

УДК 538.958 + 539.23

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ СИЛИЦИДОВ Fe, Cr И Ca НА КРЕМНИИ И САПФИРЕ

© Н. Г. Галкин, К. Н. Галкин, О. В. Кропачев, А. М. Маслов, И. М. Чернев, Е. Ю. Субботин, Д. Л. Горошко

*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,  
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5  
E-mail: galkin@iacp.dvo.ru*

В условиях сверхвысокого вакуума тремя методами (твердофазной эпитаксией, реактивной эпитаксией и молекулярно-лучевой эпитаксией) выращены эпитаксиальные и поликристаллические плёнки силицидов железа (Fe), хрома (Cr) и кальция (Ca) различной толщины (от 3,2 до 380 нм) на кремниевой и сапфировой подложках. Методом рентгеновской дифракции для них определены кристаллическая структура и сопряжение с решёткой кремния. Сравнительный анализ спектров комбинационного рассеяния света (КРС) и спектров дальней ИК-спектроскопии показал, что максимальной интенсивностью пиков КРС обладают плёнки полупроводниковых силицидов, а обнаруженные сдвиги их положений вызваны искажениями в решётках силицидов. Установлено, что в плёнках моносилицидов железа и хрома при фиксированной длине волны лазерного возбуждения ( $\lambda = 628,3$  нм) и мощности 3,4 мВт интенсивность пиков КРС падает с уменьшением толщины плёнки, что приводит к их полному исчезновению при толщине ниже 10 нм. На монокристаллическом сапфире выращены плёнки трисилицида хрома, что позволило впервые обнаружить для него при  $\lambda = 488$  нм и мощности 0,42 мВт активные фононы КРС в волновых числах 214,3 и 273,1  $\text{см}^{-1}$ . Исследованные плёнки моносилицидов переходных металлов представляют значительный интерес с точки зрения перспектив их использования в качестве материалов для термоэлектроники и спинтроники, а систематизированная информация об активных фононах КРС и ИК-активных фононах позволит оперативно определять тип сформированной фазы сразу после роста плёнок.

*Ключевые слова:* хром, железо, кальций, плёнки силицидов, структура, комбинационное рассеяние света, пики КРС, ИК-спектроскопия.

DOI: 10.15372/AUT20230602

EDN: QWPBFY

**Введение.** Моносилициды переходных металлов (ПМ) Fe, Cr и щёлочно-земельного металла (ЩЗМ) Ca в виде объёмных материалов имеют различные электрофизические свойства, которые изменяются от свойств сильно коррелированного изолятора FeSi [1–3] до полуметаллического CaSi [4, 5] и плохого (грязного) металла с киральными магнитными свойствами CrSi [6]. Однако рост плёнок моносилицидов на кремнии и других подложках сильно подавляется формированием силицидов как обогащённых металлом ( $\text{Cr}_3\text{Si}$  [7],  $\text{Fe}_3\text{Si}$  [8],  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [9, 10]), так и обогащённых кремнием ( $\text{CrSi}_2$  [11],  $\beta\text{-FeSi}_2$  [12] и  $\text{CaSi}_2$  [13]). Указанные силициды, как правило, имеют близкие по величине теплоты образования [14, 15], что значительно осложняет рост однофазных плёнок, включая моносилициды, на различных подложках. В случае кремниевой подложки и применения метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) из стехиометрической смеси металла и кремния при температурах формирования выше 400 °С появляется дополнительный и неконтролируемый поток атомов кремния из подложки [16] в зону реакции кремния с металлом, влияющий на стехиометрию формируемого силицида. Методы спектроскопии КРС и дальней ИК-спектроскопии, применяемые для системы в виде тонких плёнок силицидов ПМ и ЩЗМ на кремниевой подложке, позволяют определить для них характеристический набор

активных фононов КРС и ИК-активных фононов, сопоставить их с данными теоретико-группового анализа [17, 18], а также с положением пиков КРС и дальнего ИК-излучения для монокристаллов и толстых плёнок [6, 19–21]. Спектры КРС для однофазных плёнок силицидов кальция, включая моносилицид кальция, получены в [22, 23]. Методы роста однофазных плёнок для ряда силицидов кальция [22], хрома [11] и железа [12], в том числе дисилицидов, были успешно развиты для относительно толстых плёнок (100–500 нм). Оптические спектры дальнего ИК-диапазона получены для монокристалла FeSi [24], а спектры КРС были исследованы для FeSi в виде монокристаллов [25, 26] и объёмных поликристаллов [27] как при комнатной температуре, так и при охлаждении до 5–11 К. Однако данные ИК-спектроскопии и спектры КРС отсутствуют для тонких и ультратонких (УТ) плёнок FeSi, интерес к исследованию которых обусловлен тем, что при гетероэпитаксиальном росте FeSi на подложках с иной кристаллической структурой в тонких и УТ-плёнках будут возникать напряжения (сжатия или растяжения) в их кристаллической решётке из-за рассогласования по параметрам решёток и разного типа их симметрии. Подобные напряжения будут приводить к сдвигам отдельных энергетических зон в эпитаксиальных плёнках FeSi и влиять на оптические переходы в ИК-диапазоне, положение активных фононов КРС, а также на транспортные свойства плёнок FeSi. Данные спектров КРС отсутствуют как для монокристаллов, так и для плёнок CrSi, включая ультратонкие, для которых важны искажения в кристаллической структуре и их влияние на оптические переходы в ИК-диапазоне и реализацию активных фононов КРС. Рост ультратонких (2–8 нм) и тонких (10–60 нм) эпитаксиальных плёнок CrSi на кремнии, а также плёнок Cr<sub>3</sub>Si на монокристаллическом сапфире методом МЛЭ ранее не проводился, поэтому исследования структуры, морфологии и регистрация для них ИК-активных и активных фононов КРС является актуальной задачей.

Сложности в исследовании ИК-активных и активных фононов КРС для тонких и УТ-плёнок силицидов ПМ и ШЗМ связаны с тем, что они обладают различной вероятностью возбуждения фононов в зависимости от кристаллической структуры, и исследования для них могут быть проведены только в микрорежиме с ограничением мощности лазерного излучения для предотвращения разрушения их кристаллической структуры и частичной десорбции металла. В наибольшей степени это касается плёнок силицидов ШЗМ как материалов с малой температурой плавления. Остаётся неясной граница по толщине плёнок, при которой в микрорежиме можно зарегистрировать пики активных фононов КРС и ИК-активных фононов без разрушения плёнок в режиме максимального времени накопления сигнала.

Целями данной работы являются систематизация данных для активных фононов КРС и ИК-активных фононов в силицидах ПМ и ШЗМ различной стехиометрии в виде тонких и ультратонких плёнок на кремнии и сапфире и установление границы по толщине плёнок, необходимой для их обнаружения в микрорежиме с ограничением мощности лазерного излучения.

**Эксперимент.** Эксперименты по росту ультратонких и тонких плёнок моносилицидов и силицидов железа (Fe), хрома (Cr) и кальция (Ca) различных составов на кремнии и сапфире проводились в трёх сверхвысоковакуумных (СВВ) установках с базовым вакуумом  $(2 - 4) \cdot 10^{-10}$  торр, оснащённых методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной Ожэ-спектроскопией (ЭОС), сублимационными источниками Fe, Cr, Ca, Mg и кремния (Si), заслонками и кварцевыми датчиками толщины. В качестве источников и подложек во всех СВВ-камерах использовали пластины кремния Si(111) с удельным сопротивлением  $\rho = 1000$  Ом · см, из которых вырезались прямоугольные полоски размерами  $5 \times 17$  мм<sup>2</sup>. Скорость осаждения Fe, Cr, Ca и Si определяли по кварцевому датчику толщины. Ультратонкие плёнки моносилицидов Cr и Fe (CrSi и FeSi) выращивали

## Данные о параметрах роста плёнок и их кристаллической структуре

Система	Метод роста	$v_{Me}/v_{Si}$ , нм/мин	$T_{\text{подл}}/T_{\text{отж}}$ , °С	$d_{\text{сил}}$ , нм	Рентгеновская дифракция
Fe-Si	ТФЭ	0,4 / —	КТ / 350	4–32	FeSi(210), FeSi(111), FeSi(222) / Si(111)
Fe-Si	МЛЭ	0,4 / 0,3	350 / —	30–60	FeSi(111), FeSi(222) / Si(111)
Fe-Si	РЭ	1,8 / —	750 / —	30–130	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> (220), $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> (040) / Si(111)
Fe-Si	РЭ	1,8 / —	1000 / —	5–33	$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> (111) / Si(111)
Cr-Si	ТФЭ	1,5 / —	КТ / 350	4–30	CrSi(210), CrSi(310) / Si(111)
Cr-Si	МЛЭ	0,3 / 0,5	350–450 / —	20–40	CrSi <sub>2</sub> (0001) / Si(111)
Cr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	МЛЭ	0,3 / 0,5	350–650 / —	10–40	Cr <sub>3</sub> Si(200) (эпитаксиальный), НК Cr <sub>3</sub> Si (поликристаллический)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)
Ca-Si	МЛЭ	1,9 / 0,9	250 / —	150	Ca <sub>2</sub> Si(211) / Si(111)
Ca-Si	МЛЭ	2,0 / 0,5	400 / —	100	CaSi(220) / Si(111)
Ca-Si	МЛЭ	8,3 / 0,3	680 / —	380	hR6-CaSi <sub>2</sub> (011) / Si(002)

на подложках методом твердофазной эпитаксии (ТФЭ) после осаждения 2–5 нм металла (Fe, Cr) при комнатной температуре и отжига в течение 1–3 мин при  $T = 350$  °С. Плёнки силицидов железа и хрома разного состава толщиной от 20 до 40 нм выращивали методом молекулярно-лучевой эпитаксии из стехиометрической смеси металл—кремний при  $T$  350–650 °С. Тонкие (30–100 нм) плёнки силицидов кальция с различным составом (Ca<sub>2</sub>Si, CaSi, CaSi<sub>2</sub>) выращивали методами реактивной эпитакции (РЭ) или МЛЭ при  $T$  250–600 °С с использованием апробированных методик [13, 22]. Для роста плёнок силицидов хрома на монокристаллическом сапфире использовали метод МЛЭ при соосаждении Cr и Si в стехиометрическом соотношении при  $T = 350$ –650 °С. Морфологию выращенных плёнок исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на Solver P47 в полуконтактном режиме сразу после выгрузки образцов из ростовых камер. Оптические спектры пропускания в дальней ИК-области (50–680 см<sup>-1</sup>) регистрировались на фурье-спектрофотометре BRUKER VERTEX v80, а спектры КРС в микрорежиме — на установке NTEGRA Spectra II (NT MDT, Россия) при комнатной температуре и возбуждении лазерным излучением с длиной волны 632,8 нм и/или 488 нм с фиксированной мощностью (3,4 и 0,42 мВт соответственно) в течение 1–2 дней после выгрузки образцов. Излучение фокусировалось на образце в пятно диаметром 1–2 мкм. Спектральное разрешение составляло 1–2 см<sup>-1</sup>. Фазовый состав и кристаллическая структура плёнок были подтверждены методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре RIGAKU SmartLab (Институт химии ДВО РАН) с использованием кремниевого держателя образца с нулевым фоном и детектора NuPIX-3000.

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим последовательно силицидные плёнки с различным составом для систем Fe-Si, Cr-Si (на Si(111) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)) и Ca-Si. Данные о параметрах роста образцов и кристаллической структуре приведены в таблице. Рассмотрим сначала морфологию и структуру плёнок, выращенных в системе Fe-Si. При осаждении 2 и 5 нм железа на атомарно-чистую поверхность кремния (Si(111)7 × 7) и отжиге ( $T = 350$  °С) были сформированы очень гладкие и ультратонкие плёнки FeSi соответственно, которые давали очень слабые пики рентгеновской дифракции, соответствующие зёрнам с ориентацией FeSi(210) (см. таблицу). При росте более толстых плёнок FeSi использовали сначала метод ТФЭ с температурой отжига 350 °С с предварительным формированием

методом ТФЭ упорядоченной фазы железа со структурой Si(111)-(2 × 2)-Fe. Силицидообразование происходило за счёт взаимной диффузии железа и кремния, что привело к увеличению шероховатости до 1,46 нм при общей толщине плёнки около 19 нм. Для сравнения вторая плёнка FeSi с большей толщиной (32 нм) выращивалась методом МЛЭ на поверхности Si(111)7 × 7, что привело к более шероховатой поверхности плёнки (3,97 нм). При этом оба образца по данным РД продемонстрировали эпитаксиальное упорядочение нанокристаллов (НК) FeSi(111)//Si(111). Второй тип плёнок формировали методом РЭ при температуре 750 °С. Были выращены плёнки с толщинами 32 и 128 нм с сильно развитой морфологией за счёт интенсивной диффузии Fe и Si. Сформированные плёнки имели структуру  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> с несколькими основными эпитаксиальными зёрнами и НК различной ориентации. Увеличение температуры подложки до 1000 °С позволило вырастить методом РЭ плёнки  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> с ориентацией основных зёрен  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>(111)//Si(111) по данным РД и высокой шероховатостью по данным АСМ.

Выращенные плёнки были исследованы методами КРС и дальней ИК-спектроскопии на пропускание. На рис. 1, *a* приведены спектры КРС для плёнок FeSi,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, зарегистрированные при одной лазерной линии возбуждения (628,3 нм) и фиксированной её мощности 3,4 мВт на спектрометре NTEGRA SPECTRA II. Видно, что наиболее интенсивные пики наблюдаются для плёнки  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. В соответствии с результатами теоретико-группового анализа в решётке  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> к внутренним модам колебаний (фононам), возникающим за счёт колебаний атомов железа и кремния, относятся 12 активных фононов и 10 ИК-активных фононов [28]. Однако в эксперименте для монокристалла  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> обнаружено только 9 КРС-активных фононов и 10 ИК-активных фононов [29]. Для выращенной плёнки  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> толщиной 128 нм (см. таблицу) 12 обнаруженных пиков КРС (см. рис. 1, *a*) отнесены [28] к внутренним модам колебаний ( $A_g$ ,  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$ ) для пар атомов железа и кремния в решётке  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>:  $A_g$  (194,9, 249,0, 255,0, 340,3, 401 и 447 см<sup>-1</sup>),  $B_{1g}$  (200,9, 283,1, 387, 413 и 436 см<sup>-1</sup>) и  $B_{2g}$  (303,1 см<sup>-1</sup>). Для плёнки меньшей толщины (34 нм) интенсивность пиков КРС уменьшается в несколько раз, возрастают шумы, но наблюдается уширение пиков, что соответствует уменьшению размеров нанокристаллов, из которых состоит плёнка. Из серии плёнок FeSi на рис. 1, *a* представлена только плёнка толщиной 32 нм, для которой впервые обнаружены три слабых по интенсивности пика КРС с положениями 183,5, 315,1 и 387 см<sup>-1</sup>, которые согласно [26, 27] отнесены к  $E$ -фонону (183,5 и 315,1 см<sup>-1</sup>) и  $A$ -фонону (387 см<sup>-1</sup>) с некоторым высокоэнергетическим сдвигом, что свидетельствует о сжатии решётки FeSi. Указанные пики заметно уширены за счёт малого размера нанокристаллов (единицы нм) и имеют малое соотношение сигнал/шум. При уменьшении толщины плёнки FeSi до 19 нм интенсивность пиков КРС снижается дополнительно (не показано), а для плёнок толщиной 9,5 нм и ниже пики КРС не регистрируются даже при дополнительном увеличении времени записи, что связано со снижением интенсивности собираемого сигнала КРС ниже уровня шума. Для плёнки со структурой  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> толщиной 33,0 нм (см. таблицу) пики КРС не обнаружены, что связано, по-видимому, со сложностью возбуждения активных фононов КРС при малых толщинах и недостаточном кристаллическом качестве плёнки. Данные о теоретико-групповом анализе колебаний атомов железа и кремния в решётке  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> отсутствуют. Полученный результат тем не менее согласуется с данным КРС для тонких плёнок (10–20 нм)  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> на кремнии, выращенных методом химического парового осаждения [30], где активные пики КРС также не были обнаружены, несмотря на эпитаксиальную ориентацию зёрен в плёнках.

Данные дальней ИК-спектроскопии (рис. 1, *b*), представленные для ряда выращенных образцов с плёнками, подтверждают обнаруженную толщинную зависимость и для интенсивности ИК-активных фононов. Максимальная интенсивность ИК-акустических и оптических фононов (191,4, 312,1 и 440,2 см<sup>-1</sup>) для плёнки FeSi наблюдается при толщине 32 нм, при уменьшении толщины плёнки до 4 нм пик при 312,1 см<sup>-1</sup> слабозаметен, а два

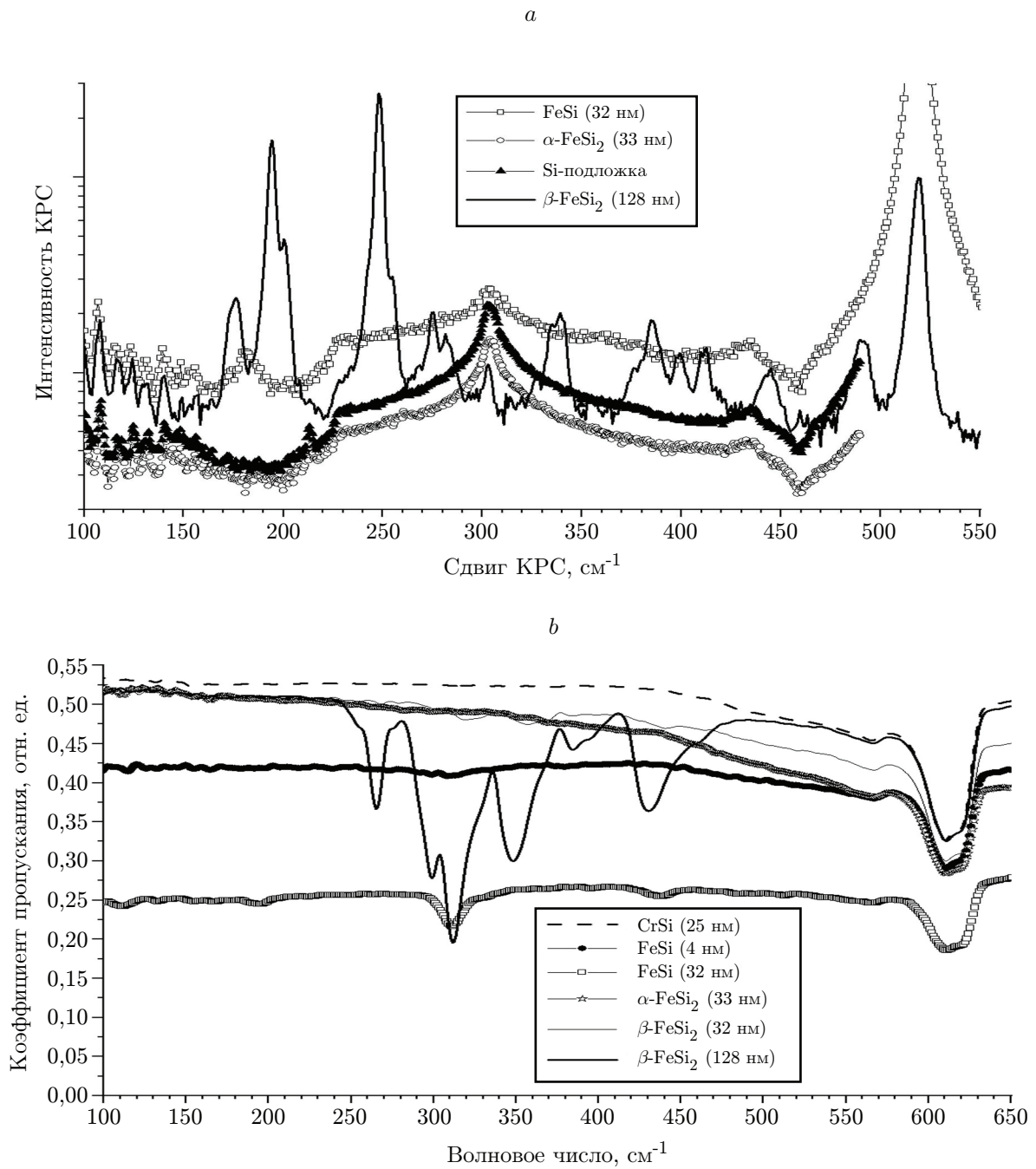
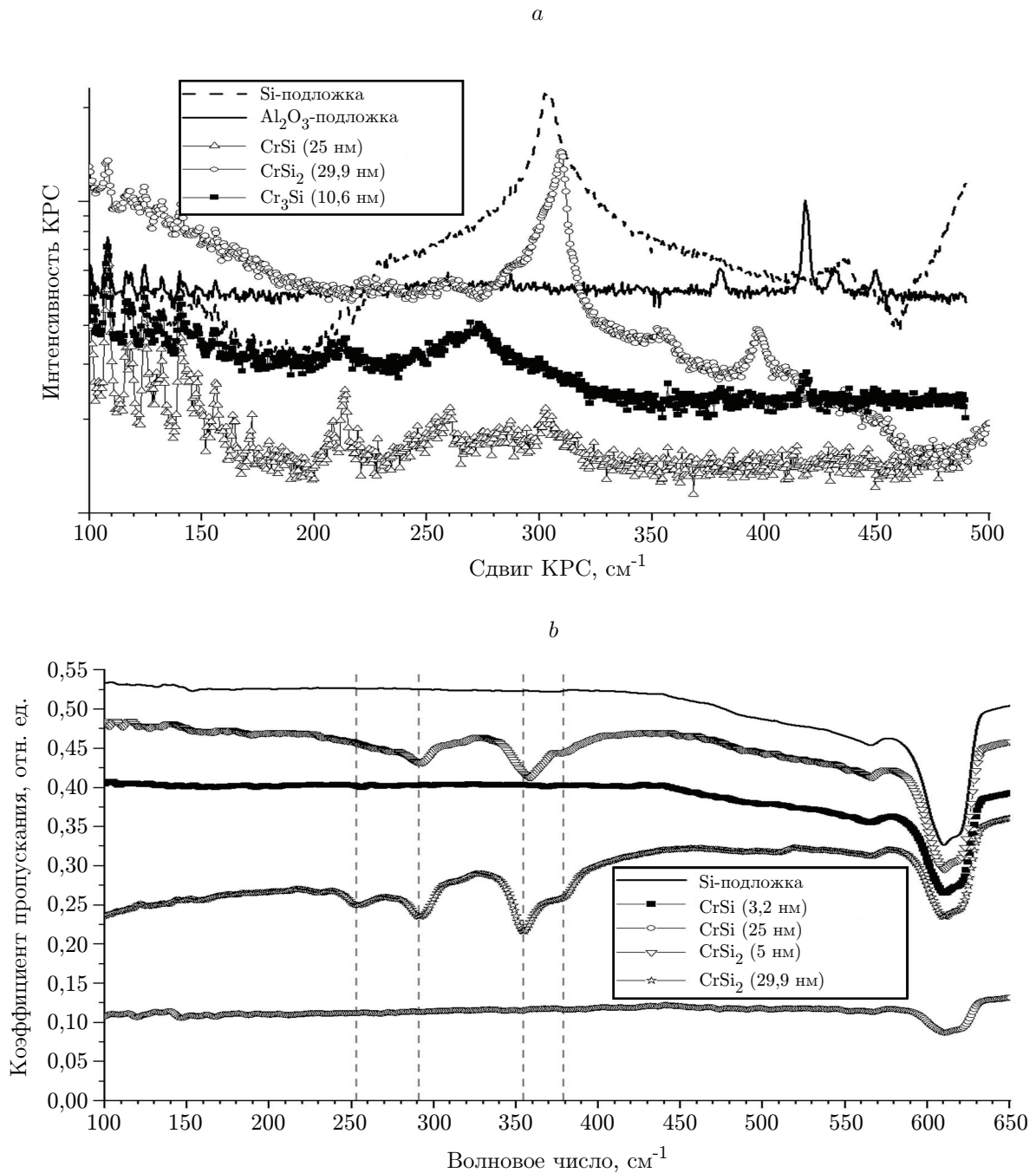


Рис. 1. Спектры отдельных тонких плёнок FeSi,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, выращенных на подложках Si(111): для КРС (*a*) и для дальней ИК-спектроскопии (*b*)

других уже не отличимы от уровня шума. Плёнки  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> характеризуются фононами с ИК-активными модами колебаний:  $V_{1u}$  (265,7, 298,7, 348,8 и 430,2 см<sup>-1</sup>) и  $V_{2u}$  (312,1 и 384,7 см<sup>-1</sup>) в соответствии с анализом в [28]. Указанные пики имеют большую интенсивность и подтверждают высокое кристаллическое качество зёрен в плёнке. А в плёнке  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> толщиной 32 нм видны только три ИК-активных фонона со смещением положений (300, 316, 345 и 440 см<sup>-1</sup>) и со значительно уменьшенной интенсивностью (см. рис. 1, *b*), что может быть связано с уменьшением размеров НК в плёнке и проявлением размерного эффекта при возбуждении колебаний [31]. Для плёнки  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> ИК-активный фонон при 460 см<sup>-1</sup>, как в работе [30], не наблюдается, что подтверждает её недостаточное кристаллическое качество.

Рассмотрим отличия в спектрах КРС для плёнок CrSi, CrSi<sub>2</sub> и Cr<sub>3</sub>Si для толщин, при которых наблюдалась генерация активных фононов КРС. Данные о структуре плёнок приведены в таблице. На рис. 2, *a* для плёнки CrSi толщиной 25 нм представлен только один спектр. Видно, что наблюдается регистрация пяти слабых по интенсивности пиков КРС: 212,8, 252,6, 260,2, 303,2 и 314,7 см<sup>-1</sup>. При этом последний пик накладывается на пик при 303,2 см<sup>-1</sup> в виде плеча, который очень близок к положению кремниевого активного фонона КРС при 301,9 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о наличии близких мод колебаний (фононов) в Si и CrSi. Уменьшение толщины плёнки CrSi менее 15 нм привело к полному исчезновению пиков на спектрах КРС (не показано), что свидетельствует о нижней границе толщины плёнок, которые можно исследовать методом спектроскопии КРС в микрорежиме. Расчётные и экспериментальные данные по спектроскопии КРС CrSi отсутствуют, поэтому далее требуется проводить теоретико-групповой анализ основных колебательных мод в CrSi с учётом симметрии его кристаллической решётки и разработанного общего подхода [17]. Для выращенных плёнок CrSi<sub>2</sub> зарегистрированы близкие по амплитуде и положениям пиков спектры КРС, поэтому на рис. 2, *a* приведён спектр для плёнки, выращенной при 450 °С. Согласно данным теоретико-группового анализа решётки CrSi<sub>2</sub> в ней наблюдаются 6 ИК-активных мод (228 (E<sub>1</sub>), 250 (A<sub>2</sub>), 295(E<sub>1</sub>), 350 (E<sub>1</sub>), 375 (A<sub>2</sub>) и 450 (A<sub>1</sub>) см<sup>-1</sup>) и 5 активных мод КРС (228 (E<sub>1</sub>), 250 (A<sub>2</sub>), 295 (E<sub>1</sub>), 350 (E<sub>1</sub>) и 375 (A<sub>2</sub>) см<sup>-1</sup>) [20], которые относятся к нормальным колебаниям атомов кремния (моды A<sub>2</sub> и E<sub>1</sub>), а продольные колебания атомов хрома отнесены к моде E<sub>1</sub> в решётке CrSi<sub>2</sub>. Обнаруженные в наших плёнках CrSi<sub>2</sub> пики КРС (см. рис. 2, *a*) могут быть отнесены к следующим модам колебаний: 220,3 см<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>), 260,2 см<sup>-1</sup> (A<sub>2</sub>), 309,0 см<sup>-1</sup>(E<sub>1</sub>), 354,7 см<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>), 397,4 см<sup>-1</sup>(A<sub>2</sub>) с некоторыми сдвигами для всех пиков в сторону больших волновых чисел (энергий фононов), что может быть связано со сжатием кристаллической решётки CrSi<sub>2</sub> при их эпитаксиальном росте на кремниевой подложке [11]. Наблюдаемое плечо при 411,1 см<sup>-1</sup> (см. рис. 2, *a*) не связано с основными модами колебаний в CrSi<sub>2</sub> [20] и поэтому может быть отнесено к генерации мод на границе раздела с некоторым переходным слоем. При росте силицида хрома на монокристаллическом сапфире (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)) независимо от соотношения скоростей хрома и кремния и температуры подложки сформировалась плёнка трисилицида хрома (Cr<sub>3</sub>Si) с кубической структурой A15 [32] различного кристаллического качества и толщины (см. таблицу). Максимальной интенсивностью пиков КРС обладает образец, сформированный при температуре 650 °С. Просматривается только два уширенных пика активных фононов КРС при 214,3 и 273,1 см<sup>-1</sup> (см. рис 2, *a*), которые определяются колебаниями атомов хрома и кремния в решётке Cr<sub>3</sub>Si. Малая амплитуда пиков КРС и заметная полуширина свидетельствуют о малом размере зёрен, их малой толщине и некотором распределении по размерам. Последнее связано с тем, что в спектре РД наблюдается несколько пиков, относящихся к разным плоскостям кристаллической решётки (см. таблицу).

В спектрах пропускания основные ИК-активные фононы (253,6, 291,8, 355,7 и 378,3 см<sup>-1</sup>) наблюдаются для плёнок CrSi<sub>2</sub> (см. рис. 2, *b*), которые в соответствии с



*Рис. 2.* Спектры отдельных тонких плёнок CrSi, CrSi<sub>2</sub> на подложке Si(111) и Cr<sub>3</sub>Si на подложке монокристаллического сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)): КРС (*a*) и дальней ИК-спектроскопии (*b*). Для сравнения представлены спектры КРС подложек кремния и сапфира (*a*) и спектры дальнего ИК-диапазона от подложки кремния (*b*)

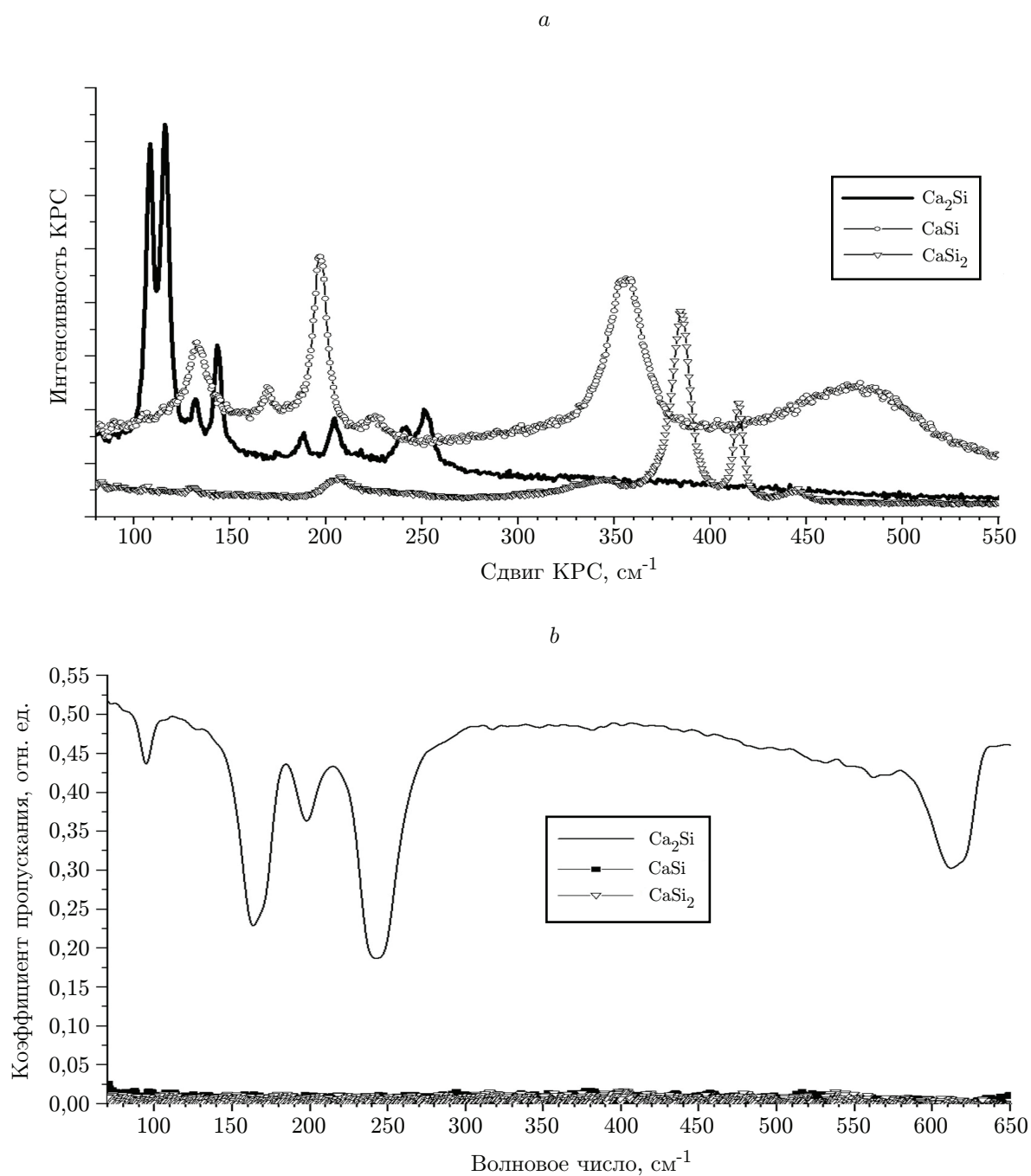


Рис. 3. Спектры плёнок  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$  и  $\text{CaSi}_2$  на подложке  $\text{Si}(111)$ : для КРС (а) и дальней ИК-спектроскопии (б)



теоретико-групповым анализом [20] отнесены к модам колебаний  $A_2$ ,  $E_1$ ,  $A_2$  и  $E_1$  соответственно, но с небольшими сдвигами по волновым числам. В спектрах пропускания для плёнок CrSi разных толщин и плёнки Cr<sub>3</sub>Si (см. рис. 2, *b*) не наблюдаются ИК-активные фононы, что связано с малой толщиной плёнок для накопления сигнала с достаточным соотношением сигнал/шум для его разрешения.

Выращенные плёнки силицидов Ca являются эпитаксиальными (см. таблицу) и обладают достаточно большой толщиной (от 100 до 380 нм), что позволило с хорошим разрешением зарегистрировать для них спектры КРС (рис. 3, *a*). Обнаруженные пики КРС (108,5 ( $B_1$ ), 116,1 ( $B_2$ ), 132,2 ( $B_3$ ), 143,8 ( $B_3$ ), 187,6 ( $B_1$ ), 204,5 ( $B_2$ ), 240,3 ( $B_2$ ), 251,9 ( $B_2$ )  $\text{см}^{-1}$ ) для эпитаксиальной плёнки Ca<sub>2</sub>Si совпадают с данными активных мод КРС внутренних колебаний атомов кальция и кремния ( $B_1$ ,  $B_2$  и  $B_3$ ), определёнными из теоретико-группового анализа для монокристалла Ca<sub>2</sub>Si [18], но с небольшими «красными» и «голубыми» сдвигами, что свидетельствует о сжатии и растяжении решётки Ca<sub>2</sub>Si по различным направлениям при эпитаксиальном сопряжении с кремнием. Для эпитаксиальной плёнки CaSi наблюдаются пики КРС (см. рис. 3, *a*), которые соответствуют согласно теоретико-групповому анализу [33] следующим активным модам КРС колебаний атомов кальция и кремния ( $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $B_{3g}$  и  $A_g$ ): 105,0 ( $B_{1g}$ ), 133,1 ( $B_{1g}$ ), 189,7 ( $B_{2g}$ ), 196,5 ( $B_{2g}$ ), 225,1 ( $B_{3g}$ ) и 355,9 ( $A_g$ )  $\text{см}^{-1}$ . В эпитаксиальной плёнке CaSi<sub>2</sub> в спектре КРС наблюдаются 5 пиков: 206,4, 345,2, 384,8, 414,4 и 443,4  $\text{см}^{-1}$  с высокой интенсивностью и достаточно узкие, что подтверждает хорошее кристаллическое качество плёнки и соотносится с данными для поликристаллических плёнок CaSi<sub>2</sub> [5].

В спектрах пропускания хорошо различимы акустические и оптические фононы только для эпитаксиальной плёнки Ca<sub>2</sub>Si (рис. 3, *b*), положение которых в ИК-спектре согласуется с данными теоретического анализа для мод акустических и оптических колебаний  $B_{1u}$  и  $B_{3u}$  [18]: 94,3 ( $B_{1u}$ ), 163,9 ( $B_{3u}$ ), 198,8 ( $B_{1u}$ ) и 243,3 ( $B_{3u}/B_{1u}$ )  $\text{см}^{-1}$  и согласуется с основными активными фононами КРС (см. рис. 3, *a*). Из-за большой толщины плёнок CaSi и CaSi<sub>2</sub>, обладающих полуметаллическими свойствами и заметным поглощением при толщинах более 100 нм [5, 22], пропускание было на уровне шума во всём ИК-диапазоне длин волн, что не позволило зафиксировать ИК-активные фононы.

**Заключение.** В данной работе выращены эпитаксиальные и поликристаллические плёнки силицидов Fe, Cr и Ca на кремниевой и сапфировой подложках. Установлены температурные режимы, которые позволяют управлять стехиометрией плёнок и их кристаллическим качеством. Для всех плёнок проведён сравнительный анализ спектров КРС и спектров дальней ИК-спектроскопии. Для полупроводниковых силицидов Fe, Cr и Ca в данных спектрах идентифицированы пики фононов и обнаружены сдвиги их положений, что связано с растяжениями и сжатиями кристаллических решёток зёрен в плёнках при их гетероэпитаксиальном сопряжении с кремнием и согласуется с данными рентгеновской дифракции. Для плёнок моносилицидов Fe и Cr впервые обнаружены пики КРС и дальней ИК-спектроскопии и установлены в микрорежиме пределы их обнаружения по толщине ( $\geq 10$  нм) при фиксированных длинах волн лазеров и их мощностях: 632,8 нм и 3,4 мВт; 488,0 нм и 0,42 мВт. Установлено, что на монокристаллическом сапфире методом МЛЭ в широком диапазоне соотношений потоков атомов Cr и Si и температур подложки формируется только Cr<sub>3</sub>Si. Идентифицирована его кристаллическая структура, установлено сопряжение с сапфиром и впервые обнаружены активные фононы КРС при 214,3 и 273,1  $\text{см}^{-1}$ .

**Финансирование.** Исследование поддержано грантом Российского научного фонда № 22-12-00036 (<https://rscf.ru/project/22-12-00036>).

**Благодарность.** Авторы благодарят к. х. н. А. В. Герасименко и администрацию ИХ ДВО РАН за возможность проведения на их научном оборудовании исследований методом рентгеновской дифракции, а к. ф.-м. н. С. А. Доценко за помощь в расшифровке РД спектров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Fisk Z., Sarrao J. L., Thompson J. D. et al.** Kondo insulators // *Physica B*. 1995. **206-207**. P. 798–803.
2. **Fu C., Doniach S.** Model for a strongly correlated insulator: FeSi // *Phys. Rev. B*. 1995. **51**. P. 17439–17445.
3. **Anisimov V. I., Ezhov S. Y., Elfimov I. S. et al.** Singlet semiconductor to ferromagnetic metal transition in FeSi // *Phys. Rev. Lett.* 1996. **76**. P. 1735–1738.
4. **Affronte M., Laborde O., Olsece G. L., Palenzona A.** Low temperature properties of calcium mono- and disilicides // *Journ. Alloys and Compounds*. 1998. **274**. P. 68–75.
5. **Galkin N. G., Dotsenko S. A., Galkin K. N. et al.** Conducting CaSi<sub>2</sub> transparent in infrared // *Journ. Alloys and Compounds*. 2019. **770**. P. 710–720.
6. **Banik S., Chattopadhyay M. K., Tripathi S. et al.** Large positive magnetoresistance and Dzyaloshinskii–Moriya interaction in CrSi driven by Cr 3d localization // *Sci. Rep.* 2020. **10**. P. 12030.
7. **Colgan E. G., Tsaun B. Y., Mayer J. W.** Phase formation in Cr-Si thin-film interactions // *Appl. Phys. Lett.* 1980. **37**. P. 938–940.
8. **Yakovlev I. A., Varnakov S. N., Belyaev B. A. et al.** Study of the structural and magnetic characteristics of epitaxial Fe<sub>3</sub>Si/Si(111) films // *JETP Lett.* 2014. **99**. P. 527–530.
9. **Galkin N. G., Galkin K. N., Dotsenko S. A. et al.** Ca<sub>2</sub>Si(100) epitaxial films on the Si(111) substrate: Template growth, structural and optical properties // *Mater. Sci. Semiconductor Process.* 2020. **113**. P. 105036.
10. **Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M. et al.** Crystal structure, optical properties, and characteristics of the band gap of Ca<sub>2</sub>Si semiconductor films on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrate // *Semiconductors*. 2022. **56**, Iss. 7-12. P. 382–388.
11. **Galkin N. G., Velitchko T. V., Skripka S. V., Khrustalev A. B.** Semiconducting and structural properties of CrSi<sub>2</sub> A-type epitaxial films on Si(111) // *Thin Solid Films*. 1996. **280**, N 1-2. P. 211–220.
12. **Chi D. Z.** Semiconducting beta-phase FeSi<sub>2</sub> for light emitting diode applications: Recent developments, challenges, and solutions // *Thin Solid Films*. 2013. **537**. P. 1–22.
13. **Galkin N. G., Galkin K. N., Dotsenko S. A. et al.** The growth processes and crystal structure of Ca silicides films grown by MBE at 500 °C on a Si(001) substrate // *Mater. Chem. and Phys.* 2020. **253**. P. 123380.
14. **Pretorius R.** Phase sequence of silicide formation at metal-silicon interfaces // *Vacuum*. 1990. **41**, N 4-6. P. 1038–1042.
15. **Wen C., Kato A., Nonomura T., Tatsuoka H.** Phase selection during calcium silicide formation for layered and powder growth // *Journ. Alloys and Compounds*. 2011. **509**. P. 4583–4587.
16. **Murarka S. P.** Transition metal silicides // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1983. **13**, N 1. P. 117–137.
17. **Rousseau D. L., Bauman R. P., Porto S. P. S.** Normal mode determination in crystals // *Journ. Raman Spectrosc.* 1981. **10**. P. 253–290.

18. **Tani J.-I., Kido H.** Investigation of structural, elastic, and lattice-dynamical properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ge}$ , and  $\text{Ca}_2\text{Sn}$  based on first-principles density functional theory // *Comput. Mat. Sci.* 2015. **97**. P. 36–41.
19. **Koudelka L., Lustig N., Lannin J. S.** Raman scattering of Ni and Cr amorphous disilicides // *Solid State Communications*. 1987. **63**, N 2. P. 163–166.
20. **Borghesi A., Piaggi A., Franchini A. et al.** Far-infrared vibrational spectroscopy in  $\text{CrSi}_2$  // *Europhys. Lett.* 1990. **11**, N 1. P. 61–65.
21. **Rizzi A., Moritz H., Lüth H.** Electronic and vibrational properties of semiconducting crystalline  $\text{FeSi}_2$  layers grown on Si(111) // *Journ. Vacuum Science & Technology A*. 1991. **9**. P. 912–916.
22. **Galkin N. G., Galkin K. N., Goroshko D. L. et al.** Ca silicide films - promising materials for silicon optoelectronics // *Japan. Journ. Appl. Phys.* 2023. **62(SD)**. P. SD0803.
23. **Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M. et al.** Effect of sacrificial  $\text{Mg}_2\text{Si}$  layers and kinetic parameters on the growth, structure, and optical properties of thin  $\text{Ca}_2\text{Si}$  films on silicon substrates // *Semiconductors*. 2022. **56**, N 7-12. P. 367–381.
24. **Schlesinger Z., Fisk Z., Zhang H.-T. et al.** Unconventional charge gap formation in  $\text{FeSi}$  // *Phys. Rev. Lett.* 1993. **71**. P. 1748–1751.
25. **Nihus P., Cooper S. L., Fisk Z.** Electronic Raman scattering across the unconventional charge gap in  $\text{FeSi}$  // *Phys. Rev. B*. 1995. **51**, N 21. P. 1526–1529.
26. **Racu A.-M., Menzel D., Schoenes J., Doll K.** Crystallographic disorder and electron-phonon coupling in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}$  single crystals: Raman spectroscopy study // *Phys. Rev. B*. 2007. **76**. P. 115103.
27. **Поносков Ю. С., Шориков А. О., Стрельцов С. В. и др.** Неупругое рассеяние света электронными и фононными возбуждениями  $\text{FeSi}$  // *Письма в ЖЭТФ*. 2016. **103**, вып. 5. С. 359–364.
28. **Lefki K., Muret P., Bustarret E. et al.** Infrared and Raman characterization of Beta iron silicide // *Solid State Comm.* 1991. **80**. P. 791–795.
29. **Arushanov E. K., Carles R., Bucher E. et al.** Optical studies of monocrystalline beta- $\text{FeSi}_2$  // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1996. N 155. Ch. 12. P. 1013–1016.
30. **Pushkarev R. V., Fainer N. I., Katsui H. et al.** Structural features and surface composition of epitaxial  $\alpha\text{-FeSi}_2$  films obtained by CVD // *Materials and Design*. 2018. **137**. P. 422–429.
31. **Feng Z. C., Chen J. H., Zhao Y. et al.** Raman scattering of ferroelectric lead lanthanum titanate thin films grown on fused quartz by metallorganic chemical vapor deposition // *Ceramics International*. 2004. **30**, N 7. P. 1561–1539.
32. **Bei H., George E. P., Pharr G. M.** Elastic constants of single crystal  $\text{Cr}_3\text{Si}$  and  $\text{Cr-Cr}_3\text{Si}$  lamellar eutectic composites: A comparison of ultrasonic and nanoindentation measurements // *Scripta Materialia*. 2004. **51**, N 9. P. 875–879.
33. **Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V. et al.** A low temperature growth of Ca silicides on Si(100) and Si(111) substrates: Formation, structure, optical properties and energy band structure parameters // *Journ. Alloys and Compounds*. 2020. **813**. P. 152101.

*Поступила в редакцию 28.06.2023*

*После доработки 02.08.2023*

*Принята к публикации 21.08.2023*