў

Ключавыя словы: порысты крэмній, крэмніявыя нананіці, германій, цвёрдыя растворы крэмній-германій, нанаструктуры, тэрмаэлектрычныя генератары.

Мэта рыботы: усталяванне заканамернасцяў электрахімічнага аблогі індые і германію ў нанопорысты крэмній з выкарыстаннем механізму вадкасць–вадкасць–цвёрдае цела, а таксама наступнай тэрмічнай апрацоўкі атрыманых структур для фармавання пленак цвёрдага раствора крэмній-германій для выкарыстання ў складзе тэрмаэлектрычных пераўтваральнікаў.

Метады даследавання: сканавальная электронная мікраскапія, энергадысперсійная рэнтгенаўская спектраскапія, рэнтгенаўская дыфракцыя, раманаўская спектраскапія, вальтампераметрыя.

Атрыманыя вынікі і іх навізна: устаноўлены заканамернасці лакалізаванага электрахімічнага аблогі індые ў доннай частцы пластоў нанопорыстага крэмнію, якія фарміруюцца электрахімічным анадаваннем, а таксама масіваў крамяневых нананіцей, якія фарміруюцца метал-стымуляваным хімічным тручэннем. Устаноўлены заканамернасці запаўнення пор з лакалізаваным у іх індыевым уляганнем германіем з выкарыстаннем электрахімічнага росту па механізме вадкасць–вадкасць–цвёрдае цела. Упершыню ўстаноўлена магчымасць сінтэзу пленак цвёрдага раствора крэмній-германій шляхам хуткай тэрмічнай апрацоўкі пластоў нанопорыстага крэмнію, поры якога запоўнены германіем. Распрацавана і рэалізавана на практыцы канструкцыя прататыпа тэрмаэлектрычнага пераўтваральніка на аснове пленак цвёрдага раствора крэмній-германій электроннага і дзіркавага тыпаў праводнасці.

Ступень выкарыстання: вынікі дысертацыйнага даследавання ўкаранены ў навучальны працэс БДУІР, апрабаваны ў НПЦ НАН Беларусі па матэрыялазнаўстве, выкарыстоўваюцца ў Нацыянальным даследчым ўніверсітэце «Маскоўскі інстытут электроннай тэхнікі» (Зеленаград, Расія).

Вобласць прымянення: высокатэмпературныя тэрмаэлектрычныя пераўтваральнікі для ўжывання ў складзе датчыкаў і генератараў энергіі, у тым ліку ў касмічнай галіне.

РЕЗЮМЕ

Гревцов Никита Леонидович

Пленки твердых растворов кремний-германий на основе нанопористого кремния для термоэлектрических преобразователей

Ключевые слова: пористый кремний, кремниевые нанонити, германий, твердые растворы кремний-германий, наноструктуры, термоэлектрические генераторы.

Цель работы: установление закономерностей электрохимического осаждения индия и германия в нанопористый кремний с использованием механизма жидкость–жидкость–твердое тело, а также последующей термической обработки полученных структур для формирования пленок твердого раствора кремний-германий для использования в составе термоэлектрических преобразователей.

Методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, вольтамперометрия.

Полученные результаты и их новизна: установлены закономерности локализованного электрохимического осаждения индия в донной части слоев нанопористого кремния, формируемых электрохимическим анодированием, а также массивов кремниевых нанонитей, формируемых металл-стимулированным химическим травлением. Установлены закономерности заполнения пор с локализованным в них индиевым осадком германием с использованием электрохимического роста по механизму жидкость–жидкость–твердое тело. Впервые установлена возможность синтеза пленок твердого раствора кремний-германий путем быстрой термической обработки слоев нанопористого кремния, поры которого заполнены германием. Разработана и реализована на практике конструкция прототипа термоэлектрического преобразователя на основе пленок твердого раствора кремний-германий электронного и дырочного типов проводимости.

Степень использования: результаты диссертационного исследования внедрены в учебный процесс БГУИР, апробированы в НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, используются в НИУ «МИЭТ» (Зеленоград, Россия).

Область применения: высокотемпературные термоэлектрические преобразователи для применения в составе датчиков и генераторов энергии, в том числе в космической отрасли.

SUMMARY

Nikita Grevtsov

Silicon-Germanium Alloy Films Based on Nanoporous Silicon for Thermoelectric Converters

Keywords: porous silicon, silicon nanowires, germanium, silicon-germanium alloys, nanostructures, thermoelectric generators.

Aim of the work: investigation of regularities inherent to electrochemical deposition of indium into nanoporous silicon layers followed by deposition of germanium using the liquid–liquid–solid growth mechanism, as well as the subsequent thermal treatment of the obtained structures in order to form silicon-germanium alloy films for use in thermoelectric devices.

Research methods: scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, voltammetry.

The obtained results and their novelty: the regularities inherent to localized electrochemical deposition of indium in the bottommost regions of nanoporous silicon layers formed by electrochemical anodization, as well as arrays of silicon nanowires formed by metal-assisted chemical etching are established. The regularities of filling indium-decorated pore channels with germanium using the electrochemical liquid-liquid-solid growth mechanism are investigated. The possibility of synthesizing silicon-germanium alloy films by rapid thermal processing of nanoporous silicon layers with germanium-filled pores, is established for the first time. A prototype thermoelectric converter based on *n*- and *p*-type silicon-germanium alloy films is developed and successfully constructed.

Implementation of the results: the results of the dissertation have been implemented in the educational process of BSUIR, approved at the National Research Center of the National Academy of Sciences of Belarus on materials science, as well as employed at the National Research University “Moscow Institute of Electronic Technology” (Zelenograd, Russia).

Fields of application: high-temperature thermoelectric converters for sensors and power generators, including those for space applications.

Научное издание

**Гревцов
Никита Леонидович**

**ПЛЕНКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ-ГЕРМАНИЙ
НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНИЯ
ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы
(материалы для электроники и фотоники)

Подписано в печать 02.03.2026. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 1,63. Уч.-изд. л. 1,4. Тираж 60 экз. Заказ 33.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий №1/238 от 24.03.2014,
№2/113 от 07.04.2014, №3/615 от 07.04.2014.
Ул. П. Бровки, 6, 220013, г. Минск