МЕХАНИКА ДЕФОРМИРУЕМОГО ТВЁРДОГО ТЕЛА

Научная статья УДК 620.3+538.975+543.442.2+548.25 https://doi.org/10.24866/2227-6858/2025-1/27-42

Обзор химических и эпитаксиальных методов, используемых при формировании низкоразмерных силицидов

Дмитрий Владимирович Фомин, Алексей Вячеславович Поляков[⊠], Илья Олегович Шолыгин, Илья Александрович Рябов

Амурский государственный университет, Благовещенск, Российская Федерация polyakov_a_1999@mail.ru

Аннотация. В статье представлен обзор химических и эпитаксиальных методов, используемых для формирования низкоразмерных силицидов. Литературный обзор позволил установить, какие методы являются более предпочтительными при формировании силицидов с определёнными свойствами. Силициды металлов являются востребованными материалами для производства, фото- и термоэлектрических преобразователей, оптических датчиков и т.д., поэтому у исследователей они вызывают большой интерес. В ходе анализа литературных источников установлено, что для получения плёнок силицидов тугоплавких металлов эффективно лазерно-индуцированное химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) и ХОГФ в плазме. Для синтеза плёнок со структурой наноразмерных нитей оптимальным методом является химическое осаждение из газовой фазы в трубчатой печи. Формирование плёнок с полупроводниковым характером проводимости эффективно проводить путём нанесения металла на кремний с последующим испарением или распылением и термообработкой, а также внедрения атомов металла из нанесённой на поверхность Si металлической плёнки ионами инертных газов. Для синтеза твёрдого раствора, включающего полупроводниковые силициды металлов, оптимальным методом является прямое сплавление элементов с последующим горячим прессованием. Для формирования легированных плёнок соединений металлов с кремнием со слаборазвитым рельефом с заданной толщиной при стабильной скорости осаждения хорошо зарекомендовавшим себя является метод молекулярно-лучевой эпитаксии. Менее затратными методами получения плёнок силицидов, по сравнению с вышеописанными, являются твердофазная и реактивная эпитаксии.

Ключевые слова: силициды, низкоразмерные материалы, химические и эпитаксиальные методы, структурные свойства

Для цитирования: Фомин Д.В., Поляков А.В., Шолыгин И.О., Рябов И.А. Обзор химических и эпитаксиальных методов, используемых при формировании низкоразмерных силицидов // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2025. № 1(62). С. 27–42.

Финансирование: внутренний грант АмГУ 2024–2025 года.

MECHANICS OF DEFORMABLE SOLIDS

Original article

Chemical and epitaxial methods of forming low-dimensional materials

Dmitriy V. Fomin, Aleksey V. Polyakov[∞], Ilya O. Sholygin, Ilya A. Ryabov

Amur State University, Blagoveshchensk, Russian Federation ⊠ polyakov_a_1999@mail.ru

Abstract. The article provides an overview of chemical and epitaxial methods for the formation of low-dimensional silicides. The literature review allowed us to determine which methods are more preferable in the formation

[©] Фомин Д.В., Поляков А.В., Шолыгин И.О., Рябов И.А., 2025

of silicides with certain properties. Metal silicides are in demand materials for the production of photoelectric and thermoelectric converters, optical sensors, etc., therefore, they are of great interest to researchers. An analysis of literature sources has shown that laser-induced chemical vapor deposition from the gas phase (LCVD) and LCVD in plasma is effective for producing films of silicides of refractory metals. For the synthesis of films with the structure of nanoscale filaments, chemical deposition from the gas phase in a tubular furnace is the optimal method. The formation of films with a semiconductor conductivity is effectively carried out by applying metal to silicon, followed by evaporation or spraying and heat treatment, as well as the introduction of metal atoms from the metal film deposited on the surface of Si ions of inert gases. For the synthesis of a solid solution including semiconductor metal silicides, the optimal method is direct fusion of elements followed by hot pressing. For the formation of alloyed films of metal compounds with silicon with a poorly developed relief with a given thickness at a stable deposition rate, the method of molecular beam epitaxy is well-proven. Solid-phase and reactive epitaxy are less expensive methods for producing silicide films than those described above.

Keywords: silicides, low-dimensional materials, chemical and epitaxial methods, structural properties *For citation:* Fomin D.V., Polyakov A.V., Sholygin I.O., Ryabov I.A. Chemical and epitaxial methods of forming low-dimensional materials. *FEFU: School of Engineering Bulletin*, 2025, no. 1(62), pp. 27–42. (In Russ.). *Foundation:* AmSU internal grant 2024–2025.

Введение

К силицидам относятся бинарные соединения металлов с кремнием. Особый интерес у научного сообщества эти соединения вызывают как материалы для производства фото- и термоэлектрических преобразователей, оптических датчиков и т.д. При этом исследуются силициды, широко доступные в земной коре, что приводит к удешевлению готовых электронных компонентов. Для получения силицидов используют различные методы, которые можно разделить на химические и эпитаксиальные. К цели данной работы относится выявление наиболее оптимальных методов формирования соединений металлов с кремнием для решения конкретных задач. Для достижения поставленной цели необходимо было на основе литературных данных провести анализ эффективности химических и эпитаксиальных технологий, используемых при формировании силицидов. Данная статья направлена на расширение представлений у исследователей о возможности применения тех или иных методов формирования силицидов с требуемыми свойствами.

Материалы и методы

На основе вышеперечисленного можно заключить, что соединения металлов с кремнием представляют большой интерес для микро- и наноэлектроники. Однако остаётся открытым вопрос формирования этих материалов с заданными свойствами. Во многом это определяется самими методами, являющимися, как правило, химическими или эпитаксиальными. К наиболее известным относятся: химическое осаждение из газовой фазы, нанесение металла на кремний путём испарения с последующей термообработкой, внедрение атомов металла из нанесённой на кремниевую подложку металлической плёнки ионами инертных газов, прямое сплавление элементов с последующим горячим прессованием. К эпитаксиальным методам относятся молекулярно-лучевая, твердофазная и реактивная эпитаксии.

Результаты анализа эффективности формирования силицидов химическими методами

Одним из вышеперечисленных химических методов является осаждение из газовой фазы. Существует несколько способов реализации указанного метода. К одному из них относится химическое осаждение из паровой фазы с использованием лазерного излучения. Так, в работе [1] был осуществлён синтез плёнок дисилицида титана (TiSi₂). Они осаждались из смеси двух газов, а именно силана (SiH₄) и хлорида титана (TiCl₄), с помощью CO₂- и эксимерного лазеров. CO₂-лазер применялся для того, чтобы инициировать осаждение путём термического разложения SiH₄. Эксимерный лазер использовался для необходимости активировать осаждение путём фотолитической диссоциации TiCl₄. Лазерное излучение обеспечивало локальный нагрев части подложки, на которой происходила химическая реакция. Температура данной подложки зависела от мощности CO₂-лазера. Контроль температуры прогрева подложки осуществлялся инфракрасной пирометрической системой, которая использовалась в качестве датчика системы обратной связи на базе персонального компьютера, управляющей мощностью CO₂-лазера (рис. 1).



Рис. 1. Схема экспериментальной установки лазерно-индуцированного химического осаждения из паровой фазы [2] Fig. 1. Scheme of an experimental installation of laser-induced chemical vapor deposition [2]

Это позволяло регулировать температуру прогрева подложки независимо от температуры газа в реакторе. Благодаря высокой температуре газа в реакторе (её величина составляла от 1400 до 2300 °C) эффективно устранено загрязнение осаждённых слоёв хлором. Перед подачей газовой смеси реактор откачивали до давления порядка 10⁻³ Па [1; 2]. Формирование плёнки дисилицида титана происходило в результате химической реакции:

$$TiCl_4 + 2SiH_4 = TiSi_2 + 4H_2 + 2Cl_2.$$
 (1)

Было установлено, что температура прогрева подложки оказывает влияние на морфологию и кристаллическую структуру сформированной плёнки TiSi₂. Гладкие плёнки с удельным сопротивлением 20 мком см были получены в результате их нанесения на подложку. Вначале температура прогрева подложки была низкой (400 °C), затем был выполнен отжиг при более высокой температуре (от 650 до 800 °C) [1].

В статье [3] предлагается другой способ реализации метода химического осаждения из газовой фазы для формирования плёнок дисилицида титана $TiSi_2$. Это химическое осаждение из паровой фазы в плазме. Рост плёнок дисилицида титана осуществлялся на подложках кремния. Формирование проводилось из смеси хлорида титана и силана. На первом этапе при температуре 450 °C выполнялось химическое осаждение плёнок силицида титана (TiSi). При этом были получены следующие структуры: аморфный кремний толщиной 100 нм, силицид титана толщиной 120 нм и аморфного слоя кремния толщиной 15 нм. Благодаря плазменной обработке происходила очистка границы раздела кремниевой подложки с плёнкой. В этих структурах нижний слой аморфного кремния является избыточным кремнием при последующей термообработке, а верхний слой является слоем, предотвращающим окисление силицида титана. Второй этап заключался в отжиге сформированных структур. Температура отжига составляла 650 °C. Это привело к получению слоёв дисилицида титана, значение удельного сопротивления которых составило 14 мкОм·см, близкое к объёмному TiSi₂ (10 мкОм·см). Формирование этих соединений титана с кремнием происходило также согласно уравнению химической реакции (1) [3].

Получение гетероструктур TiSi₂/Si можно выполнять на кремниевых подложках, обладающих различным типом проводимости, в зависимости от конкретных задач, в частности для формирования приборных структур на основе полупроводников. Соединения тугоплавких металлов с кремнием, в частности дисилицид титана, используются в МОП-технологии изготовления полевых транзисторов. Это обусловлено тем, что аморфные плёнки дисилицида титана являются полупроводниковым материалом [3–6].

Таким образом, вышеописанные способы реализации метода химического осаждения из паровой фазы (лазерно-индуцированное или в плазме) являются хорошо себя зарекомендовавшими для синтеза силицидов тугоплавких металлов с минимальным содержанием примесей.

В то же время возможна реализация метода химического осаждения из газовой фазы без использования лазерного излучения и плазмы. В работах [7; 8] предлагаются способы формирования силицидов менее тугоплавких металлов, по сравнению с титаном, в трубчатой печи. В статье [7] представлен их синтез на основе протекания химической реакции подложки металла с раствором кремнийсодержащего неорганического соединения при атмосферном давлении. Таким способом были получены толстые (толщиной от 120 до 180 нм) и тонкие (толщиной от 20 до 80 нм) наноплёнки силицидов никеля на подложке Ni [7]. Формирование проходило так. Вначале выполнялся нагрев подложки до 900 °C в течение 10 минут в атмосфере N₂. Затем в реакционную камеру был введён трихлорсилан (SiHCl₃) с помощью газаносителя водорода (H₂), проходящего через барботёр, содержащий SiHCl₃. Вместе с этим был добавлен отдельный поток H₂ в виде разбавленного газа (рис. 2). Далее происходила химическая реакция (рис. 3) в течение 30 минут [7].



Рис. 2. Схема установки для синтеза плёнок в трубчатой печи на основе протекания химической реакции подложки металла с раствором кремнийсодержащего неорганического соединения [7]

Fig. 2. Scheme of an installation for the synthesis of films in a tubular furnace based on the chemical reaction of a metal substrate with a solution of a silicon-containing inorganic compound [7]



Рис. 3. Схема, иллюстрирующая химическую реакцию синтеза наноплёнок силицидов никеля на металлической подложке [7]

Fig. 3. Diagram illustrating the chemical reaction of synthesis of nickel silicide nanofilms on a metal substrate [7] Методом рентгеновской дифракции было установлено, что толстые наноплёнки (толщиной от 120 до 180 нм) содержат единственную фазу Ni₃Si, а тонкие (толщиной от 20 до 80 нм) состоят из Ni₃Si и Ni₃ISi₁₂ (рис. 4).



Fig. 4. Radiographs of thick (a) and thin (b) Ni_xSi_y nanofilms [7]

Важно отметить, что плёнки Ni_3Si и $Ni_{31}Si_{12}$ имеют металлические свойства. Эти силициды являются перспективным материалом для контактных структур, например затворов и контактов к истокам-стокам полевых транзисторов [7; 8].

В статье [8] представлен синтез плёнок дисилицида бария в трубчатой печи на подложках Si в вакууме под воздействием потока гелия (рис. 5).



Рис. 5. Схема трубчатой печи для ХОГФ плёнок дисилицида бария на кремниевой подложке в вакууме под воздействием потока гелия (He) [9] Fig. 5. Diagram of a tubular furnace for CVD BaSi₂ films on a silicon substrate under vacuum under impact of a helium (He) flow [9]

Гранулы бария были помещены в тигль, который далее был запечатан в стеклянный флакон. Тигль был помещён в центр трубной печи реактора, в которой размещались кремниевые подложки. Затем пробирку герметизировали, вакуумировали до базового давления. Далее под давлением потока гелия до 93100 Па нагревали до 1000 °C и выдерживали в течение 120 минут. Для роста плёнок использовались электрохимически вытравленные плотные массивы кремниевых наноразмерных нитей (Si NWs), прикреплённые к подложке Si, длиной порядка 5 мкм и средним диаметром 123 ± 34 нм [9]. При этом различные подложки были расположены в разных положениях вдоль трубчатой печи. Оптимальными условиями формирования плёнок BaSi₂ стали: температура прогрева подложки Si – 930 °C, а гранул Ba – 1000 °C. Формирование BaSi₂ происходило в результате протекания химической реакции:

Ba+2Si=BaSi₂.

(2)

После завершения данной реакции трубчатую печь охлаждали до комнатной температуры под потоком гелия [9].

В процессе роста плёнок BaSi₂ происходило сращивание наноструктурных нитей. В результате полученные плёнки имели толщину порядка 10 мкм, равномерно покрывшие подложку. Это было установлено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Наличие BaSi₂ было подтверждено методом рентгеновской дифракции (рис. 6).



Рис. 6. Результаты исследования методами СЭМ (а) рентгеновской дифракции (b) плёнки BaSi₂, сформированной ХОГФ в трубчатой печи на кремниевой подложке в условиях вакуума под давлением потока гелия [9]

```
Fig. 6. Results of a SEM study (a) of X-ray diffraction (b) of a BaSi<sub>2</sub> film formed by CVD
in a tubular furnace on a silicon substrate under vacuum conditions
under pressure of a helium flow [9]
```

Плёнки BaSi₂ и гетероструктуры BaSi₂/Si обладают полупроводниковыми свойствами. Плёнки BaSi₂ со структурой наноразмерных нитей, сформированные методом ХОГФ, перспективны для фотоэлектрических преобразователей [9–11].

Таким образом, методом ХОГФ без использования лазерного излучения и плазмы, реализованным в трубчатой печи, можно получать плёнки, включающие в свою структуру наноразмерные нити.

Помимо метода химического осаждения из газовой фазы, интерес у научного сообщества вызывает формирование силицидов металлов путём нанесения металла на кремний с последующим испарением и термообработкой, а также внедрения атомов металла из нанесённой на кремниевую подложку металлической плёнки ионами инертных газов. Так, в работе [3] предлагается получение наноплёнок силицида никеля в условиях вакуума на кремниевой подложке с использованием данных методик. Формирование этих плёнок включало в себя несколько стадий. На первой стадии было проведено осаждение плёнки никеля (Ni) толщиной от 30 до 50 нм в вакууме порядка 10^{-6} Па со скоростью осаждения 2 нанометра в секунду. На второй стадии была выполнена обработка ионами ксенона (Xe) при температуре $175 \,^{\circ}$ С энергией 300 кэВ, дозой 10^{15} см⁻² полученной структуры. На третьей стадии был проведён отжиг при температуре 240 °C в течение 20 мин. в атмосфере водорода. В результате были получены полупроводниковые плёнки Ni₂Si [3]. Аналогичные по составу плёнки были получены в другой работе [12], только отжиг проводился в вакуумной печи.

Отсутствие воздуха или других газов при формировании и отжиге плёнок в вакууме предотвращает их окисление. В зависимости от Si подложки можно получать гетероструктуры Ni₂Si/Si с определённым типом проводимости, что важно при производстве изделий микро- и наноэлектроники. Плёнки Ni₂Si широко применяются в изготовлении транзисторов по КМОП-технологии [3; 12; 13].

Не меньший интерес у исследователей вызывает получение силицидов металлов и их твёрдых растворов методом прямого сплавления элементов с последующим горячим прессованием. Так, в статье [14] предлагается получение твёрдого раствора, содержащего в своём

составе станнид и силицид магния (Mg₂Sn-Mg₂Si). Вначале было проведено сплавление магния и кремния с тяжёлым оловом. При этом происходил их нагрев за счёт воздействия электромагнитного поля высокочастотного генератора. Фазовая диаграмма полученного твёрдого раствора приведена на рисунке 7.



Рис. 7. Фазовая диаграмма системы твёрдых растворов Mg₂Sn-Mg₂Si [14] Fig. 7. Phase diagram of the Mg₂Sn-Mg₂Si solid solution system [14]

Из анализа диаграммы было установлено, что для получения однородного твёрдого раствора необходим отжиг с большой продолжительностью. Уменьшить его время можно, подвергнув станнид-силицид магния дальнейшему помолу или прессованию, а именно горячему прессованию как из микрочастиц (размер частиц порядка 100 микрометров), так и из наночастиц (размер частиц порядка десятка нанометров). При этом легирование проводилось в результате измельчения примеси в шаровой мельнице. В этом случае концентрация дырок в образцах получалась оптимальной для термоэлектрического применения твёрдого раствора. В результате исследования этих образцов методом дифракции рентгеновских лучей было установлено, что они представляют собой твёрдый раствор Mg2Si0,3Sn0,7 (рис. 8) [14].



Рис. 8. Дифрактограмма образца твёрдого раствора Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} [14] Fig. 8. Diffractogram of a sample of Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} solid solution [14]

Таким образом, методом прямого сплавления элементов с последующим горячим прессованием можно получать твёрдые растворы, например Mg₂Sn-Mg₂Si разного типа проводимости, с определённой концентрацией легирующих добавок. Твёрдый раствор Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} является перспективным материалом для термопреобразователей [14–17].

Результаты анализа эффективности формирования силицидов эпитаксиальными методами

Отдельно от химических методов формирования силицидов стоят эпитаксиальные методы. Особый интерес представляет молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Система МЛЭ

оснащается ячейками Кнудсена, которые можно использовать не только для металла и кремния, но и для легирующих добавок (рис. 9).



Рис. 9. Схема установки МЛЭ для получения плёнок силицидов металлов на различных подложках [18]

Fig. 9. Scheme of the MBE unit for the production of metal silicide films on various substrates [18]

Данным методом в работе [19] были сформированы плёнки дисилицида бария (BaSi₂) на кремниевых подложках. Контроль скорости осаждения кремния и бария осуществлялся с помощью кварцевого датчика. Базовое давление системы МЛЭ составляло от 10^{-8} до 10^{-7} Па. Формирование плёнок BaSi₂ состояло из следующих этапов. Вначале выполнялось осаждение плёнки дисилицида бария толщиной порядка 30 нм. Температура прогрева подложек составляла 550 °C. Скорость осаждения бария имела фиксированное значение (10 нанометров в минуту). Затем было проведено одновременное осаждение кремния и бария на сформированный затравочный слой дисилицида бария в течение 20 минут при температурах прогрева подложек, лежащих в диапазоне от 450 до 700 °C. При этом осаждение Ва и Si осуществлялось при скоростях 1,2 и 0,8 нанометров в минуту соответственно. В результате были получены плёнки стехиометрического состава (BaSi₂) [19].

В то же время в статье [20] методом МЛЭ были сформированы плёнки силицида магния. Они были получены соосаждением кремния и магния на горячие кремниевые подложки. Температура прогрева подложек составляла 200 °С. Скорость осаждения кремния составляла порядка 6 нм/мин. При этом осаждение магния проводилось со скоростью, значение которой было в 4–10 раз выше по отношению к величине скорости осаждения кремния. В результате на кремниевых подложках были получены плёнки толщиной 600 нм. При исследовании их методом рентгеновской дифракции было установлено, что Mg:Si = 2:1 (рис. 10), т.е. для сформированных плёнок характерен стехиометрический состав атомов.



Рис. 10. Рентгенограмма плёнки Mg₂Si, полученной методом МЛЭ [20] Fig. 10. X-ray image of the Mg₂Si film obtained by the MBE method [20]

Таким образом, метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет получать на кремниевых подложках плёнки определённой толщины с высокой точностью благодаря стабильности скорости осаждения веществ. С использованием метода МЛЭ можно формировать силициды металлов со слаборазвитым рельефом поверхности, например плёнки рассматриваемого Mg₂Si. Плёнки силицида магния являются перспективными для оптодатчиков и термоэлементов [19–27].

Менее затратными методами, по сравнению с МЛЭ, являются твердофазная и реактивная эпитаксии. Эти методы реализуются в сверхвысоковакуумной (CBB) камере при базовом давлении от 10⁻⁸ до 10⁻⁷ Па. Однако для осаждения веществ используются не ячейки Кнудсена, а простые термоисточники. На рисунке 11 в качестве примера приведена CBB камера Varian с установленными внутри резистивными источниками.



Рис. 11. СВВ камера Varian для реализации методов твердофазной и реактивной эпитаксии (а – фотография, b – вид через смотровое окно, с – схематическое изображение в разрезе): 1 – корпус СВВ камеры; 2 – трёхкоординатный манипулятор; 3 – смотровое окно; 4 – кварцевый датчик; 5 – резистивные источники; 6 – кремниевые подложки

Fig. 11. Varian ultra-high vacuum camera for the implementation of solid-phase and reactive epitaxy methods (a - photograph, b - view through the viewing window, c - schematic cross-sectional image):
1 - the body of the microwave camera; 2 - three-axis manipulator; 3 - viewing window;
4 - quartz sensor; 5 - resistive sources; 6 - silicon substrates

В качестве примера рассмотрим формирование плёнок BaSi2 и Mg2Si данными методами на базе лабораторий АмГУ [28–30]. На основании выполненных в них исследований были составлены таблица 1 (в качестве примера рассмотрен BaSi2) и таблица 2 (в качестве примера рассмотрен Mg2Si).

Проанализировав таблицу 1, можно заключить, что наиболее оптимальный метод формирования плёнок рассматриваемого BaSi2 – твердофазная эпитаксия.

Спектры, полученные при исследовании методом рентгеновской дифракции плёнок BaSi2 (табл. 1), представлены на рисунках 12, 13, 14.

Таблица 1 / Table 1

Nº	Mana	Суть метода		Диапазон температур, °С		Время	Толщина
	метод			Прогрев подложки	Отжиг	отжига, мин.	пленки, нм
1	Реактивная эпитаксия	Осаждение Ва на горячую подложку		от 600 до 900	-	-	от 10 до 50
	Послойная твердофазная эпитаксия с ис-	Осаждение Ва на горячую подлож с затравочным сло	кку ем	600	-	-	100
2	пользованием затравочного слоя	Поочерёдное осаждение Ва и Si на холодную подложку с последующим отжигом		КТ	от 600 до 750 20		- 100
3	Твердофазная эпитаксия при соосаждении	Соосаждение Ва и Si на холодную подложку с последующим отжигом		КТ	от 600 до 800	60	100
4	Твердофазная эпитаксия при соосажденииОсаждение Ва на горя подложку с затравочнымсоосаждении с использова- нием затравоч- ного слояСоосаждение Ва и Si на холодную подложку с последующим отжигом	Осаждение Ва на горячую подложку с затравочным слоем		600	-	-	
		Соосаждение Ва и Si на холодную подложку	1 этап отжига	КТ	800	60	100
		2 этапа отжига	КТ	600 800	60 60		

Перечень эпитаксиальных методик формирования плёнок BaSi₂ на Si (111) List of epitaxial techniques for the growth of BaSi₂ films on Si (111)



Рис. 12. Рентгеновские спектры плёнок BaSi₂, сформированных послойной твердофазной эпитаксией с затравочным слоем [28] Fig. 12. X-ray spectra of BaSi₂ films formed by layered solid-phase epitaxy with a seed layer [28]

Из анализа рентгеновских спектров плёнок дисилицида бария, полученных с использованием твердофазной эпитаксии (рисунки 12, 13, 14), было установлено наличие в своём составе BaSi₂ с различной ориентацией кристаллографических плоскостей. Максимум при 2 Θ = 28,5° указывает подложку Si (111), на которой был выполнен рост этих плёнок.



Рис. 13. Рентгеновские спектры плёнок BaSi₂, сформированных твердофазной эпитаксией при соосаждении [29]

Fig. 13. X-ray spectra of BaSi₂ films formed by solid-phase epitaxy during codeposition [29]



Рис. 14. Рентгеновские спектры плёнок BaSi₂, сформированных твердофазной эпитаксией при соосаждении с затравочным слоем [29]

Fig. 14. X-ray spectra of BaSi₂ films formed by solid-phase epitaxy upon codeposition with a seed layer [29]

Рассмотрим таблицу 2 на примере данных о росте плёнок Mg₂Si на Si (111).

Таблица 2 / Table 2

Перечень эпитаксиальных методик формирования плёнок Mg2Si на Si (111)	
List of epitaxial techniques for the growth of Mg_2Si films on Si (111)	

№	Ma	Метод	Суть метода	Диапаз температ	вон yp, °C	Скорость	Толщина плёнки, нм
	JNO			Прогрев подложки	Отжиг	Мg, нм/мин.	
	1	Твердофазная эпитаксия	Осаждение Mg на хо- лодную подложку с по- следующим отжигом	КТ	от 90 до 290	0,21	от 3 до 12
	2	Низкоскоростная реактивная эпитаксия	Поочерёдное осаждение Mg и Si на горячую под- ложку	от 200 до 250	-	от 2 до 10	от 60 до 700
	3	Сверхбыстрая реактивная эпитаксия	Осаждение Mg на горя- чую подложку	от 340 до 350	-	от 24000 до 30000	от 800 до 1000

Проанализировав таблицу 2, можно сделать вывод, что наиболее эффективным методом формирования плёнок для рассматриваемого силицида магния является реактивная эпитаксия.

Рентгеновские спектры, полученные при исследовании плёнок Mg₂Si методом рентгеновской дифракции (табл. 2), представлены на рисунке 15.



Из анализа рентгеновских спектров плёнок, сформированных методом реактивной эпитаксии (рис. 15), можно заключить, что они действительно содержат в своём составе Mg₂Si с различной ориентацией кристаллографических плоскостей. Максимум высокой интенсивности при $2\Theta = 28,5^{\circ}$ соответствует подложке Si (111), на которой были сформированы плёнки силицида магния.

Обсуждение результатов

По результатам выполненной работы можно заключить следующее.

Методы химического осаждения из паровой фазы, реализуемые с использованием лазерного излучения или плазмы, эффективны для синтеза соединений тугоплавких металлов с кремнием, в частности дисилицида титана (TiSi₂), применяемых в МОП-технологии изготовления полевых транзисторов.

Метод химического осаждения из паровой фазы, реализуемый в трубчатой печи, позволяет получать плёнки со структурой низкоразмерных нитей, на примере силицидов никеля (Ni₃Si и Ni₃₁Si₁₂) и бария (BaSi₂), являющихся перспективным материалом для создания контактных структур и производства фотоэлектрических преобразователей соответственно.

Методы нанесения металла на кремний с последующим испарением или распылением и термообработкой, а также внедрения атомов металла из нанесённой на кремниевую подложку металлической плёнки ионами инертных газов востребованы для формирования полупроводниковых силицидов металлов, в частности плёнок Ni₂Si, широко применяемых в изготовлении транзисторов по КМОП-технологии.

Метод прямого сплавления элементов с последующим горячим прессованием эффективен для синтеза твёрдых растворов, содержащих в своём составе полупроводниковые соединения металлов с кремнием, например Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7}, перспективный при создании термоэлектрических преобразователей. Метод молекулярно-лучевой эпитаксии позволяет получать легированные плёнки силицидов металлов заданной толщины с высокой точностью, имеющих слаборазвитый рельеф поверхности, например у силицидов BaSi₂ и Mg₂Si, использующихся для изготовления оптодатчиков в лабораторных условиях.

Метод твердофазной эпитаксии, по сравнению с МЛЭ, является менее затратным при формировании плёнок соединений металлов с кремнием, в частности рассмотренных ранее дисилицида бария BaSi₂ и силицида магния Mg₂Si.

Реактивная эпитаксия, как и твердофазная, относится к низкозатратным методам формирования плёнок силицидов металлов, на примере рассмотренного ранее Mg₂Si.

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта АмГУ 2024–2025 года.

ВКЛАД АВТОРОВ | CONTRIBUTION OF THE AUTHORS

Д.В. Фомин – разработка концепции и дизайна исследования; А.В. Поляков – подготовка и редактирование текста; И.О. Шолыгин, И.А. Рябов – сбор данных; анализ и интерпретация результатов. Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

D.V. Fomin – development of the research concept and design; A.V. Polyakov – preparation and editing of the text, I.O. Sholygin, I.A. Ryabov – data collection; analysis and interpretation of the results. All the authors have read and approved the final version of the manuscript.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ | DISCLOSURE

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- West G.A., Beeson K.W., Gupta A. Laser-induced chemical vapor deposition of titanium silicide films // Journal of Vacuum Science & Technology A. 1985. № 3. P. 2278–2282. DOI: https://doi.org/10.1116/1.572907
- 2. Zergioti I., Zervaki A., Hatziapostolou A. [et al]. Deposition of refractory coatings by LCVD // Optical and Quantum Electronics. 1995. Vol. 27. № 12. P. 1377–1383. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00326489
- 3. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г. Технология формирования силицидов тугоплавких металлов для изделий микро- и наноэлектроники // Вестник Академии наук Чеченской Республики. 2020. № 4(51). С. 28–32. DOI: https://doi.org/10.25744/vestnik.2020.51.4.005.
- Ковалевский А.А., Лабунов В.А., Строгова А.С., Цыбульский В.В. Исследование особенностей образования полупроводникового дисилицида титана // Журнал технической физики. 2016. Т. 86, № 9. С. 62–64. DOI: https://doi.org/10.1134/S1063784216090139.
- 5. Комар О.М. Фундаментальные особенности создания и использования дисилицида титана с полупроводниковыми свойствами // Новости науки и технологий. 2015. № 4(35). С. 32–41. EDN: YFTDBH
- 6. Анисович А.Г., Маркевич М.И., Щербакова Е.Н. Исследование структуры полупроводниковой фазы силицида титана: материалы 17-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение–2024»: Минск, 2024. С. 388–389. https://rep.bntu.by/handle/data/153166.
- Zhang H., Li F., Liu C., Cheng H. The facile synthesis of nickel silicide nanobelts and nanosheets and their application in electrochemical energy storage // Nanotechnology. 2008. Vol. 19, № 16. P. 165606. DOI: https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/16/165606
- Kitti J.A., Lauwers A., Demeurisse C. [et al.] Direct evidence of linewidth effect: Ni₃₁Si₁₂ и Ni₃Si formation on 25 nm Ni fully silicided gates // Applied Physics Letters. 2007. Vol. 90, № 17. P. 172107–172107-3. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2732820
- 9. Pokhrel A., Samad L., Meng F., Jin S. Synthesis and characterization of barium silicide (BaSi₂) nanowire arrays for potential solar applications // Nanoscale. 2015. Vol. 7, № 41. P. 17450–17456. DOI: https://doi.org/10.1039/c5nr03668b
- 10. Дубов В.Л., Фомин Д.В. ВаSi₂ перспективный материал для фотоэлектрических преобразователей (обзор) // Успехи прикладной физики. 2016. № 6. С. 599–605.
- 11. Kumar M., Umezawa N., Zhou W., Imai M. Barium disilicide as a promising thin-film photovoltaic absorber: structural, electronic, and defect properties // Journal of Materials Chemistry A. 2017. Vol.

48, № 5. P. 25293–25302. DOI: https://doi.org/10.1039/C7TA08312B.

- 12. Патент RU2734095C1. Способ изготовления силицида никеля / Г.А. Мустафаев, А.Г. Мустафаев, Н.В. Черкесова. Заявл. 02.05.2020. Опубл. 12.10.2020.
- 13. Соловьёв Я.А., Пилипенко В.А. Влияние температуры быстрой термической обработки на электрофизические свойства пленок никеля на кремнии // Доклады БГУИР. Т. 18, № 1. С. 81– 88. DOI: https://doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-1-81-88
- 14. Исаченко Г.Н., Бочков Л.В., Самунин А.Ю. [и др.] Термоэлектрические свойства твердого раствора Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} р-типа, полученного методом горячего прессования // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2014. № 3 (91). С. 57–63.
- Yudanto S.D., Hasbi M.Y., Chandra S.A. [et al.] Influence of sintering temperature on the structural of Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} alloy prepared by powder metallurgy // Acta Metallurgica Slovaca. 2023. Vol. 29, № 4. P. 210–213. DOI: https://doi.org/10.36547/ams.29.4.1965.
- Assahsahi I., Popescu B., Bouayadi R. [et al.] Thermoelectric properties of p-type Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} doped with silver and gallium // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 944. P. 169270. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169270.
- Yudanto S.D., Astawa I.N.G.P., Hasbi M.Y. Influence of sintering temperature on the structural of Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} alloy prepared by powder metallurgy // Acta Metallurgica Slovaca. 2023. Vol. 29, № 4. P. 210–213. DOI: https://doi.org/10.36547/ams.29.4.1965.
- Herman M.A., Sitter H. Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status // Springer Science & Business Media. 2012. Vol. 7. 394 p. ISBN: 9783642800627.
- 19. Inomata Y., Nakamura T., Suemasu T., Hasegawa F. Epitaxial growth of semiconducting BaSi₂ films on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy // Japanese Journal of Applied Physics. 2004. Vol. 43, № 4A. P. L478. DOI: https://doi.org/10.1143/JJAP.43.4155.
- Vantomme A., Mahan J.E., Langouche G. [et al.] Thin film growth of semiconducting Mg₂Si by codeposition // Applied Physics Letters. 1997. Vol. 70, № 9. P. 1086–1088. DOI: https://doi.org/10.1063/1.118492.
- 21. Hong Yu, Shentong Ji, Xiangyan Luo, Quan Xie. Technology CAD (TCAD) simulations of Mg₂Si/Si heterojunction photodetector based on the thickness effect // Sensors. 2021. Vol. 26. № 16. P. 5559. DOI: https://doi.org/10.3390/s21165559.
- 22. Hong Yu, Zhangjie Mo, Rui Deng [et al.] Fabrication and characterization of visible to near-infrared photodetector based on multilayer graphene/Mg₂Si/Si heterojunction // Nanomaterials. 2022. Vol. 12, № 18. P. 3230. DOI: https://doi.org/10.3390/nano12183230.
- 23. Hayashi K., Saito W., Sugimoto K. [et al.] Preparation, thermoelectric properties, and crystal structure of boron-doped Mg₂Si single crystals // AIP Advances. 2020. Vol. 10, № 3. P. 035115. DOI: https://doi.org/10.1063/1.5143839.
- 24. Singh S., Sharma Y.C. A review on Silicide based materials for thermoelectric applications // International Journal of Advanced Engineering Research and Science. 2021. Vol. 8, № 8. P. 160–168. DOI: https://dx.doi.org/10.22161/ijaers.88.19.
- Cederkrantz D., Farahi N., Borup K.A. [et al.] Enhanced thermoelectric properties of Mg₂Si by addition of TiO₂ nanoparticles // Journal of Applied Physics. 2012. Vol. 111, № 2. P. 023701. DOI: https://doi.org/10.1063/1.3675512.
- Ramirez D.C., Macario L., Cheng X. [et al.] Large scale solid state synthetic technique for high performance thermoelectric materials: Magnesium-Silicide-Stannide // ACS Applied Energy Materials. 2020. Vol. 3, № 3. P. 2130–2136. DOI: https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02146.
- 27. Stathokostopoulos D., Teknetzi A., Tarani E. [et al.] Synthesis and characterization of nanostructured Mg₂Si by pack cementation process // Results in Materials. 2022. Vol. 13, № 1. P. 100252. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100252.
- 28. Galkin N.G., Goroshko D.L., Galkin K.N. [et al.] SPE grown BaSi₂ on Si (111) substrates: Optical and photoelectric properties of films and diode heterostructures on their base // Japanese Journal of Applied Physics. 2020. Vol. 59, №. SF. P. SFFA11. DOI: https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab6b76.
- Galkin N.G., Galkin K.N., Fomin D.V. [et al.] Comparison of crystal and phonon structures for polycrystalline BaSi₂ films grown by SPE method on Si (111) substrate // Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386 DDF. P. 48–54. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.48.
- 30. Чернев И.М., Субботин Е.Ю., Аргунов Е.В. [и др.] Плёнка Mg₂Si на Si (111), полученная методом сверхбыстрого реактивного осаждения Mg: структура и термоэлектрические свойства // Научно-

технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16, № 3.1. С. 106–111. DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.163.119.

REFERENCES

- West G.A., Beeson K.W., Gupta A. Laser-induced chemical vapor deposition of titanium silicide films. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1985, no. 3, pp. 2278–2282. DOI: https://doi.org/10.1116/1.572907
- Zergioti I., Zervaki A., Hatziapostolou A. [et al] Deposition of refractory coatings by LCVD. *Optical and Quantum Electronics*, 1995, vol. 27, no. 12, pp. 1377–1383. DOI: https://doi.org/10.1007/BF00326489
- 3. Mustafaev G.A., Cherkesova N.V., Khasanov A.I., Mustafaev A.G. Technology of formation of silicides of refractory metals for micro- and nanoelectronics products. *Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic*, 2020, no. 4(51), pp. 28–32. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.25744/vestnik.2020.51.4.005
- Kovalevsky A.A., Labunov V.A., Strogova A.S., Tsybulsky V.V. Investigation of the formation features of semiconductor titanium disilicide. *Journal of Technical Physics*, 2016, vol. 86, no. 9, pp. 62–64. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.1134/S1063784216090139
- 5. Komar O.M. Fundamental features of the creation and use of titanium disilicide with semiconductor properties. *News of Science and Technology*, 2015, no. 4(35), pp. 32–41. (In Russ.).
- 6. Anisovich A.G., Markevich M.I., Shcherbakova E.N. Investigation of the structure of the semiconductor phase of titanium silicide: proceedings of the 17th International Scientific and Technical Conference "Instrument Engineering–2024": Minsk, 2024. P. 388–389. (In Russ.).
- Zhang H., Li F., Liu C., Cheng H. The facile synthesis of nickel silicide nanobelts and nanosheets and their application in electrochemical energy storage. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, no. 16, p.165606. DOI: https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/16/165606
- Kitti J.A., Lauwers A., Demeurisse C. [et al.] Direct evidence of linewidth effect: Ni₃₁Si₁₂ и Ni₃Si formation on 25 nm Ni fully silicided gates. *Applied Physics Letters*, 2007, vol. 90, no. 17, pp. 172107–172107-3. DOI: https://doi.org/10.1063/1.2732820
- Pokhrel A., Samad L., Meng F., Jin S. Synthesis and characterization of barium silicide (BaSi₂) nanowire arrays for potential solar applications. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 41, pp. 17450–17456. DOI: https://doi.org/10.1039/c5nr03668b
- 10. Dubov V.L., Fomin D.V. BaSi₂ is a promising material for photovoltaic converters (review). *Successes of Applied Physics*, 2016, no. 6, pp. 599–605.
- Kumar M., Umezawa N., Zhou W., Imai M. Barium disilicide as a promising thin-film photovoltaic absorber: structural, electronic, and defect properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 48, no. 5, pp. 25293–25302. DOI: https://doi.org/10.1039/C7TA08312B
- 12. Patent RU2734095C1. The method of manufacturing nickel silicide / G.A. Mustafaev, A.G. Mustafaev, N.V. Cherkesova. Application. 05.02.2020. Published on 12.10.2020. (In Russ.).
- 13. Solovjov Ja.A., Pilipenko V.A. Effect of rapid thermal treatment temperature on electrophysical properties of nickel films on silicon. *Doklady BGUIR*, 2020, vol. 18, no. 1, pp. 81–88. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.35596/1729-7648-2020-18-1-81-88
- 14. Isachenko G.N., Bochkov L.V., Samunin A.Yu. [et al.] Thermoelectric properties of Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} ptype solid solution obtained by hot pressing. *Scientific and Technical Bulletin of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2014, no. 3(91), pp. 57–63. (In Russ.).
- Yudanto S.D., Hasbi M.Y., Chandra S.A. [et al.] Influence of sintering temperature on the structural of Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} alloy prepared by powder metallurgy. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2023, vol. 29, no. 4, pp. 210–213. DOI: https://doi.org/10.36547/ams.29.4.1965
- 16. Assahsahi I., Popescu B., Bouayadi R. [et al.] Thermoelectric properties of p-type Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} doped with silver and gallium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 944, p. 169270. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169270
- Yudanto S.D., Astawa I.N.G.P., Hasbi M.Y. Influence of sintering temperature on the structural of Mg₂Si_{0,3}Sn_{0,7} alloy prepared by powder metallurgy. *Acta Metallurgica Slovaca*, 2023, vol. 29, no. 4, pp. 210–213. DOI: https://doi.org/10.36547/ams.29.4.1965
- 18. Herman M.A., Sitter H. Molecular beam epitaxy: fundamentals and current status. *Springer Science & Business Media*, 2012, vol. 7, 394 p. ISBN: 9783642800627.

- Inomata Y., Nakamura T., Suemasu T., Hasegawa F. Epitaxial growth of semiconducting BaSi₂ films on Si (111) substrates by molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, vol. 43, no. 4A, p. L478. DOI: https://doi.org/10.1143/JJAP.43.4155
- 20. Vantomme A., Mahan J.E., Langouche G. [et al.] Thin film growth of semiconducting Mg₂Si by codeposition. *Applied Physics Letters*, 1997, vol. 70, no. 9, pp. 1086–1088. DOI: https://doi.org/10.1063/1.118492
- 21. Hong Yu, Shentong Ji, Xiangyan Luo, Quan Xie. Technology CAD (TCAD) simulations of Mg₂Si/Si heterojunction photodetector based on the thickness effect. *Sensors*, 2021, vol. 26, no. 16, p. 5559. DOI: https://doi.org/10.3390/s21165559.
- 22. Hong Yu, Zhangjie Mo, Rui Deng [et al.] Fabrication and characterization of visible to near-infrared photodetector based on multilayer graphene/Mg₂Si/Si heterojunction. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 18, p. 3230. DOI: https://doi.org/10.3390/nano12183230.
- 23. Hayashi K., Saito W., Sugimoto K. [et al.] Preparation, thermoelectric properties, and crystal structure of boron-doped Mg₂Si single crystals. *AIP Advances*, 2020, vol. 10, no. 3, p. 035115. DOI: https://doi.org/10.1063/1.5143839.
- 24. Singh S., Sharma Y.C. A review on Silicide based materials for thermoelectric applications. *International Journal of Advanced Engineering Research and Science*, 2021, vol. 8, no. 8, pp. 160–168. DOI: https://dx.doi.org/10.22161/ijaers.88.19.
- 25. Cederkrantz D., Farahi N., Borup K.A. [et al.] Enhanced thermoelectric properties of Mg₂Si by addition of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 2012, vol. 111, no. 2, p. 023701. DOI: https://doi.org/10.1063/1.3675512.
- Ramirez D.C., Macario L., Cheng X. [et al.] Large scale solid state synthetic technique for high performance thermoelectric materials: Magnesium-Silicide-Stannide. ACS Applied Energy Materials, 2020, vol. 3, no. 3, pp. 2130–2136. DOI: https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02146
- 27. Stathokostopoulos D., Teknetzi A., Tarani E. [et al.] Synthesis and characterization of nanostructured Mg₂Si by pack cementation process. *Results in Materials*, 2022, vol. 13, no. 1, p. 100252. DOI: https://doi.org/10.1016/j.rinma.2021.100252
- 28. Galkin N.G., Goroshko D.L., Galkin K.N. [et al.] SPE grown BaSi₂ on Si (111) substrates: Optical and photoelectric properties of films and diode heterostructures on their base. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, vol. 59, no. SF, p. SFFA11. DOI: https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab6b76
- Galkin N.G., Galkin K.N., Fomin D.V. [et al.] Comparison of crystal and phonon structures for polycrystalline BaSi₂ films grown by SPE method on Si (111) substrate. *Diffusion and Defect Data. Pt A Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 386 DDF, pp. 48–54. DOI: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.48
- Chernev I.M., Subbotin E.Yu., Argunov E.V. [et al.] Mg₂Si film on Si (111) obtained by ultrafast reactive deposition of Mg: structure and thermoelectric properties. *Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State University*. Physical and mathematical sciences. 2023, vol. 16, no. 3.1, pp. 106–111. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.18721/JPM.163.119

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ | INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Фомин Дмитрий Владимирович – кандидат физико-математических наук, доцент, директор научно-образовательного центра им. К.Э. Циолковского, Амурский государственный университет (Благовещенск, Российская Федерация).

🖂 e-office@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-5474-5281

Dmitriy V. Fomin, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Director of the REC named after K.E. Tsiolkovsky, Amur State University (Blagoveshchensk, Russian Federation).

Поляков Алексей Вячеславович – младший научный сотрудник, Амурский государственный университет (Благовещенск, Российская Федерация).

⊠ polyakov_a_1999@mail.ru, https://orcid.org/0009-0009-5104-5966

Aleksey V. Polyakov, Junior Scientific Assistant, Amur State University (Blagoveshchensk, Russian Federation).

Шолыгин Илья Олегович – магистрант 2 года обучения, Амурский государственный университет (Благовещенск, Российская Федерация).

🖂 ilia.sholygin235@bk.ru

Ilya O. Sholygin, Master's Student of 2 years of study, Amur State University (Blagoveshchensk, Russian Federation).

Рябов Илья Александрович – лаборант, Амурский государственный университет (Благовещенск, Российская Федерация). rybovilay@gmail.com

Ilya A. Ryabov, Laboratory Assistant, Amur State University (Blagoveshchensk, Russian Federation).

Статья поступила в редакцию / Received: 04.02.2025. Доработана после рецензирования / Revised: 20.02.2025. Принята к публикации / Accepted: 18.03.2025.