УДК 538.975

**ФОРМИРОВАНИЕ МЕТОДОМ ТФЭ ТОНКИХ ПЛЕНОК** $Mg\_{2}Si$ **НА Si (111) И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МЕТОДОМ ЭОС И СХПЭЭ**

**А.В. Поляков, Н.С. Новгородцев, Д.О. Струков, Д.В. Фомин**

*Амурский Государственный университет (г. Благовещенск)*

*polyakov\_a\_1999@mail.ru*

*Данная работа посвящена отработке методики формирования Mg2Si путем послойного осаждения слоев магния и кремния в сверхвысоковакуумной камере на кремниевую подложку. В результате проведенного эксперимента методом ТФЭ были сформированы тонкие пленки толщинами 50 нм, исследованные затем методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Анализ спектров оже-электронов показал, что сформированные тонкие пленки содержат атомы Mg и Si. Соотношение атомов Mg к атомам Si было определено методом коэффициентов элементной чувствительности и составило в пленке первого образца 11,3:1, а в пленке второго образца – 1:2,5.* *По результатам анализа спектров характеристических потерь энергии электронами установлено наличие силицидообразования у первого образца.*

**FORMATION OF** $Mg\_{2}Si$**THIN FILMS ON Si (111) BY THE TFE METHOD AND THEIR RESEARCH BY THE EOS AND SHPEE METHOD**

**A.V. Polyakov, N. S. Novgorodtsev, D.O. Strukov, D.V. Fomin,**

*Amur State University (Blagoveshchensk)*

*polyakov\_a\_1999@mail.ru*

*This work was devoted to the development of a technique for the formation of Mg2Si by layer-by-layer deposition of magnesium and silicon layers in an ultrahigh vacuum chamber on a silicon substrate. As a result of the conducted experiment, thin films with a thickness of 50 nm were formed by the TFE method, which were then studied by the methods of electron Auger spectroscopy and spectroscopy of characteristic energy losses by electro-us. The analysis of the Auger electron spectra showed that the formed thin films contain Mg and Si atoms. The ratio of Mg atoms to Si atoms was determined by the method of elemental sensitivity coefficients and was 11.3:1 in the film of the first sample, and 1:2.5 in the film of the second sample. According to the results of the analysis of the spectra of characteristic energy losses by electrons, the presence of silicide formation in the first sample was established.*

Силицид магния является перспективным материалом для микро- и нано- электроники, оптоэлектроники, термоэлектрических преобразователей, полупроводниковых приборов [1]. По литературным данным $Mg\_{2}Si$ является полупроводником с шириной запрещенной зоны от 0,6 до 0,8 эВ [2]. Однако при формировании тонких пленок силицида магния существует ряд трудностей, например, из-за высокой десорбции атомов магния с кремния, поэтому в настоящее время идет поиск эффективных и недорогих методов получения тонких пленок $Mg\_{2}Si$ [2 – 4].

В лаборатории физики поверхности НОЦ АмГУ для этой цели используется метод твердофазной эпитаксии, реализованный в сверхвысоковакуумной камере Varian прибора PHI-590 с базовым давлением 1,33·$10^{-7}$Па [5]. Лаборатория уже имеется опыт по формированию силицидов на кремнии [6 – 7].

Для формирования тонких пленок $Mg\_{2}Si$ использовали кремниевые пластины, вырезавшиеся из промышленной шайбы FZN-100 Si (111) n-типа проводимости с удельным сопротивлением от 50 до 85 Ом·см. В качестве источника Mg использовалась магниевая стружка, срезаемая с бруска магния чистотой 99,999 %. Термоисточник изготавливался в виде трубки из Ta с проколом посередине.

Кремниевые подложки подвергались RCA-очистке до загрузки в камеру, а после загрузки - прогреву при T=600 °C в течение 1 ч, и, при температуре T=1250 °C в течение 3 с 3 раза.

Измерение скорости осаждения вещества велось с использованием кварцевого датчика, подключенного к прибору Sycon Instruments и составила 0,8 нм/мин для магния и 0,5 нм/мин для кремния. Первым этапом на кремниевых подложках образцов был сформирован буферный слой Si толщиной 60 нм. Затем на каждый образец осаждали поочередно слои Mg и Si толщинами 10 и 5 нм соответственно. Этот процесс повторяли трижды, в результате чего на образцах были сформированы тонкие пленки толщиной 50 нм. Отличие в формировании образцов заключалось в том, что для первого образца осаждение слоев проходило при температуре подложки 200 °С, а для второго образца эксперимент осуществлялся при температуре подложки 100 °С с последующим отжигом в течение 1с.

Анализ сформированных пленок проводили *in-situ* методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Спектры оже-электронов образцов 1 и 2, представлены на рис. 1.



 а б

*Рис. 1.* Спектры оже-электронов образца 1 (а), образца 2 (б)

При анализе спектров оже-электронов, полученных от буферного слоя Si, у обоих образцов отчетливо наблюдается обратный пик большой интенсивности с энергией 92 эВ, по атласу спектров оже-спектров соответствующий чистому кремнию. На этапе формирования первого слоя магния у образца 1, как и у образца 2, кроме выше указанного обратного пика, наблюдается обратный пик малой интенсивности с энергией 1150 эВ, принадлежащий магнию. При этом интенсивность обратного пика Mg у образца 1 выше, чем у образца 2. На этапе формирования второго слоя Mg и у образца 1, и у образца 2 наблюдается дополнительный обратный пик с энергией 45 эВ (большей интенсивности у образца 1), который по данным атласа спектров оже-электронов также принадлежит магнию. Сравнивая спектры оже-электронов образцов при формировании 5 слоя можно заключить, что они незначительно отличаются от спектров, полученных на этапе формирования 3 слоя. После завершения формирования пленок силицида магния оба образца покрывались слоем аморфного Si для защиты их от возможного окисления после извлечения из сверхвысоковакуумной камеры.

Расчет относительной концентрации Mg и Si в тонких пленках, полученных на образцах 1 и 2, проводился для 5 слоя методом коэффициентов элементной чувствительности с использованием формул (1) и (2) [5]:

$X\_{Mg}$ = $\left(\frac{I\_{Mg}}{S\_{Mg}}\right)$/$\left(\frac{I\_{Si}}{S\_{Si}}\right)$, (1)

$X\_{Si}$ = $\left(\frac{I\_{Si}}{S\_{Si}}\right)$/$\left(\frac{I\_{Mg}}{S\_{Mg}}\right)$, (2)

где $I\_{Mg}$, $I\_{Si} $– амплитуда оже-пика Mg (45 эВ) и Si (92 эВ) по атласу спектров оже-электронов;

 $S\_{Mg}$, $S\_{Si}$ – коэффициент элементной чувствительности Mg и Si.

По справочным данным и расчетам по атласу спектров оже-электронов: $S\_{Mg} $= 0,41, $S\_{Si}$ = 0,35

Результаты расчета относительной концентрации Mg и Si по спектрам оже-электронов представлены в табл. 1.

*Таблица 1.*

**Результаты расчета относительной концентрации Mg и Si по спектрам оже-электронов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр | Образец 1 | Образец 2 |
| $$I\_{Mg}$$ | 8 | 3 |
| $$I\_{Si}$$ | 2 | 4 |
| $$X\_{Mg}$$ | 3,4 | 0,6 |
| $$X\_{Si}$$ | 0,3 | 1,6 |
| $$\frac{X\_{Mg}}{X\_{Si}}$$ | 11,3 | 0,4 |

В результате проведенного расчета методом коэффициентов элементной чувствительности соотношение атомов Mg к атомам Si составило в пленке первого образца 11,3:1, а в пленке второго образца – 1:2,5. Используемый в работе метод коэффициентов элементной чувствительности служит лишь для предварительной оценки полученных результатов. Более точная оценка состава и электронных свойств пленок будет получена позднее методом рентгенофазного анализа.

Дополнительно, сформированные пленки, исследовались методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Спектры характеристических потерь электронами представлены на рис. 2.



 а б

*Рис. 2*. Спектры характеристических потерь энергии электронами образца 1 (а), образца 2 (б)

Анализ спектров характеристических потерь энергии электронами, полученных от буферного слоя Si обоих образцов, показал, что на них присутствуют два интенсивных пика потерь с энергиями 9,6 и 17,4 эВ, которые, согласно литературным данным, соответствуют возбуждению поверхностного и объемного плазмонов. Остальные менее интенсивные пики связаны с потерями на многократное возбуждение плазмонов [8, 9]. На спектрах обоих образцов, полученных после формирования первого слоя Mg, заметны пики потерь с энергиями 7,7 и 11,3 эВ, по литературным данным соответствующие так же возбуждению поверхностного и объемного плазмонов. Пик потерь с энергией 22,6 эВ указывает на двукратное возбуждение объемного плазмона. Остальные пики связаны с потерями на многократное возбуждение плазмонов [8, 9]. На последнем этапе формирования пленок на спектрах характеристических потерь энергии электронами, соответствующих слою 5, заметен сдвиг по энергиям в меньшую сторону поверхностного и объемного плазмонов, происходит их уширение, как у пленки первого образца, так и второго образца. О начале процесса силицидообразования свидетельствует наличие пика малой интенсивности при энергии 7,7 эВ, наблюдаемого только у первого образца.

Таким образом, в результате проведенного эксперимента методом ТФЭ были сформированы тонкие пленки толщиной 50 нм, исследованные затем методами электронной оже-спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами. Анализ спектров оже-электронов показал, что сформированные тонкие пленки содержат атомы Mg и Si. Соотношение атомов Mg к атомам Si в пленках было определено методом коэффициентов элементной чувствительности и составило: в пленке первого образца 11,3:1, а в пленке второго образца – 1:2,5. По результатам анализа спектров характеристических потерь энергии электронами установлено наличие силицидообразования у первого образца.

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Daniel C. Ramirez, Leilane R. Macario, Xiaoyu Cheng, Michael Cino, Daniel Walsh, Yu-Chih Tseng, Holger Kleinke. Large Scale Solid State Synthetic Technique for High Performance Thermoelectric Materials: Magnesium-Silicide-Stannide. ACS Applied Energy Materials 2020.

2. "Probing the $Mg\_{2}$Si/Si(111) heterojunction for photovoltaic applications" /Alexander Shevlyagin, Igor Chernev, Nikolay Galkin, Andrey Gerasimenko, Anton Gutakovskii, Hirofumi Hoshida, Yoshikazu Terai, Naofumi Nishikawa, Keisuke Ohdaira //Solar Energy 211 (2020). pp 383–395.

3. Udono, H., Yamanaka, Y., Uchikoshi, M., Isshiki, M., 2013. Infrared photoresponse from pn-junction $Mg\_{2}$Si diodes fabricated by thermal diffusion. J. Phys. Chem. Solids 74, pp 311–314.

4. "Semiconducting $Mg\_{2}$Si thin films prepared by molecular-beam epitaxy" /John E. Mahan, Andre´ Vantomme, and Guido Langouche //Physical review B volume 54, Number 23 15 December 1996-I. pp 16 965 - 16 971.

5. Фомин, Д.В. Экспериментальные методы физики твердого тела. Учебное пособие. – Благовещенск: Амурский государственный университет, 2014. – 184 с.

6. "An investigation of the electrical and optical properties of thin iron layers grown on the epitaxial Si(111)-(2 × 2)-Fe phase and on an Si(111)7 × 7 surface"/ Goroshko D.L., Galkin N.G., Fomin D.V., Gouralnik A.S., Vavanova S.V. Journal of Physics Condensed Matter, Т. 21, № 43, 2009. С. 435801. (8pp) – DOI: 10.1088/0953-8984/21/43/435801

7. Твёрдофазный рост и структура плёнок дисилицида бария на Si (111) / В. Л. Дубов, Д. В. Фомин, Н. Г. Галкин // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С.П. Королёва (национального исследовательского университета). – 2016. – Т. 15. – № 2. – С. 114-121. – DOI 10.18287/2412-7329-2016-15-2-114-121.

8. Оура, К. Введение в физику поверхности: учеб. для вузов / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – М.: Наука, 2005. – 499 с.

9. Лифшиц В.Г., Луняков Ю.В., Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. Владивосток: Дальнаука, 2004. 315 с.