

УДК 535.341 + 539.26

## Влияние жертвенных слоев $Mg_2Si$ и кинетических параметров на рост, структуру и оптические свойства тонких пленок $Ca_2Si$ на кремневых подложках

Н. Г. Галкин<sup>1</sup>, К. Н. Галкин<sup>1</sup>, И. М. Чернев<sup>1</sup>, О. В. Кропачев<sup>1</sup>, Д. Л. Горошко<sup>1</sup>,  
С. А. Доценко<sup>1</sup>, Е. Ю. Субботин<sup>1</sup> и Д. Б. Мигас<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Беларусь, 220013, г. Минск, ул. П. Бровки, 6

**Аннотация.** Промоделировано сопряжение кристаллических решеток двумерных слоев  $Mg_2Si$  с атомарно-чистыми поверхностями  $Si(001)2\times 1$  и  $Si(110)''16\times 2''$ . Толстые пленки выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) через формирование затравочных слоев  $Ca_2Si$ . Показано, что для подложки  $Si(001)$  при температуре  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$  при соотношении скоростей  $Ca$  к  $Si$  равном 4.7 в пленке толщиной 140 нм сформированы три различных силицида:  $Ca_2Si$ ,  $CaSi$  и  $hR3-CaSi_2$  со сравнимыми вкладами. При уменьшении температуры МЛЭ роста до  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и соотношении скоростей осаждения  $Ca$  и  $Si$  равном 8.4 на  $Si(110)$  формируется поликристаллическая пленка  $Ca_2Si$  с минимальным вкладом от  $CaSi$ . Методом жертвенно-затравочного слоя и при МЛЭ росте при температуре  $250\text{ }^\circ\text{C}$  и разном соотношении скоростей осаждения  $Ca$  и  $Si$  (4.0 – 20.0) на подложках  $Si(111)$  выращены поликристаллические и эпитаксиальные пленки  $Ca_2Si$  с толщинами от 22 нм до 114 нм. Минимальное соотношение скоростей осаждения обеспечивает однофазный рост с эпитаксиальным соотношением  $Ca_2Si(100)/Si(111)$ , при увеличении оно от 7.3 растут поликристаллические пленки с тремя ориентациями:  $Ca_2Si(100)$ ,  $Ca_2Si(110)$  и  $Ca_2Si(111)$  на  $Si(111)$ . Установлено, что в пленках  $Ca_2Si$  независимо от их структуры фундаментальный переход маскируется краем Урбаха в диапазоне энергий фотонов 0.78 – 1.0 эВ и далее идентифицируется второй прямой межзонный переход ( $E_{2d} = 1.095 \pm 0.1$  эВ).

**Ключевые слова:** 2D  $Mg_2Si$ , кремний, соотношение скоростей осаждения, пленки  $Ca_2Si$ , кристаллическая структура, оптические функции, прямой межзонный переход, край Урбаха.

✉ Николай Галкин, e-mail: [ngalk@iacp.dvo.ru](mailto:ngalk@iacp.dvo.ru)

## Influence of Sacrificial $Mg_2Si$ Layers and Kinetic Parameters on the Growth, Structure and Optical Properties of Thin $Ca_2Si$ Films on Silicon Substrates

Nikolay G. Galkin<sup>1</sup>, Konstantin N. Galkin<sup>1</sup>, Igor M. Chernev<sup>1</sup>, Oleg V. Kropachev<sup>1</sup>,  
Dmitriy L. Goroshko<sup>1</sup>, Sergei A. Dotsenko<sup>1</sup>, Evgeniy Yu. Subbotin<sup>1</sup> and Dmitriy B. Migas<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Automation and Control Processes of FEB RAS (5, Radio St., Vladivostok, 690041, Russian Federation)

<sup>2</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (6, P. Browka St., Minsk, 220013, Belarus)

**Summary.** The conjugation of crystal lattices of two-dimensional  $Mg_2Si$  layers with atomically clean  $Si(001)2\times 1$  and  $Si(110)''16\times 2''$  surfaces was simulated. Thick films were grown by the MBE method by the formation of  $Ca_2Si$  templates. It is shown that for a  $Si(001)$  substrate at a temperature of  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$  and at the ratio of  $Ca$  and  $Si$  deposition rate of 4.7, three different silicides with comparable contributions are formed in a 140 nm thick film:  $Ca_2Si$ ,  $CaSi$ , and  $hR3-CaSi_2$ . At the temperature up to  $250\text{ }^\circ\text{C}$ , with a decrease in the MBE growth and at the ratio of  $Ca$  and  $Si$  deposition rates equal to 8.4, a polycrystalline  $Ca_2Si$  film is formed on  $Si(110)$  with a minimal contribution from  $CaSi$ . Polycrystalline and epitaxial  $Ca_2Si$  films with thicknesses from 22 nm to 114 nm were grown on  $Si(111)$  substrates by the sacrificial-template method and at the MBE growth at a temperature of  $250\text{ }^\circ\text{C}$  and different ratios of  $Ca$  and  $Si$  deposition rates (4.0 – 20.0) on  $Si(111)$  substrates. The minimum deposition rate ratio ensures single-phase growth with the  $Ca_2Si(100)/Si(111)$  epitaxial ratio; as it increases from 7.3, on  $Si(111)$  polycrystalline films grow with the following three orientations:  $Ca_2Si(100)$ ,  $Ca_2Si(110)$  and  $Ca_2Si(111)$ . It has been found that in  $Ca_2Si$  films, regardless of their structure, the fundamental transition is masked by the Urbach edge in the photon energy range of 0.78 – 1.0 eV, and then the second direct interband transition is identified ( $E_{2d} = 1.095 \pm 0.1$  eV).

**Keywords:** 2D  $Mg_2Si$ , silicon, deposition rate ratio,  $Ca_2Si$  films, crystal structure, optical functions, direct interband transition, Urbach edge.

✉ Nikolay Galkin, e-mail: [ngalk@iacp.dvo.ru](mailto:ngalk@iacp.dvo.ru)

## ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые силициды металлов достаточно давно привлекают внимание исследователей, поскольку обладают широким спектром физических свойств, интересных с точки зрения оптоэлектронных и термоэлектрических применений [1]. Среди них максимальный интерес вызывают силициды щелочноземельных металлов (Ca, Mg, Ba) [2 – 4], а также их тройные соединения кальция с магнием [5], магния с оловом [6, 7] и соединения магния с германием [8, 9], демонстрирующие максимальную термоэлектрическую эффективность. Несмотря на то, что кальций (Ca) является одним из самых распространенных [10] и потому дешевых материалов, исследования его силицидов не относятся к наиболее популярным [11 – 16]. Силициды Ca с кремнием образуют 6 химических соединений ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$ ,  $\text{Ca}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ ,  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  и  $\text{CaSi}_2$  [11]), формирующихся в основном по перитектическим реакциям и обладающих близкими энергиями формирования, что затрудняет их рост в виде пленок на различных подложках. Они обладают различной кристаллической структурой и имеют свойства от полупроводниковых [12, 13] до полуметаллических [14]. Среди полупроводниковых силицидов кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$  [12, 13] и  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  [15]) наиболее исследован полусилицид кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ), как в виде монокристаллов и объемных поликристаллов, так и в виде тонких пленок [16 – 19]. Поскольку  $\text{Ca}_2\text{Si}$  относится к прямозонным полупроводникам по данным первопринципных расчетов с шириной запрещенной зоны от 0.30 – 0.36 эВ [20 – 22] до 1.02 эВ [23], то в последние годы начал проявляться интерес к исследованию его легирования примесями n- и p-типа для создания диодных структур и исследования возможности излучательной рекомбинации. Рост плотных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии методом замещения магния кальцием в силициде магния [18, 19] не мог быть реализован из-за частичной десорбции магния и формирования пористой структуры  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Для роста пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии данный метод был трансформирован путем создания упорядоченного жертвенного двумерного слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , который затем трансформировался в затравочный слой  $\text{Ca}_2\text{Si}$  малой толщины с частично упорядоченной структурой [19]. Особенностью методики была низкая температура (250 °C) увеличения толщины затравочного слоя до толстой пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Это позволило сформировать эпитаксиальные и поликристаллические пленки [19], но без подтверждения типа и величины фундаментального межзонного перехода. Прямозонная структура с фундаментальным переходом при 0.88 эВ в пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на сапфире была подтверждена в нашей предыдущей работе [24] путем использования развития методики жертвенно-затравочного слоя [19] для работы на сапфире, не имеющего слоя кремния для обеспечения диффузионного перемешивания. Но пленки эти получились нанокристаллические и аморфные, что обеспечивает высокое поглощение на дефектах около края фундаментального поглощения. В настоящее время остался не исследованным вопрос о соотношении скоростей осаждения кальция и кремния при температурах 250 – 300 °C оптимальных для формирования однофазной и эпитаксиально ориентированной пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии, а также вопрос о влиянии ориентации кремниевой подложки на ориентированный рост  $\text{Ca}_2\text{Si}$ .

Целью представленной работы явилось апробация методики жертвенно-затравочного слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}$  для роста ориентированных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии с ориентациями (001) и (110), оптимизация кинетических параметров (скоростей осаждения Ca и Si и их отношения) для определения условий эпитаксиального роста на поверхности Si(111), определение фоновой и кристаллической структуры пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и особенностей их оптического поглощения в области энергий до фундаментального межзонного перехода.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты по росту пленок полусилицида кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ) проводили в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере установки OMICRON Compact, аппаратное и техническое оснащение которой описано в нашей предыдущей статье [24]. Однако в качестве подложек для роста пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  использовали кремний с ориентациями (111), (100) и (110). Рост эпитаксиальных и поликристаллических пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии (образцы *A, B, C, D, E, F* и *G*; таблица) разной толщины проводили методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) из двух источников Si и Ca при температуре 250 °С или 300 °С, но с различным соотношением скоростей Ca и Si (от 4.0 образец *G* до 20.0 – образец *E*), на предварительно сформированном затравочном слое  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , полученном через жертвенный слой  $\text{Mg}_2\text{Si}$  [18, 19]. Ориентацию жертвенных слоев  $\text{Mg}_2\text{Si}$  контролировали методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). Два образца с пленками  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремниевой подложке (образцы *C* и *D*, табл.) были защищены от окисления тонким слоем аморфного кремния, осажденного при комнатной температуре. В качестве образцов использовали монокристаллический кремний p-типа проводимости: Si(111) (FZ, 1000 Ом·см), Si(100) (FZ, 1000 Ом·см) и Si(110) (КДБ 1 – 10 Ом·см).

Таблица – Ростовые параметры и структура образцов с пленками силицидов Ca

Table – Growth parameters and structure of samples with Ca silicide films

Образец	Подложка	Осажденные материалы	Скорость осаждения: $v_{\text{Mg}}, v_{\text{Ca}}, v_{\text{Si}}$ (нм/мин)/ $v_{\text{Ca}}/v_{\text{Si}}$	Температура подложки, (°C)	Время осаждения, (мин)	Толщина силицида, (нм)	Данные рентгеновской дифракции
Sample	Substrate	Deposited materials	Deposition rate: $v_{\text{Mg}}, v_{\text{Ca}}, v_{\text{Si}}$ (nm/min)/ $v_{\text{Ca}}/v_{\text{Si}}$	Substrate temperature, (°C)	Deposition time, (min)	Silicide thickness, (nm)	X-ray diffraction data
A	Si(001)	Mg Ca Ca+Si	0.75 0.1 (3.3+0.7)/4.7	150 300 300	5 20 60	140	$\text{Ca}_2\text{Si}(400)/\text{Si}(001)$ tr3- $\text{CaSi}_2(003)/\text{Si}(001)$ $\text{CaSi}(004)/\text{Si}(001)$
B	Si(110)	Mg Ca Ca+Si	0.75 0.1 (5.9+0.7)/8.4	150 300 250	2 20 30	190	$\text{Ca}_2\text{Si}(301)/\text{Si}(110)$
C	Si(111)	Mg Ca Ca+Si	0.75 0.1 (7.6+0.9)/8.4	150 250 250	1 20 10	114	$\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(110)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ $\text{CaSi}(001)/\text{Si}(111)$
D	Si(111)	Mg Ca Ca+Si	0.75 0.1 (5.8+0.8)/7.3	150 250 250	1 20 10	22	$\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(110)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(111)/$ $\text{Si}(111)\text{CaSi}(001)/$ $\text{Si}(111)$
E	Si(111)	Mg Ca Ca+Si Si	0.75 0.1 (8.4+0.40)/20.0 0.40	150 300 300 30	1 20 60 15	108 6(Si)	$\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(110)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ $\text{CaSi}(001)/\text{Si}(111)$
F	Si(111)	Mg Ca Ca+Si Si	0.75 0.1 (3.3+0.6)/9.5 0.6	150 300 300 30	1 20 30 20	47 12(Si)	$\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(110)/\text{Si}(111)$ $\text{Ca}_2\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ $\text{CaSi}(001)/\text{Si}(111)$
G	Si(111)	Mg Ca Ca+Si	0.45 0.1 (2.0 + 0.5)/4.0	150 250 250	1 10 40	111	$\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$

В качестве сублимационного источника кремния использовались прямоугольные полоски кремния ( $4 \times 12 \text{ мм}^2$ ) с проводимостью р-типа с удельным сопротивлением  $1000 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , а источники магния и кальция и режимы их загрузки описаны ранее в статье [24]. Скорости осаждения обоих металлов и кремния калибровались по кварцевому датчику толщины и в экспериментах изменялись в следующих диапазонах: Mg ( $0.45 - 0.75$ ) нм/мин, Ca ( $0.1 - 8.4$ ) нм/мин и Si ( $0.4 - 0.9$ ) нм/мин. Дополнительную калибровку покрытия металла (магния и кальция) проводили путем осаждения при выбранном токе источника толстой пленки металла (около  $50 - 70 \text{ нм}$ ) через контактную маску с последующим определением толщины пленки методом атомной силовой микроскопии (АСМ) и сравнением аналогичной порции металла, осажденного на кварцевый датчик толщины. Это позволяло скорректировать коэффициент пропорциональности для более точного определения скорости осаждения металла.

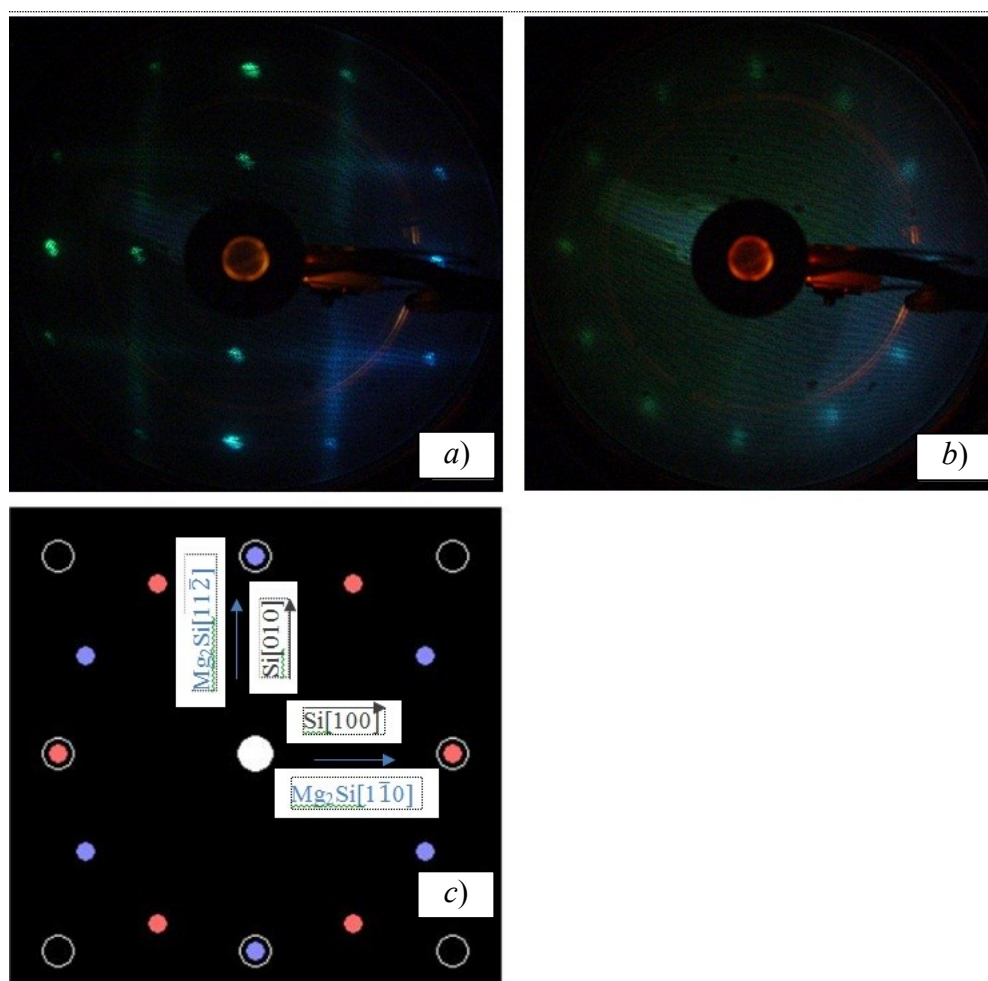
Аппаратура и методы исследования морфологии (атомная силовая микроскопия (АСМ)), оптических спектров в диапазоне энергий фотонов ( $0.05 - 6.5 \text{ эВ}$ ), фазового состава и фоновой структуры методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), кристаллической структуры методом рентгеновской дифракции (РД) описаны в предыдущей статье [24]. Расчеты оптических функций проводили в области прозрачности кремния из спектров пропускания и отражения [25]. При обработке методики жертвенно-затравочного слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложках Si(100) и Si(110) регистрировались картины ДМЭ от пленок  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Обработку последних проводили по стандартной методике [26] путем определения длины базисных векторов  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{b}_1$  и угла между ними. Используя возможности программы Crystal Maker [27] для моделей кристаллических решеток  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$  из базы моделей кристаллов открытого доступа [28], были определены векторы решеток  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , соответствующие базовым векторам  $\mathbf{a}_1$  и  $\mathbf{b}_1$  для плоскостей  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , в которых они лежат. По картине ДМЭ от поверхности Si(111) $7 \times 7$  определялись двумерные векторы решетки Si, параллельные этим векторам решетки  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Полученная информация использовалась для построения модели картины ДМЭ в программе LEEDpat [29].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Одной из основных задач при формировании жертвенных слоев  $\text{Mg}_2\text{Si}$  было определение условий для их эпитаксиального упорядочения на поверхностях Si(001) и Si(110) и росту затравочного слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , поскольку на поверхности Si(111) эта задача была решена ранее при апробации метода жертвенного-затравочного слоя для роста на кремнии ориентированных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [19].

Рассмотрим сначала формирование жертвенного слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на поверхности Si(100), которая после СВВ очистки имеет картину ДМЭ Si(001) $2 \times 1$  (рис. 1, *a*). На изображении ДМЭ от пленки  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , выращенной на поверхности Si(001), видны рефлекссы, расположенные в вершинах двух шестиугольников повернутых на  $90^\circ$  относительно друг друга (рис. 1, *b*), но они примерно одинаковой интенсивности. Наличие гексагональной симметрии на изображении ДМЭ от пленки  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , выращенной на поверхности, не имеющей такой симметрии (т.е. на поверхности Si(001) $2 \times 1$ , рис. 1, *a*), указывает, что мы имеем дело с поверхностью  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ , для которой такая симметрия характерна. Поэтому можно предположить, что  $\text{Mg}_2\text{Si}(111) \parallel \text{Si}(001)$ . Однако, в отличие от ДМЭ изображения, полученного для  $\text{Mg}_2\text{Si}(111) \parallel \text{Si}(111)$  в статье [19], на ДМЭ изображении для  $\text{Mg}_2\text{Si}(111) \parallel \text{Si}(001)$  все рефлекссы имеют примерно одинаковое расстояние от центра (рис. 3, *b*) и созданы только векторами  $\text{Mg}_2\text{Si}[11\bar{2}]$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}21]$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{2}11]$  и тремя векторами, направленными противоположно им. Вклада от векторов  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}[10\bar{1}]$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}[0\bar{1}1]$  и трех векторов, направленных противоположно им, не видно на рис. 1, *b*. Наложив направление вектора  $\text{Mg}_2\text{Si}[11\bar{2}]$  (рис. 1, *b, c*) на изображение ДМЭ от поверхностной реконструкции Si(001) $2 \times 1$  (рис. 1, *a*), определили, что  $\text{Mg}_2\text{Si}[11\bar{2}] \parallel \text{Si}[010]$ . Тогда для вектора, перпендикулярного ему на поверхности  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ , будет выполняться

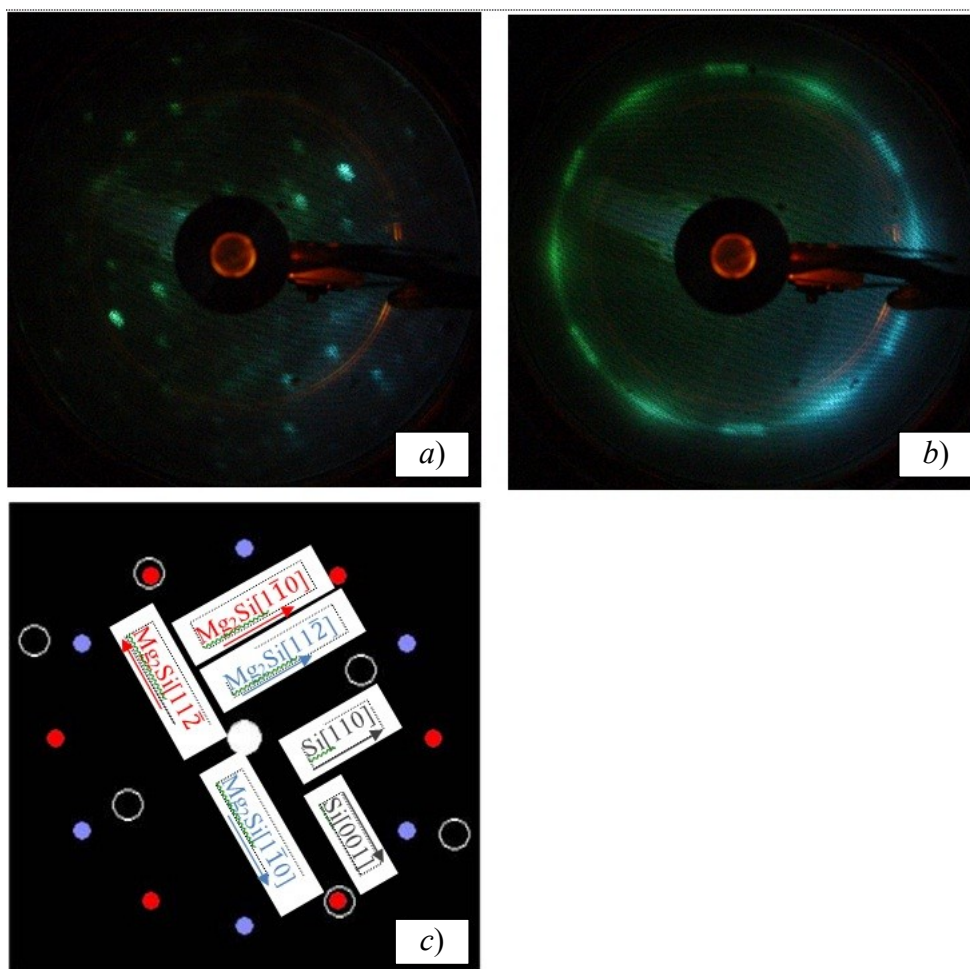
следующее соотношение:  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{Si}[100]$ . Таким образом, можно утверждать, что для плёнки  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , выращенной на  $\text{Si}(100)$ , выполняются следующие эпитаксиальные соотношения:  $\text{Mg}_2\text{Si}(111) \parallel \text{Si}(001)$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] \parallel \text{Si}[010]$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{Si}[100]$ . Наилучшее согласование решёток  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и  $\text{Si}$  на поверхности  $\text{Si}(001)$  достигается при постоянной решётки  $\text{Mg}_2\text{Si}$   $a = 0.665$  нм. В этом случае  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] = 2 \times \text{Si}[010]$ , а длина  $4 \times \text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}0]$  меньше длины  $7 \times \text{Si}[100]$  на 1.03 %, при этом решётка  $\text{Mg}_2\text{Si}$  растянута на 4.05 % по сравнению с релаксированной решёткой. Построенное для этого значения модельное изображение ДМЭ для  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)1 \times 1$  представлено на рис. 1, с. Видно, что модельное изображение довольно хорошо соответствует изображению ДМЭ от плёнки  $\text{Mg}_2\text{Si}$  (сравните рис. 1, b и c). Используя эпитаксиальные соотношения  $\text{Mg}_2\text{Si}(111) \parallel \text{Si}(001)$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}\bar{2}] \parallel \text{Si}[010]$  и  $\text{Mg}_2\text{Si}[\bar{1}\bar{1}0] \parallel \text{Si}[100]$  была построена модель 2D ячейки  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на  $\text{Si}(001)$  (рис. 2). Она построена для постоянной решётки  $\text{Mg}_2\text{Si}$   $a = 0.665$  нм, растянутой на 4.05 %, что свидетельствует о повышенной деформацией решётки  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на поверхности  $\text{Si}(001)$  по сравнению с  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на поверхности  $\text{Si}(111)$  [19].



**Рис. 1.** Изображения ДМЭ от поверхностной реконструкции  $\text{Si}(001)2 \times 1$  (a) и от плёнки  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , выращенной на  $\text{Si}(001)$  (b) ( $E_p = 28$  эВ). Модельное изображение ДМЭ для  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)1 \times 1$  (для  $a_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 0.665$  нм) (c). Большие белые окружности – рефлексы от  $\text{Si}(001)1 \times 1$ , малые цветные кружки – рефлексы от  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)1 \times 1$

Fig. 1. LEED images from the surface reconstruction of  $\text{Si}(100)2 \times 1$  (a) and from the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  film grown on  $\text{Si}(001)$  (b) ( $E_p = 28$  eV). Model image of LEED for  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)1 \times 1$  (for  $a_{\text{Mg}_2\text{Si}} = 0.665$  nm) (c). Large white circles are reflections from  $\text{Si}(001)1 \times 1$ , small colored circles are reflections from  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)1 \times 1$

Рассмотрим формирование жертвенного слоя  $Mg_2Si$  на поверхности  $Si(110)$ . На изображении ДМЭ от плёнки  $Mg_2Si$ , выращенной на атомарно-чистой поверхности  $Si(110) \sqrt{2} \times \sqrt{2}$  (рис. 2, *a*), вместо точечных рефлексов, которые были на поверхности  $Si(001)$ , видны чёрточки и дуги, расположенные в вершинах двух шестиугольников, повернутых на  $90^\circ$  относительно друг друга (рис. 2, *b*) по сравнению с картиной ДМЭ  $Mg_2Si$  на  $Si(001)$  (рис. 1, *b*). Наличие гексагональной симметрии на изображении ДМЭ от плёнки  $Mg_2Si$  означает, что и в этом случае мы имеем дело с векторами  $Mg_2Si[11\bar{2}]$ , с поверхностью  $Mg_2Si(111)$ . Поэтому можно предположить, что  $Mg_2Si(111) \parallel Si(110)$ . При этом на ДМЭ изображении для  $Mg_2Si(111) \parallel Si(110)$  расстояния от середин чёрточек и дуг до центра примерно одинаковые (рис. 2, *b*), как и на ДМЭ изображении для  $Mg_2Si(111) \parallel Si(001)$  (рис. 1, *b*). Все они созданы только векторами  $Mg_2Si[1\bar{2}1]$ ,  $Mg_2Si[1\bar{2}\bar{1}]$ ,  $Mg_2Si[\bar{2}11]$  и тремя векторами, направленными противоположно им. Вклад от векторов  $Mg_2Si[1\bar{1}0]$ ,  $Mg_2Si[10\bar{1}]$ ,  $Mg_2Si[0\bar{1}1]$  и трех векторов, направленных противоположно им, также не видно на рис. 2, *b*.

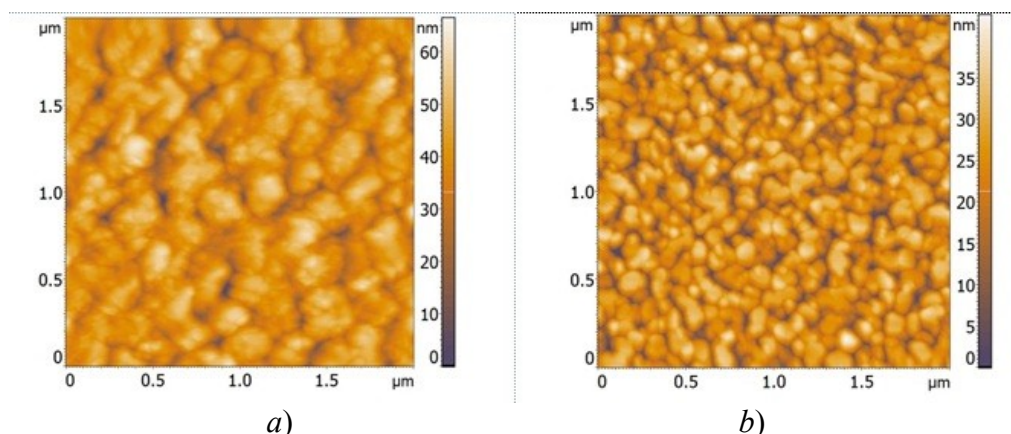


**Рис. 2.** Изображения ДМЭ от поверхностной реконструкции  $Si(110) \sqrt{2} \times \sqrt{2}$  (*a*) и от плёнки  $Mg_2Si$ , выращенной на  $Si(110)$  (*b*) ( $E_p = 28$  эВ). Модельное изображение ДМЭ для  $Mg_2Si(111)1 \times 1$  (для  $a_{Mg_2Si} = 0.665$  нм) (*c*). Белые большие окружности – рефлексы от  $Si(110)1 \times 1$ , малые цветные кружки – рефлексы от  $Mg_2Si(111)1 \times 1$

Fig. 2. LEED images from the  $Si(110) \sqrt{2} \times \sqrt{2}$  surface reconstruction (*a*) and from the  $Mg_2Si$  film grown on  $Si(110)$  (*b*) ( $E_p = 28$  eV). Model image of LEED for  $Mg_2Si(111)1 \times 1$  (for  $a_{Mg_2Si} = 0.665$  nm) (*c*). Large white circles are reflections from  $Si(110)1 \times 1$ , small colored circles are reflections from  $Mg_2Si(111)1 \times 1$

Рассмотрим подробнее модель картины ДМЭ, в которой представлены малые цветные кружки двух цветов (синий и красный) (рис. 2, *b*), которые отвечают зернам двух типов близким по параметрам. Подробнее рассмотрим только шестиугольник на картине ДМЭ с кружками синего цвета (рис. 2, *c*), которые соответствуют дугам одного шестиугольника (рис. 2, *b*) и одному типу зерен. Зёрна  $Mg_2Si$ , дающие такой вклад в ДМЭ изображение, назовём зёрнами  $Mg_2Si$  1-го типа. Наложив направление вектора  $Mg_2Si[11\bar{2}]$  (синий вектор на рис. 2, *c*) на изображение ДМЭ от поверхностной реконструкции  $Si(110)''16\times 2''$  (рис. 2, *a*), определили, что  $Mg_2Si[11\bar{2}]||Si[1\bar{1}0]$ . Тогда для вектора  $Mg_2Si[1\bar{1}0]$  (другой красный вектор на рис. 2, *c*) будет выполняться следующее соотношение:  $Mg_2Si[1\bar{1}0]||Si[001]$ . Получается, что для зёрен  $Mg_2Si$  1-го типа на  $Si(110)$  выполняются следующие эпитаксиальные соотношения:  $Mg_2Si(111)||Si(110)$ ,  $Mg_2Si[11\bar{2}]||Si[1\bar{1}0]$  и  $Mg_2Si[1\bar{1}0]||Si[001]$ . Чёрточки на ДМЭ изображении указывают, что зёрна  $Mg_2Si$  1-го типа довольно длинные в одном направлении и довольно узкие в перпендикулярном направлении. Поскольку чёрточки вытянуты в направлении  $Mg_2Si[1\bar{1}0]$ , то именно в этом направлении зёрна  $Mg_2Si$  1-го типа узкие. Тогда как в направлении  $Mg_2Si[11\bar{2}]$  зёрна  $Mg_2Si$  1-го типа длинные и, по-видимому, хорошо согласуют свою решётку с  $Si$  подложкой. Поэтому мы предположили, что наилучшее согласование решёток зёрна  $Mg_2Si$  1-го типа и  $Si$  на поверхности  $Si(110)$  достигается при постоянной решётки  $Mg_2Si$   $a = 0.62718$  нм. Так как в этом случае  $Mg_2Si[11\bar{2}] \approx 2\times Si[1\bar{1}0]$  (т.е. хорошо согласуются решётки  $Mg_2Si$  и  $Si$ ), а длина  $3\times Mg_2Si[1\bar{1}0]$  меньше длины  $5\times Si[001]$  на 1.99 %. Используя эпитаксиальные соотношения  $Mg_2Si(111)||Si(110)$ ,  $Mg_2Si[11\bar{2}]||Si[1\bar{1}0]$  и  $Mg_2Si[1\bar{1}0]||Si[001]$ , была построена модель 2D ячейки зерна  $Mg_2Si$  1-го типа на  $Si(110)$  с постоянной решётки  $Mg_2Si$   $a = 0.62718$  нм, учитывающей сжатие на 1.9 %. Установлено, что зерна  $Mg_2Si$  1-го типа также хуже подстраивают свою решётку под подложку  $Si(110)$ , чем под подложку  $Si(111)$  [19].

На полученных жертвенных слоях  $Mg_2Si$  на кремниевых подложках с ориентациями  $Si(001)$  и  $Si(110)$  с худшим кристаллическим качеством из-за высоких напряжений при осаждении слабого потока кальция при температуре 300 °С производили разрушение  $Mg_2Si$  и его трансформацию в  $Ca_2Si$ . Однако для обоих образцов картины ДМЭ не наблюдались, что свидетельствует о сильной разориентации растущего затравочного слоя силицида кальция. После этого методом МЛЭ производили доразращивание пленок по толщине. В образце *A* температура подложки составляла 300 °С, а в образце *B* она была равна 250 °С (табл.).



**Рис. 3. Морфология пленок  $Ca_2Si$ , выращенных на кремниевых подложках:  $Si(001)$  (образец *A*) (*a*) и  $Si(110)$  (образец *B*) (*b*)**

Fig. 3. Morphology of  $Ca_2Si$  films grown on silicon substrates:  $Si(001)$  (sample *A*) (*a*) and  $Si(110)$  (sample *B*) (*b*)

После выгрузки методом АСМ исследовали морфологию выращенных пленок. Пленка в образце *A* (рис. 3, *a*) состоит из плотно сросшихся круглых и продолговатых зерен размером 150 – 250 нм. Их среднеквадратичная шероховатость составляет 8.3 нм. Зерна не имеют выраженной огранки, но их большие размеры предполагают определенную

кристаллизацию от подложки и выраженный островковый рост и коалесценцию. Пленка в образце **B** состоит из зерен различного размера от 50 нм до 150 нм, сросшихся без огранки и признаков коалесценции, что соответствует некоторому снижению среднеквадратичной шероховатости до 6.9 нм (рис. 3, *b*). Это подтверждает слабое влияние на рост сформированного затравочного слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии с ориентациями (001) и (110).

Для установления фазового состава пленок, выращенных на образцах **A** и **B**, была проведена регистрация спектров КРС при комнатной температуре. На рис. 4, *a* сведены спектры КРС для обоих образцов. Анализ пиков и их положения, и сопоставление с данными статьи [19] показал, что основной фазой в выращенных пленках является полусилицид кальция ( $\text{Ca}_2\text{Si}$ ), который характеризуется узкими и интенсивными пиками с положением 109, 117, 132, 142, 191, 203, 241 и 252  $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивность данных пиков является максимальной для пленки в образце **B** (рис. 4, *a*), а в пленке в образце **A** пики от  $\text{Ca}_2\text{Si}$  уменьшаются по интенсивности и уширяются, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов и коррелирует с данными АСМ (рис. 4, *a*). Дополнительной фазой в образце **A** является  $\text{CaSi}$ , а также наблюдается сильный вклад от аморфной фазы кремния (широкий пик с максимумом около 470  $\text{cm}^{-1}$ ), которая может возникать из-за повышенной температуры подложки (300 °С) при малом соотношении скоростей осаждения кальция и кремния. Все это может приводить к интенсивной десорбции кальция с поверхности и росту избытка кремния в виде аморфного и поликристаллического слоя. В образце **B** второй фазой является  $\text{CaSi}$  (рис. 4, *a*), вклад которой является незначительным исходя из амплитуды и полуширины пика с положением 360  $\text{cm}^{-1}$ . Структуру выращенных пленок в образцах **A** и **B** исследовали методом РД.

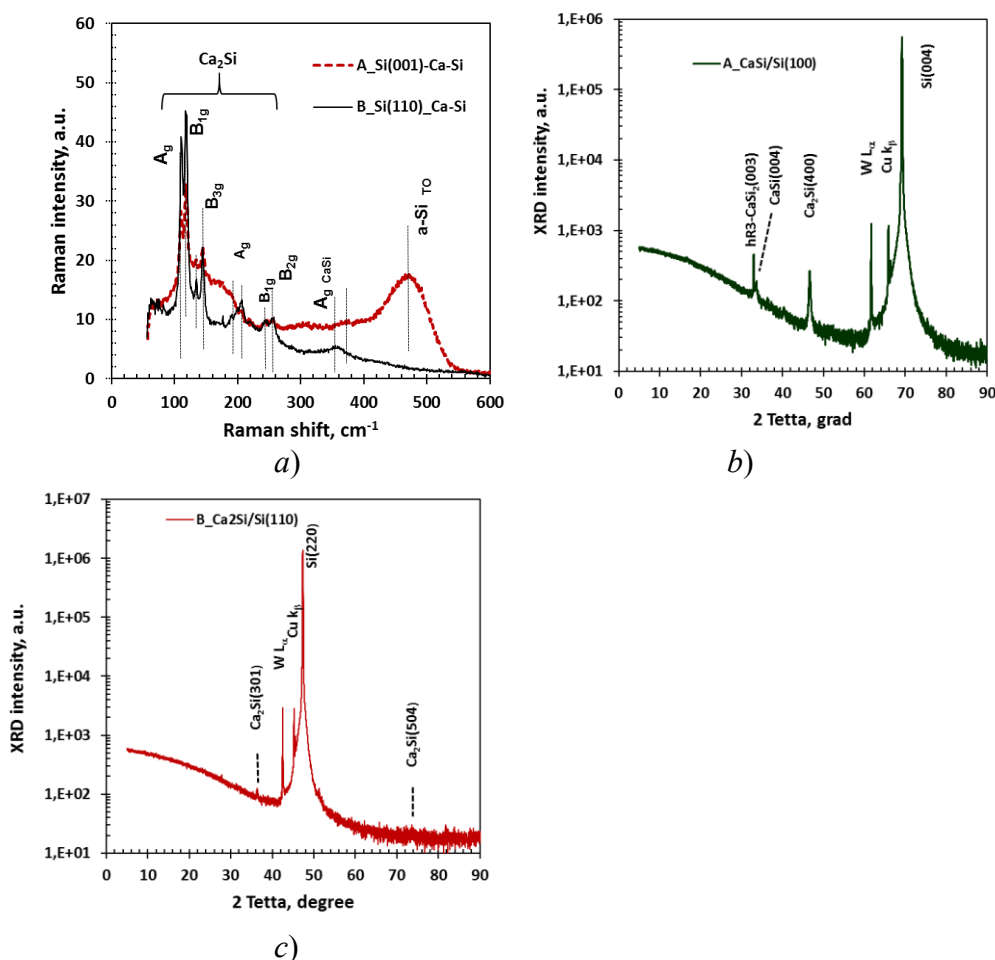


Рис. 4. Спектры КРС (*a*) и спектры РД (*b*, *c*) для образцов **A** и **B** с пленками  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложках Si(001) (*b*) и Si(110) (*c*)

Fig. 4. Raman spectra (*a*) and XRD spectra (*b*, *c*) for samples **A** and **B** with  $\text{Ca}_2\text{Si}$  films on Si(001) (*b*) and Si(110) (*c*) substrates



На рис. 4, *b* представлен спектр РД для образца *A*, в котором основной вклад по интенсивности вносит пик от грани  $\text{Ca}_2\text{Si}(400)$ , что соответствует росту нанокристаллов (НК), ориентированных относительно подложки  $\text{Si}(001)$ . В спектре РД также наблюдаются два относительно слабых и близко расположенных пика, которые относятся к НК  $\text{hR3-CaSi}_2$  с плоскостью (003) и НК  $\text{CaSi}$  с плоскостью (004) относительно кремниевой подложки  $\text{Si}(001)$ . То есть выращенная пленка является трехфазной с преимущественным вкладом от  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , что подтверждает данные КРС спектроскопии (рис. 4, *a*). В образце *B* основной и единственной фазой является  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с очень малой интенсивностью пиков от плоскостей (301) и (504), поэтому степень ее кристалличности меньше, чем на подложке  $\text{Si}(001)$  за счет худшей совместимости жертвенной фазы  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и, соответственно, худшим кристаллическим качеством сформированного затравочного слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$ .

Рост пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложке  $\text{Si}(111)$  проводили с использованием метода жертвенно-затравочного слоя [19] при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$ , но с сильным изменением соотношения скоростей осаждения кальция к кремнию от 4.0 до 20.0 (табл., образцы *C*, *D* и *G*). В серию входили также два образца, выращенные вышеупомянутым методом, но при температуре  $300^\circ\text{C}$  и закрытые при комнатной температуре аморфным слоем кремния различной толщины (табл., образцы *E* и *F*). После выгрузки образцов с пленками  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на  $\text{Si}(111)$  из СВВ-камеры были сняты их АСМ-изображения, спектры комбинационного рассеяния, спектры рентгеновской дифракции для характеристики морфологии, фазового состава, фононной структуры и кристаллической структуры выращенных пленок. Морфологию выращенных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  исследовали методом АСМ для образцов *C*, *D* и *G* без верхнего слоя кремния. Пленка в образце *C* толщиной 114 нм состоит из сросшихся зерен размером 50 – 150 нм с некоторой огранкой (рис. 5, *a*). Значение среднеквадратичной шероховатости для данного масштаба рисунка составляет 4.96 нм.

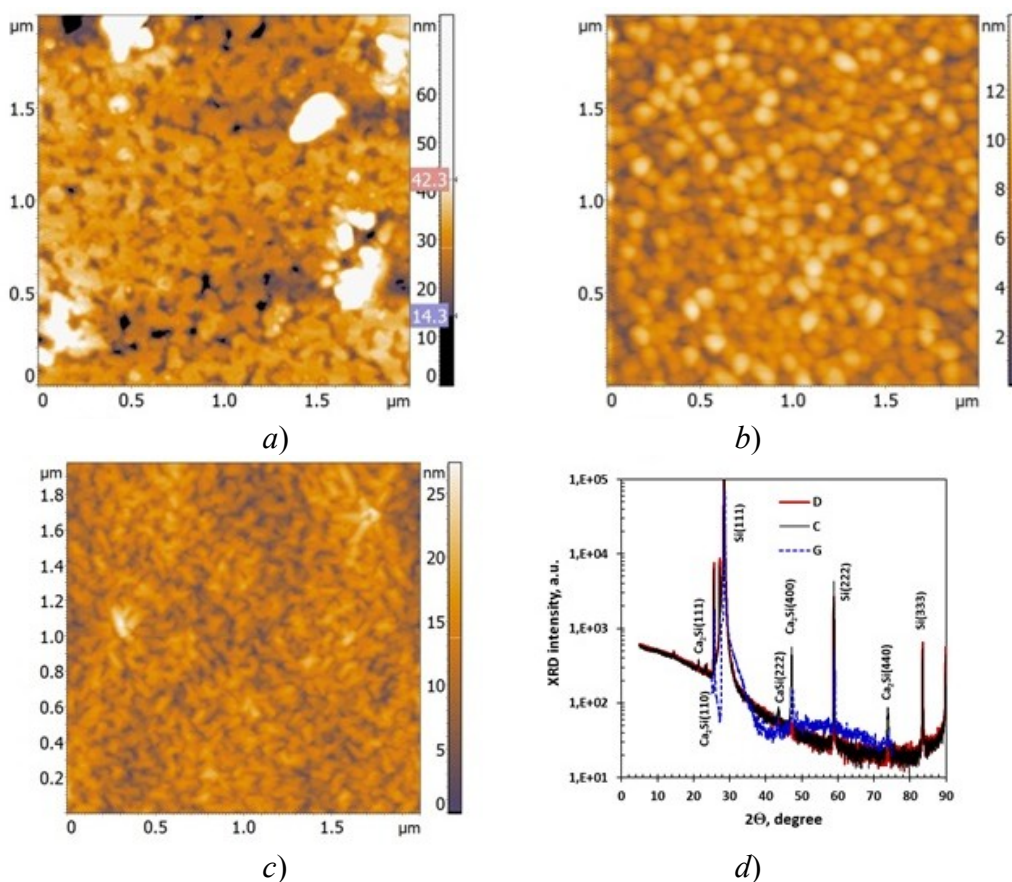


Рис. 5. Морфология пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , выращенных на подложке  $\text{Si}(111)$ , для образцов *C* (*a*), *D* (*b*) и *G* (*c*). Спектры РД образцов *C*, *D* и *G* с пленками  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложках  $\text{Si}(111)$  (*d*)

Fig. 5. Morphology of  $\text{Ca}_2\text{Si}$  films grown on a  $\text{Si}(111)$  substrate for samples *C* (*a*), *D* (*b*) and *G* (*c*). XRD spectra for samples *C*, *D* and *G* with  $\text{Ca}_2\text{Si}$  films on  $\text{Si}(111)$  substrates (*d*)

В образце *E* пленка толщиной около 108 нм состоит из неориентированных зерен округлой и продолговатой формы (рис. 5, *b*) размерами 50 – 100 нм. Пленка в образце *E* имеет более низкую шероховатость 1.73 нм. Пленка толщиной 111 нм (образец *G*) состоит из плотно сросшихся прямоугольных ограненных нанокристаллов размером 40×100 нм с некоторой разориентацией (рис. 5, *c*). Среднеквадратичная шероховатость пленки составляет 3.2 нм. Кристаллическая структура выращенных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложке Si(111) исследовалась методом рентгеновской дифракции для выращенных образцов *C*, *D*, *E*, *F* и *G*, но только три из них (образцы *C*, *D* и *G*) показаны на рис. 5, *d* из-за полного совпадения как положения пиков, так и их амплитуды. В этих образцах наблюдаются три основные ориентации зерен  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , а именно:  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}(110)/\text{Si}(111)$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ , наряду с одной второстепенной –  $\text{CaSi}(001)/\text{Si}(111)$  (табл.). Таким образом, образующиеся пленки являются поликристаллическими с преимущественным вкладом фазы  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , синтезированной при высоком отношении скоростей осаждения Ca к Si 7.3 – 20.0 (табл.). В образце *G* наблюдается только одна фаза  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с ориентацией  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$  (рис. 5, *d*). Вероятной причиной однофазного роста  $\text{Ca}_2\text{Si}$  при  $T = 250^\circ\text{C}$  является более низкое отношение (4.0) скоростей осаждения (табл.) по сравнению с образцами *C*, *D*, *E* и *F*.

С учетом того, что образцы с пленками  $\text{Ca}_2\text{Si}$  разной толщины (от 22 нм до 114 нм) выращивались на подложках Si(111) (табл.) без и с покрывающим слоем кремния, исследования методом КРС позволили определить изменения в фазовом составе и сопоставить с данными РД (рис. 5, *d*). На рис. 6, *a* представлены спектры КРС для образцов *C*, *D* и *G*, на которых обозначены основные 8 КРС пиков (от  $108\text{ cm}^{-1}$  до  $253\text{ cm}^{-1}$ ), совпадающих с группами пиков КРС в  $\text{Ca}_2\text{Si}$  по теоретическим расчетам [30] и по экспериментальным данным [19]. Все пики являются узкими и интенсивными для образцов *C* и *G*, что подтверждает их высокую кристалличность и заметные размеры, соответствующие данным морфологии (рис. 5, *a*, *c*). Отсутствие для обеих пленок пика от кремния ( $520\text{ cm}^{-1}$ ) свидетельствует об их сплошности и большой толщине в соответствии с данными скоростей осаждения и времени МЛЭ роста (табл.). Появление слабого и уширенного рамановского пика около  $360\text{ cm}^{-1}$  в образцах *C* и *D* (рис. 6, *a*) свидетельствует о наличии небольшого количества фазы  $\text{CaSi}$ , имеющей интенсивный пик при  $356\text{ cm}^{-1}$  даже в нанокристаллическом состоянии [31]. Это также коррелирует с данными РД (табл.). Пик при  $356\text{ cm}^{-1}$  отсутствует в пленке образца *G* (рис. 6, *a*), что подтверждает ее однофазность по данным РД (табл.).

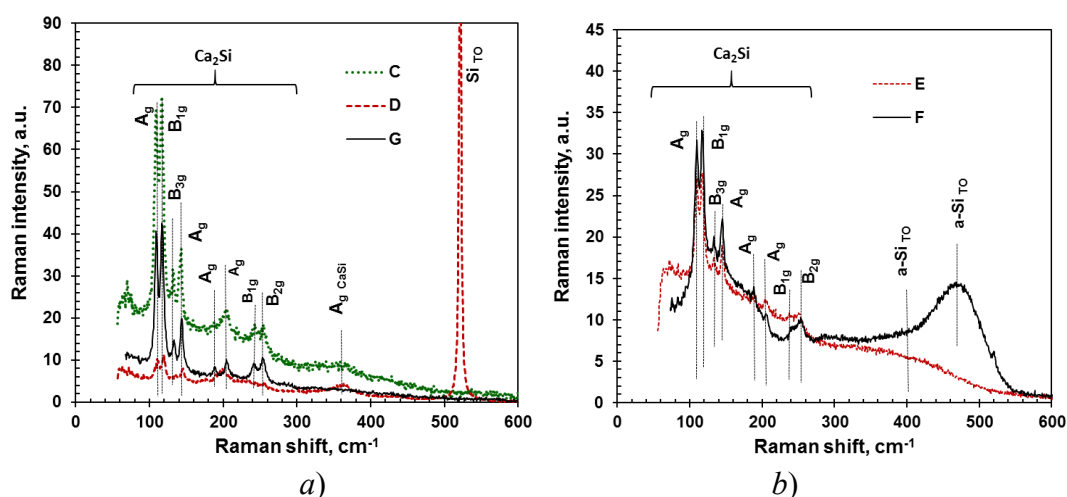


Рис. 6. Спектры КРС для образцов *C*, *D* и *G* с пленками  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложках Si(111) (*a*) и для образцов *E* и *F*, покрытых слоем аморфного кремния (*b*)

Fig. 6. Raman spectra for samples *C*, *D*, and *G* with  $\text{Ca}_2\text{Si}$  films on Si(111) substrates (*a*) and for samples *E* and *F* coated with a layer of amorphous silicon (*b*)

Для пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в образце **D** обнаружен интенсивный пик при  $520\text{ см}^{-1}$  от монокристаллического кремния [32], который виден на спектре КРС (рис. 6, *a*) из-за малой толщины пленки (22 нм) в соответствии с данными от скоростей и времени осаждения (табл.). Это также подтверждается малой интенсивностью пиков КРС  $\text{Ca}_2\text{Si}$  (рис. 6, *a*) в образце **D**. Напротив, в пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , покрытых в процессе роста тонким слоем кремния при комнатной температуре, спектры КРС (рис. 6, *b*) демонстрируют уширенный пик при  $420 - 500\text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $470\text{ см}^{-1}$  для образца **F** с толщиной слоя кремния 10 нм, который отвечает за образование смеси аморфного и нанокристаллического кремния [33, 34]. Тогда как отчетливо виден уширенный малоинтенсивный пик с максимумом около  $400\text{ см}^{-1}$  (рис. 6, *b*), свидетельствующий о том, что аморфный кремний [33] в образце **E** не полностью покрывает пленку  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Образование фазы  $\text{CaSi}$  по спектрам КР при  $360\text{ см}^{-1}$  (рис. 6, *b*) для обеих пленок не наблюдается, так как она, по-видимому, маскируется тонким слоем аморфного кремния (табл.).

Спектры оптического пропускания и отражения для пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на образцах **A** и **B**, выращенных на подложках с ориентациями (001) и (110), представлены на рис. 7, *a, b*, соответственно. Основной особенностью спектра отражения для образца **A** (рис. 7, *a*) является так называемый плазменный минимум при энергии фотонов около 0.65 эВ с последующим возрастанием коэффициента отражения до 0.90 при энергии фотонов 0.05 эВ. Это соответствует основному вкладу от двух полуметаллических фаз  $\text{CaSi}$  [35, 36] и  $\text{hR3-CaSi}_2$  [36], которые наблюдаются в пленке по данным РД (рис. 4, *b*). Уменьшение пропускания при энергии фотонов менее 0.6 эВ соответствует усилению поглощения на свободных носителях, которые инжектируются в пленку  $\text{Ca}_2\text{Si}$  из зерен с составами  $\text{CaSi}$  и  $\text{hR3-CaSi}_2$ . При переходе к энергиям фотонов более 1.2 эВ кремниевая подложка становится непрозрачной [37] так же, как и пленка в образце **A** толщиной 140 нм (табл.). При увеличении энергии фотонов в спектре отражения наблюдаются два пика при 1.75 эВ и 2.05 эВ (рис. 7, *a*) с близкими положениями для  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [19], а также широкий пик с максимумом около 3.7 эВ. В целом из анализа вида спектров отражения и пропускания можно утверждать о заметном вкладе сформировавшихся полуметаллических  $\text{CaSi}$  и  $\text{hR3-CaSi}_2$  в спектры отражения и пропускания образца **A** и о невозможности проведения расчетов оптических функций для системы с тремя фазами. Для образца **B** спектры отражения и пропускания представлены на рис. 7, *b*. Несмотря на большую толщину пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  (190 нм, табл.) и ее поликристаллическую структуру на подложке  $\text{Si}(110)$  (рис. 5, *d*), она сохраняет высокую прозрачность вплоть до минимальных энергий (0.05 эВ), что подтверждает полупроводниковый характер выращенной пленки, несмотря на наличие малого количества второй фазы  $\text{CaSi}$  с полуметаллическими свойствами [35]. Наблюдаемая форма спектра отражения и положение пиков (1.85, 2.1, 2.85, 3.55 и 4.3 эВ) хорошо соответствуют оным для эпитаксиальной пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , выращенной ранее на подложке  $\text{Si}(111)$  [19].

На рис. 7, *c* представлены спектры отражения и пропускания для пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , выращенных на подложках  $\text{Si}(111)$  без защитного слоя кремния для образцов **C**, **D** и **G**. В целом форма спектров отражения и положение пиков при энергиях от 1.6 до 4.3 эВ для пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  сохраняются с учетом эпитаксиальной пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на  $\text{Si}(111)$  [19] и нанокристаллической и аморфной пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на сапфировой подложке [24]. С увеличением толщины пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  (табл.) наблюдается снижение пропускания и появление интерференционных особенностей. На рис. 7, *d* показаны спектры отражения и пропускания пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на  $\text{Si}(111)$  с защитным слоем аморфного кремния с двумя толщинами в образцах **E** и **F**. Для образца **F** толщина кремния составляла около 10 нм (табл.), что приводило по данным спектра КРС (рис. 6, *b*) к образованию смеси слоя аморфного и нанокристаллического кремния и увеличению отражения от пленки в ультрафиолетовом диапазоне длин волн, так как коэффициент отражения от кремния в ультрафиолетовом диапазоне стремится к значениям 0.6–0.75 [37]. Для образца **E** с аморфным кремнием толщиной около 6 нм наблюдается небольшое увеличение отражения

при энергиях фотонов 3.0 – 6.5 эВ, что связано с прозрачностью кремния при данной толщине. При этом для обоих образцов в спектре отражения (рис. 7, *c*) наблюдаются пики с энергиями 1.6 эВ и 2.1 эВ, которые есть в спектрах отражения образцов, не закрытых слоем аморфного кремния. Таким образом, изменение отношения скоростей осаждения кальция к кремнию в образцах *C*, *D*, *E*, *F* и *G* при температуре МЛЭ роста  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$  или  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (табл.) не повлияло на форму спектра отражения и положение основных пиков (рис. 7, *b*, *c*, *d*). Это также свидетельствует о пренебрежимо малом вкладе нанокристаллов CaSi в образцах *C*, *D*, *E*, *F* и *G* в особенности в спектрах отражения, а также – в спектрах пропускания при энергиях фотонов от 0.3 до 1.0 эВ (рис. 7, *b*, *c*, *d*).

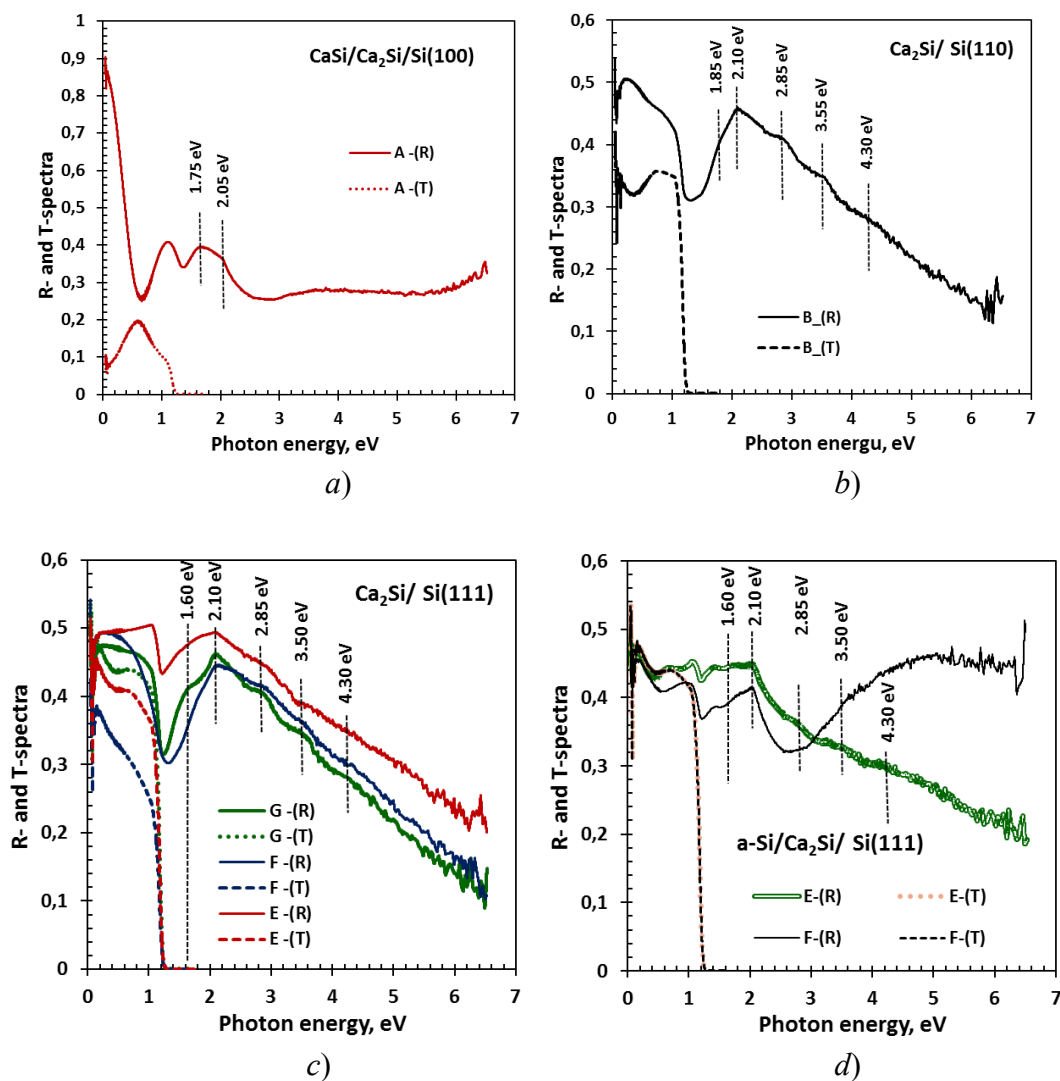


Рис. 7. Спектры пропускания (Т) и отражения (R) от систем Ca<sub>2</sub>Si/Si для образцов: *A* (a), *B* (b), *E*, *F* и *G* (c), *E* и *F* (d)

Fig. 7. Transmission (T) and reflection (R) spectra from Ca<sub>2</sub>Si/Si systems for samples: *A* (a), *B* (b), *E*, *F* and *G* (c), *E* and *F* (d)

Для ряда выращенных образцов (*C*, *D* и *G*) был проведен расчет основных оптических функций в рамках двухслойной модели с резкой границей раздела и учетом поглощения и многократного отражения в пленке и подложке, но без учета интерференционных явлений [25] в пленках Ca<sub>2</sub>Si с разной толщиной. Расчеты ограничивались областью пропускания кремниевой подложки (до 1.25 эВ). Это привело к появлению определенных максимумов и минимумов в области прозрачности системы пленка – подложка. Расчеты для образцов *E* и *F* с защитным слоем кремния не проводились, поскольку для них нельзя было использовать

двухслойную модель [25]. Рассчитанные спектры коэффициента преломления для образцов **C** и **G** (рис. 8, *a*) показали заметный вклад интерференционных особенностей, связанных с толщиной пленок 114 нм и 111 нм. Для образца **D** (22 нм, табл.) этот вклад практически незаметен. Спектры коэффициента экстинкции пленок Ca<sub>2</sub>Si (рис. 8, *a*) свидетельствуют о достаточно высокой прозрачности при энергиях фотонов ниже 1 эВ, что соответствует их полупроводниковому характеру проводимости. Для пленок в образцах **C**, **D** и **G** построены зависимости  $1/(n^2-1)$  от  $\lambda^{-2}$  (рис. 8, *b*), которые позволили определить диапазон изменения бездисперсионного коэффициента преломления пленок ( $n_0$ ) [38] и при каких энергиях фотонов начинается бездисперсионная область (ниже 0.6 эВ). Указанные величины  $n_0$  изменяются от значения  $n_0 = 3.53$  для эпитаксиальной пленки с одним эпитаксиальным соотношением Ca<sub>2</sub>Si(100)/Si(111) (образец **G**) к близким значениям  $n_0 = 4.04$  и  $n_0 = 4.30$  в образцах **C** и **D**, соответственно, для пленок Ca<sub>2</sub>Si с двумя типами зерен с эпитаксиальными соотношениями Ca<sub>2</sub>Si(100)/Si(111) и Ca<sub>2</sub>Si(110)/Si(111) и небольшим вкладом зерен полуметаллической фазы CaSi (табл.). Увеличение бездисперсионного коэффициента преломления в образце **D** по сравнению с образцом **C** связано с увеличением его коэффициента отражения (рис. 7, *c*), как в области межзонных переходов, так и в области прозрачности. Последнее коррелирует с уменьшением пропускания при меньшей толщине пленки (22 нм) в образце **D** за счет увеличения вклада фазы CaSi, который может быть связан с изменением стехиометрии в потоке кальция и кремния за счет меньшей примерно на 27 % скорости осаждения кальция по сравнению с образцом **C** (табл.).

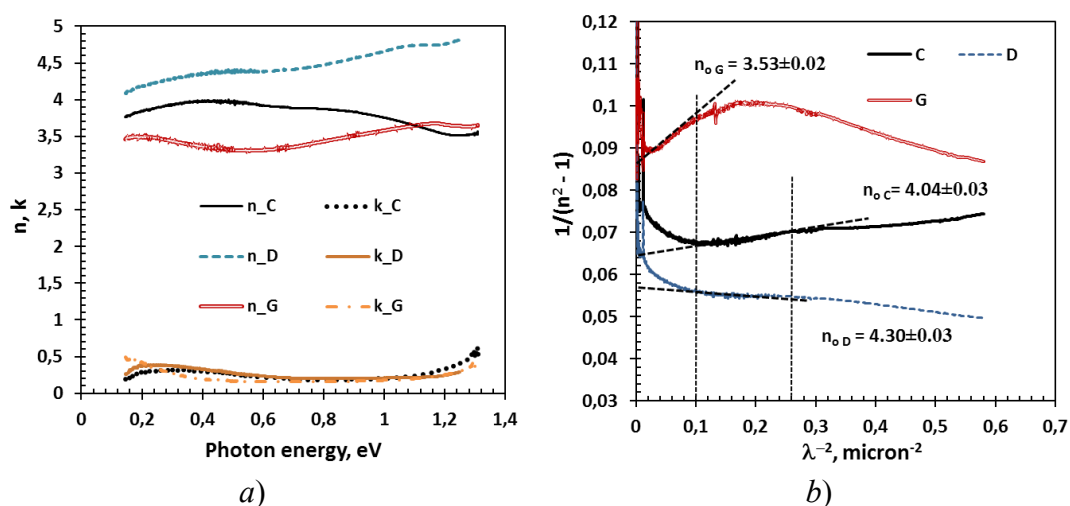


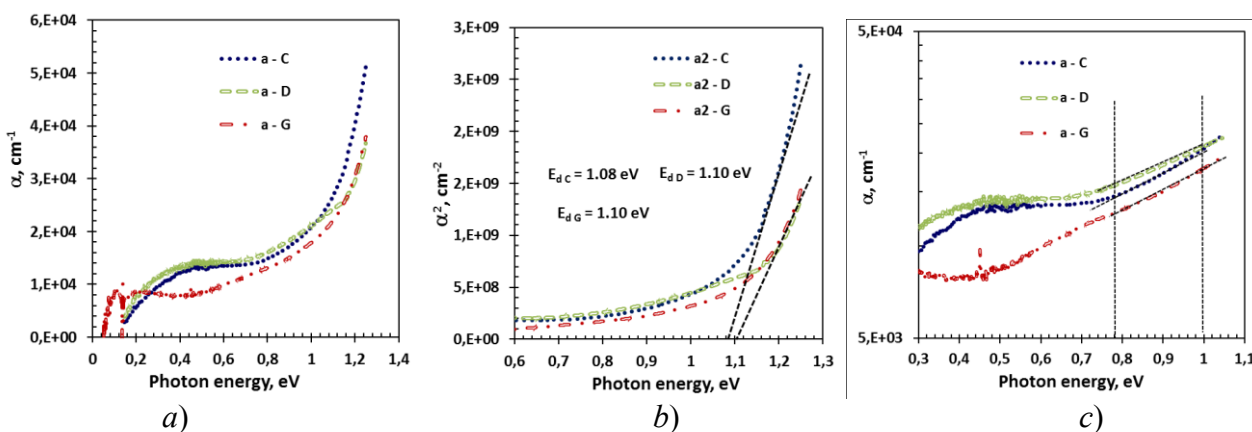
Рис. 8. Спектры показателя преломления ( $n$ ) и коэффициента экстинкции ( $k$ ) для пленок Ca<sub>2</sub>Si (*a*), выращенных на кремниевой подложке с ориентацией (111). Зависимость  $1/(n^2-1)$  от  $\lambda^{-2}$  (*b*), где  $\lambda$  – длина волны в микронах ( $\mu$ ). На (*b*) вертикальными пунктирными линиями показаны границы перехода в бездисперсионную область в образцах **C**, **D** и **G**

Fig. 8. Spectra of the refractive index ( $n$ ) and extinction coefficient ( $k$ ) for Ca<sub>2</sub>Si films (*a*) grown on a silicon substrate with (111) orientation. Dependence of  $1/(n^2-1)$  on the  $\lambda^{-2}$  (*b*), where  $\lambda$  – is wavelength in micron ( $\mu$ ). In (*b*), the vertical dotted lines show the boundaries of the transition to the dispersion-free region in samples **C**, **D** and **G**

Из спектров коэффициента экстинкции для пленок Ca<sub>2</sub>Si на подложке Si(111) (образцы **C**, **D** и **G**, рис. 8, *a*) были рассчитаны спектры коэффициента поглощения (рис. 9, *a*). Видно, что при энергиях фотонов 0.4 – 0.8 эВ наблюдаются значения коэффициента поглощения  $(1.0 - 1.5) \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ , которые начинают увеличиваться при энергиях фотонов выше 0.8 эВ для всех трех образцов за счет поглощения на межзонных переходах в Ca<sub>2</sub>Si по данным теоретических расчетов из первых принципов [20 – 23]. Большие значения коэффициента поглощения в запрещенной зоне Ca<sub>2</sub>Si для образцов **C** и **D** можно объяснить высокой плотностью состояний на границах зерен, а также наличием полуметаллической фазы CaSi

[14, 35]. В то же время минимум поглощения при низких энергиях (0.2 – 0.4 эВ) наблюдается у образца *G*, представляющего собой однофазную эпитаксиальную пленку Ca<sub>2</sub>Si (табл.).

Диапазон энергий фотонов 0.7 – 0.9 эВ с плавным ростом коэффициента поглощения (рис. 9, *a*) не описывается линейным участком на зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона (рис. 9, *c*), несмотря на то, что бездисперсионный участок поглощения начинается только ниже 0.6 эВ (рис. 8, *b*). Поэтому при энергиях 0.7 – 0.9 эВ в пленках должен присутствовать фундаментальный переход с малой силой осциллятора фундаментального прямого перехода по данным теоретических расчетов [20], который трудно идентифицировать из-за высокого поглощения на дефектных уровнях (край Урбаха [38]). Действительно, диапазон энергий фотонов от 0.78 эВ до 1.00 эВ достаточно хорошо описывается краем Урбаха (рис. 9, *c*), который также наблюдался при одинаковых энергиях в нанокристаллических и аморфных пленках Ca<sub>2</sub>Si на сапфире [24]. Поэтому в поликристаллических и эпитаксиальной пленках Ca<sub>2</sub>Si на подложке Si(111) постепенное уменьшение коэффициента поглощения ниже 0.88 эВ также обусловлено наличием хвостов плотности состояний в ее запрещенной зоне. Большое поглощение света для пленок Ca<sub>2</sub>Si начинается при энергии фотонов выше 1.0 эВ, что подтверждается спектром зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотона (рис. 9, *c*). Экстраполяция линейных участков этой зависимости [38] для выращенных пленок дает некоторый разброс значений прямого межзонного перехода от 1.08 эВ до 1.10 эВ, что совпадает с полученным нами ранее значением  $E_2 = 1.095 \pm 0.1$  эВ для эпитаксиальной пленки Ca<sub>2</sub>Si на Si(111) [19]. Более высокоэнергетические межзонные переходы в Ca<sub>2</sub>Si на кремниевых подложках нельзя определить из-за непрозрачности кремния при энергиях фотонов выше 1.2 эВ. Однако эти результаты не совпадают с данными для второго прямого межзонного перехода в пленках Ca<sub>2</sub>Si на сапфире [24], причина чего будет рассмотрена ниже. Из сравнения с оптическими данными, полученными для пленок Ca<sub>2</sub>Si на монокристаллическом сапфире [24], установлено, что эта прозрачная в видимом диапазоне длин волн подложка (сапфир) позволяет выявить фундаментальный прямой межзонный переход ( $E_g = 0.88 \pm 0.01$  эВ), неразличимый для тонких и толстых пленок Ca<sub>2</sub>Si на кремниевой подложке, независимо от ее ориентации.



**Рис. 9. Функции оптического поглощения для пленок Ca<sub>2</sub>Si на Si(111) на образцах *C*, *D* и *G*. Спектры коэффициента поглощения - ( $\alpha$ ) (*a*), квадрат коэффициента поглощения в зависимости от энергии фотона (*b*) и зависимость  $\lg \alpha$  от энергии фотонов для определения хвоста Урбаха [38] (*c*)**

Fig. 9. Optical absorption functions for Ca<sub>2</sub>Si films on Si(111) on samples *C*, *D* and *G*. Spectra of the absorption coefficient - ( $\alpha$ ) (*a*), the square of the absorption coefficient versus the photon energy (*b*) and the dependence of  $\lg \alpha$  from photon energy for determining the Urbach tail [38] (*c*)

## ОБСУЖДЕНИЕ

Для апробации технологии жертвенно-затравочного слоя для роста пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремниевых подложках с ориентацией (001) и (110), которая была ранее развита для кремния с ориентацией (111) [19], в первую очередь было испытано формирование жертвенных слоев  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на указанных подложках. Анализ картин ДМЭ показал, что в обоих случаях идет сверхструктурное сопряжение плоскости  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$  с плоскостями  $\text{Si}(001)$  и  $\text{Si}(110)$  с образованием точечных и вытянутых рефлексов, соответственно. Лучшее сопряжение решеток наблюдалось для плоскости кремния (001), когда двумерная ячейка  $\text{Mg}_2\text{Si}$  сопрягается с растяжением на 4.05 % с кремниевой решеткой по направлениям [010] и [100], что обеспечивает точечную картину ДМЭ от доменов с большими размерами по двум направлениям. В случае роста двумерного слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на поверхности кремния (110) на картине ДМЭ наблюдались дуги и черточки, расположенные по вершинам двух шестиугольников, что позволило промоделировать совмещение плоскости  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$  с гексагональной симметрией с плоскостью  $\text{Si}(110)$  с прямоугольной симметрией за счет двух ориентаций вытянутых зерен  $\text{Mg}_2\text{Si}$  с различной деформацией и повернутых друг относительно друга на  $30^\circ$ . Сформированные при сопряжении с кремнием зерна  $\text{Mg}_2\text{Si}$  имеют вытянутую форму и сжатую на 1.99 % решетку по сравнению с решеткой объемного  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Худшее кристаллическое качество жертвенных слоев не позволило сформировать затравочный слой  $\text{Ca}_2\text{Si}$  приемлемого качества по сравнению с затравочным слоем  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложке  $\text{Si}(111)$  [19], что при увеличении толщины слоев методом МЛЭ при температуре  $300^\circ\text{C}$  (образец *A*) привело к формированию трех различных силицидов:  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{CaSi}$  и  $\text{hR3-CaSi}_2$  со сравнимыми вкладами. Наблюдавшаяся коалесценция зерен в пленке по данным АСМ свидетельствует при этом о лучшей кристаллизации, но повышенная температура подложки при росте и относительно невысокое пересыщение по скорости осаждения кальция (4.7, табл.) привело к зарождению в объеме пленки моносилицида и дисилицида кальция. При этом по данным КРС и РД основной вклад вносит все-таки  $\text{Ca}_2\text{Si}$ . Однако сильные полуметаллические свойства  $\text{CaSi}$  [35] и  $\text{hR3-CaSi}_2$  [35, 36] исказили оптические спектры отражения и пропускания, что не позволило корректно оценить вклад  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в оптические функции. Уменьшение температуры до  $250^\circ\text{C}$  при МЛЭ росте (образец *B*) и увеличение соотношения скоростей осаждения кальция к кремнию (8.4, табл.) при худшем кристаллическом качестве затравочного слоя  $\text{Ca}_2\text{Si}$  привело к формированию преимущественно фазы  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с несущественным вкладом фазы  $\text{CaSi}$  по данным КРС (рис. 4, *a*), но не по данным РД (рис. 4, *c*). Следовательно, температура МЛЭ роста и величина соотношения скоростей осаждения кальция и кремния сильно влияют на фазовый состав пленок.

На подложке  $\text{Si}(111)$  возможность эпитаксиального роста пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  методом МЛЭ на затравочном слое  $\text{Ca}_2\text{Si}(111)$  через жертвенный слой  $\text{Mg}_2\text{Si}$  была показана ранее [19], но при этом внимание не акцентировалось на соотношении скоростей осаждения кальция и кремния при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Исследования структуры и фазового состава пленок силицидов кальция на подложке  $\text{Si}(111)$  показали, что для сохранения однофазности системы должно соблюдаться вполне определенное соотношение потоков атомов кальция и кремния при соосаждении. Для однофазной пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в образце *G* оно составило 4.0. Слабое пересыщение при неизвестном коэффициенте прилипания атомов кальция к затравочному обеспечило рост от затравочного слоя при его хорошем кристаллическом качестве и десорбцию излишков кальция. Увеличение соотношения скоростей осаждения выше 7.3 (табл.) показало, что начинают зарождаться зерна с преимущественными ориентациями  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}(110)$ , а также – отдельные зерна  $\text{CaSi}$ . Это свидетельствует об уменьшении влияния затравочного слоя на ориентацию растущих зерен и зарождения зерен силицидов кальция, как от подложки, так и в объеме. Это связано с тем, что затравочный слой  $\text{Ca}_2\text{Si}$  не является структурно-сплошным, поскольку после разрушения жертвенного слоя  $\text{Mg}_2\text{Si}$  на картине ДМЭ появляется фон и очень слабые рефлексы ( $1 \times 1$ ) от кремниевой подложки [19]. При оптимальном соотношении атомных потоков кальция и кремния формирующиеся зерна

$\text{Ca}_2\text{Si}(111)$  успевают разрастаться и формировать картины ДМЭ при различных энергиях [19], что свидетельствует об их эпитаксиальном росте.

Рассмотрим, повлияло ли нарушение эпитаксиальной ориентации зерен на оптические функции и параметры электронной структуры пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ? Для этого сравним спектры отражения пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  и спектры коэффициента поглощения на подложках кремния с различной ориентацией и без покрытия слоем аморфного кремния. Форма спектров отражения на кремнии с ориентациями (110) и (111) (рис. 7, *b, c*) является достаточно похожей с максимумом отражения при энергии фотонов 2.1 эВ с последующим уменьшением коэффициента отражения при увеличении энергии фотонов. Несмотря на некоторые отличия на спектральных зависимостях коэффициентов преломления и экстинкции (рис. 8, *a*), и коэффициента поглощения (рис. 9, *a*) при энергии фотонов выше 0.9 эВ для пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на Si(111), экстраполяция линейных участков зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов дала малый разброс значений энергии прямого межзонного перехода при  $1.095 \pm 0.10$  эВ (рис. 9, *c*). Это свидетельствует о достаточно малом влиянии ориентации основных зерен, как в ориентированных (поликристаллических), так и в эпитаксиальной пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии и при достаточно небольшом вкладе дополнительной фазы  $\text{CaSi}$ , обладающей полуметаллическими свойствами [14, 35, 39]. В том случае, если доля полуметаллических фаз возрастает и становится заметной не только по данным КРС, но и по данным РД спектров, как для образца *A*, то оптические свойства  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в низкоэнергетической части спектров блокируются. Это не позволяет провести корректно расчеты оптических функций. Обнаруженная разница в значении прямого межзонного перехода в пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$  со значениями:  $E_2 = 1.095 \pm 0.10$  эВ на кремнии и  $E_2 = 1.16 \pm 0.01$  эВ на сапфире [24] связана недостаточной прозрачностью кремниевой подложки выше 1.1 эВ и невозможностью наблюдать весь диапазон энергии второго перехода и корректно экстраполировать линейный участок зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии фотонов, что снижает точность его определения значения величины межзонного перехода на кремниевой подложке. Только рост  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на сапфире [24] позволил скорректировать второй прямой межзонный переход и определить прямой фундаментальный переход.

Сравнение экспериментальных спектров отражения проведено с теоретическими спектрами отражения  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , полученными из первопринципных расчетов для объемного  $\text{Ca}_2\text{Si}$  [40–42]. Разница заключается в том, что в теоретическом спектре отражения коэффициент отражения растет от малых энергий фотонов вплоть до 5.12 эВ, проходя при 3.2 эВ через точку перегиба, а затем падает до 7 эВ. А рост экспериментального спектра отражения пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  зафиксирован от энергий фотонов 1.2 эВ (рис. 7, *b, c*) и достигает максимального значения  $R = 0.42 - 0.48$  при 2.1 эВ для подложек с ориентациями (111) и (110), а далее он уменьшается вплоть до 6.5 эВ. При этом величина теоретического коэффициента отражения при 5.1–5.3 эВ достигает 0.9 [40–42], что является очень большой величиной для классических полупроводников при данной энергии [38]. При этом расчеты спектров мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости объемного орторомбического  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в работе [20] показали заметно более низкий край снижения действительной части диэлектрической проницаемости от энергии фотонов (около 1.6 эВ) и ее снижение до 0 при 2.0 эВ. Перерасчет спектра коэффициента отражения показывает, что его резкое снижение начинается при энергии фотонов около 2.6 эВ, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (рис. 7, *b, c*). Заниженная граница снижения коэффициента отражения для выращенных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  по сравнению с теоретическим спектром отражения от  $\text{Ca}_2\text{Si}$  в работе [40] и примерное согласование с теоретическими данными работы [20] позволяет предположить влияние различия в подходах и аппроксимациях, которые используются в данных первопринципных расчетах. Определенное быстрое снижение коэффициента отражения для выращенных пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  может быть также связано с повышенной среднеквадратичной шероховатостью пленок (более 5 нм) и повышенным рассеянием света с длиной волны менее 400 нм и,



соответственно, дополнительным снижением коэффициента отражения от пленки. Сравнение ширины запрещенной зоны в прямозонном орторомбическом  $\text{Ca}_2\text{Si}$  из первых принципов 0.26 – 0.36 эВ [10 – 12, 37 – 39] с экспериментальными данными, полученными в статье [24] ( $0.88 \pm 0.01$  эВ), доказывает достаточно большую недооценку этой величины в теоретических расчетах, использующих расчет электронной структуры  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на базе невозбужденных состояний. Поведение расчетов электронной структуры с учетом переходов с возбужденных состояний методом решения квазичастичных уравнений [23] позволило скорректировать величину прямой запрещенной зоны до 1.02 эВ, что ближе к полученной величине в данной работе для пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии и на сапфире [24].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для роста пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии с ориентациями (001) и (110) впервые апробирована оригинальная методика жертвенно-затравочного слоя на основе двумерного силицида магния (2D  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ) с последующим его переводом в затравочный слой  $\text{Ca}_2\text{Si}$  при 250 °С в потоке Ca. Методом ДМЭ исследована структура 2D слоев  $\text{Mg}_2\text{Si}$ , формируемых при осаждении магния на атомарно-чистые поверхности Si(001)2×1 и Si(110)"16×2", определены условия сопряжения плоскостей  $\text{Mg}_2\text{Si}$  и Si по отдельным направлениям, построены модели сопряжения двумерных кристаллических решеток и рассчитаны их параметры и напряжения. Установлено, что лучшее сопряжение наблюдается для плоскостей  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$  и Si(001), а не для  $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$  и Si(110), но оно заметно хуже, чем для плоскости Si(111). Сформированные из 2D слоев  $\text{Mg}_2\text{Si}$  затравочные слои  $\text{Ca}_2\text{Si}$  не имели упорядочения по ДМЭ для подложек Si(001) и Si(110). После доращивания пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  методом МЛЭ при температуре 300 °С установлено, что в пленке толщиной 140 нм сформированы три различных силицида:  $\text{Ca}_2\text{Si}$ , CaSi и  $\text{hR3-CaSi}_2$  со сравнимыми вкладами при невысоком соотношении скоростей осаждения кальция к кремнию (4.7), что не позволило определить оптические свойства пленки. Уменьшение температуры МЛЭ роста до 250 °С в образце **B** и увеличение соотношения потоков кальция и кремния до 8.4 позволило при худшем кристаллическом качестве сформировать поликристаллическую пленку  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с минимальным вкладом от CaSi, не влияющим на оптические спектры пропускания и отражения. При МЛЭ росте пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на подложках Si(111) методом жертвенно-затравочного слоя при температуре 250 °С и разном соотношении скоростей осаждения кальция и кремния сформированы поликристаллические и эпитаксиальная пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с толщинами от 22 нм до 114 нм. Методами РД и КРС установлено, что при высоком отношении скоростей осаждения Ca к Si (7.3 – 20.0) формируются ориентированные пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  с тремя типами эпитаксиальных соотношений:  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ ,  $\text{Ca}_2\text{Si}(110)/\text{Si}(111)$  и  $\text{Ca}_2\text{Si}(111)/\text{Si}(111)$ . Снижение отношения скоростей осаждения Ca к Si до 4.0 позволило вырастить однофазные пленки с эпитаксиальным соотношением  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)/\text{Si}(111)$ . Методами оптической спектроскопии на пропускание и отражение установлено, что кристаллическое качество пленок  $\text{Ca}_2\text{Si}$  (поликристаллические и эпитаксиальная), выращенных на кремнии с различной ориентацией, не оказывают заметного влияния на форму и положение основных пиков в спектрах отражения, а толщина пленок слабо влияет на спектры коэффициента экстинкции и коэффициента поглощения. Анализ рассчитанных спектров коэффициента поглощения показал, что все пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на кремнии содержат второй прямой межзонный переход с энергией  $1.095 \pm 0.1$  эВ, фундаментальный переход маскируется краем Урбаха в диапазоне энергий фотонов 0.78 – 1.0 эВ, а поглощение ниже 0.7 эВ возникает за счет рассеяния на межзеренных границах. Последний диапазон (ниже 0.6 эВ) коррелирует с началом области бездисперсионного коэффициента преломления для эпитаксиальной пленки  $\text{Ca}_2\text{Si}$  ( $n_o = 3.53$ ). Малое количество фазы CaSi в поликристаллических пленках  $\text{Ca}_2\text{Si}$  на Si(110) и S(111) не оказывает влияние на поглощение при энергиях фотонов менее 0.4 эВ. Все обнаруженные факты могут помочь в повышении фотоэлектрической чувствительности диодных структур  $\text{Ca}_2\text{Si}/\text{Si}$  в ближней ИК и видимой областях спектра.

Работа выполнена с финансовой поддержкой гранта РФФИ – БРФФИ в 2022 году (№ 20-52-00001-Бел а) и гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Ф20Р-003).

The work was supported by a grant from the Russian Foundation for Basic Research – BRFFR in 2022 (No. 20-52-00001-Bel\_a) and by a grant of Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (grant No. F20R-003).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisenko V. E. *Semiconducting Silicides*. Berlin: Springer, 2000.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-59649-0>
2. Burkov A. T., Novikov S. V., Khovaylo V. V., Schumann J. Energy filtering enhancement of thermoelectric performance of nanocrystalline  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$  composites // *Journal Alloys & Compounds*, 2017, vol. 691, iss. 8, pp. 89-94.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.117>
3. Zouak B., Zirmi R., Belkaid M. S., Pasquinelli M. Study of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thin film and ultra-thin film formation for thermoelectric applications // *Journal of Electronic Materials*, 2019, vol. 48, pp. 2095-2102.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07003-1>
4. Hirayama N., Iida T., Nishio K., Kogo Y., Takarabe K., Hamada N. Influence of native defects on structural and electronic properties of magnesium silicide // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 56, no. 5S1, pp. 05DC05. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.05DC05>
5. Uehara M., Katagiri A., Kurokawa M., Akiyama K., Shimizu T., Matsushima M., Uchida H., Kimura Y., Funakubo H. Preparation of  $\text{CaMgSi}$  and  $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$  single phase films and their thermoelectric properties // *MRS Advances*, 2019, vol. 4, pp. 1503-1508.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2019.129>
6. Galkin N. G., Galkin K. N., Goroshko D. L., Chernev I. M., Shevlyagin A. V., Dózsa L., Osváth Z., Pécz B. Non-doped and doped Mg stannide films on Si(111) substrate: formation, optical and electrical properties // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 54, pp. 07C06(9).  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.07JC06>
7. Dózsa L., Galkin N. G., Pécz B., Osváth Z., Zolnai Zs., Nemeth A., Galkin K. N., Chernev I. M., Dotsenko S. A.  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  heterostructures on Si(111) substrate // *Applied Surface Science*, 2017, vol. 405, pp. 111-118.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.299>
8. Arnaud B., Alouani M. Electron-hole excitations in  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  compounds // *Physical Review B*, 2001, vol. 64, pp. 033202(4).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.033202>
9. Mizuyoshi Y., Yamada R., Ohishi T., Saito Y., Koyama T., Hayakawa Y., Matsuyama T., Tatsuoka H. Growth of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  layers on silicon-germanium substrates // *Thin Solid Films*, 2006, vol. 508, iss. 1-2, pp. 70-73. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.331>

## REFERENCES

1. Borisenko V. E. *Semiconducting Silicides*. Berlin: Springer, 2000.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-59649-0>
2. Burkov A. T., Novikov S. V., Khovaylo V. V., Schumann J. Energy filtering enhancement of thermoelectric performance of nanocrystalline  $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x$  composites. *Journal Alloys & Compounds*, 2017, vol. 691, iss. 8, pp. 89-94.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.117>
3. Zouak B., Zirmi R., Belkaid M. S., Pasquinelli M. Study of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thin film and ultra-thin film formation for thermoelectric applications. *Journal of Electronic Materials*, 2019, vol. 48, pp. 2095-2102.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07003-1>
4. Hirayama N., Iida T., Nishio K., Kogo Y., Takarabe K., Hamada N. Influence of native defects on structural and electronic properties of magnesium silicide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 56, no. 5S1, pp. 05DC05. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.05DC05>
5. Uehara M., Katagiri A., Kurokawa M., Akiyama K., Shimizu T., Matsushima M., Uchida H., Kimura Y., Funakubo H. Preparation of  $\text{CaMgSi}$  and  $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7.25}\text{Si}_{14}$  single phase films and their thermoelectric properties. *MRS Advances*, 2019, vol. 4, pp. 1503-1508.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2019.129>
6. Galkin N. G., Galkin K. N., Goroshko D. L., Chernev I. M., Shevlyagin A. V., Dózsa L., Osváth Z., Pécz B. Non-doped and doped Mg stannide films on Si(111) substrate: formation, optical and electrical properties. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 54, pp. 07C06(9).  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.07JC06>
7. Dózsa L., Galkin N. G., Pécz B., Osváth Z., Zolnai Zs., Nemeth A., Galkin K. N., Chernev I. M., Dotsenko S. A.  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  heterostructures on Si(111) substrate. *Applied Surface Science*, 2017, vol. 405, pp. 111-118.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.299>
8. Arnaud B., Alouani M. Electron-hole excitations in  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  compounds. *Physical Review B*, 2001, vol. 64, pp. 033202(4).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.033202>
9. Mizuyoshi Y., Yamada R., Ohishi T., Saito Y., Koyama T., Hayakawa Y., Matsuyama T., Tatsuoka H. Growth of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  layers on silicon-germanium substrates. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 508, iss. 1-2, pp. 70-73. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.331>

- 10.** Clarke F. W. The relative abundance of the chemical elements // In book: *Bulletin of the Philosophical Society of Washington*. Hardcover, 1892, vol. XI, pp. 131-142. <https://www.dropbox.com/s/eiwwh6yurwuj6il/Volume%2011.pdf?dl=0&page=168>
- 11.** Manfredi P., Fornasini M. L., Palenzona A. The phase diagram of the Ca-Si system // *Intermetallics*, 2000, vol. 8, pp. 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0)
- 12.** Imai I, Watanabe A. Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method // *Intermetallics*, 2002, vol. 10, iss. 4, pp. 333-341. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00003-1)
- 13.** Moll A., Viennois R., Hermet P., Haidoux A., Bantignies J.-L., Beaudhuin M. Stability and properties of the friendly environmental Zintl phases:  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  and  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$  // *Acta Materialia*, 2017, vol. 125, pp. 490-497. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.023>
- 14.** Bisi O., Braikovich L., Carbone C., Lindau I., Iandelli A., Olcese G. L., Palenzona A. Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission // *Physical Review B*, 1989, vol. 40, no. 15, pp. 10194-10209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10194>
- 15.** Migas D. B., Shaposhnikov V. L., Filonov A. B., Dorozhkin N. N., Borisenko V. E. New semiconductor silicide  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  // *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, iss. 34, pp. 346207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346207>
- 16.** Wen C., Nonomura T., Kato A., Kenichi Y., Udono H., Isobe K., Otake M., Kubota Y., Nakamura T., Hayakawa Y., Tatsuoka H. Electrical properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}$  sintered compact synthesized by spark plasma sintering // *Physics Procedia*, 2011, vol. 11, pp. 106-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2011.01.038>
- 17.** Takagi N., Sato Y., Matsuyama T., Tatsuoka H., Tanaka M., Fengmin C., Kuwabara H. Growth and structural properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Ca}_2\text{Si}$  bulk crystals // *Applied Surface Science*, 2005, vol. 244, pp. 330-333. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.087>
- 18.** Dozsa L., Molnar G., Zolnai Z., Dobos L., Pecz B., Galkin N. G., Dotsenko S. A., Bezbabny D. A., Fomin D. V. Formation and characterization of semiconductor  $\text{Ca}_2\text{Si}$  layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap // *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, pp. 2872-2882. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6945-6>
- 19.** Galkin N. G., Galkin K. N., Dotsenko S. A., Pyachin S. A., Astapov I. A.  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$  epitaxial films on the Si(111) substrate: template growth, structural and optical properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, vol. 113, pp. 105036. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105036>
- 20.** Migas D. B., Miglio L., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Comparative study of structural, electronic and optical properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sn}$  and  $\text{Ca}_2\text{Pb}$  // *Physical Review B*, 2003, vol. 67, pp. 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205203>
- 10.** Clarke F. W. The relative abundance of the chemical elements. In book: *Bulletin of the Philosophical Society of Washington*. Hardcover, 1892, vol. XI, pp. 131-142. <https://www.dropbox.com/s/eiwwh6yurwuj6il/Volume%2011.pdf?dl=0&page=168>
- 11.** Manfredi P., Fornasini M. L., Palenzona A. The phase diagram of the Ca-Si system. *Intermetallics*, 2000, vol. 8, pp. 223-228. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00112-0](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00112-0)
- 12.** Imai I, Watanabe A. Energetics of alkaline-earth metal silicides calculated using a first-principle pseudopotential method. *Intermetallics*, 2002, vol. 10, iss. 4, pp. 333-341. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(02\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(02)00003-1)
- 13.** Moll A., Viennois R., Hermet P., Haidoux A., Bantignies J.-L., Beaudhuin M. Stability and properties of the friendly environmental Zintl phases:  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$  and  $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ . *Acta Materialia*, 2017, vol. 125, pp. 490-497. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.12.023>
- 14.** Bisi O., Braikovich L., Carbone C., Lindau I., Iandelli A., Olcese G. L., Palenzona A. Chemical bond and electronic states in calcium silicides: Theory and comparison with synchrotron-radiation photoemission. *Physical Review B*, 1989, vol. 40, no. 15, pp. 10194-10209. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.10194>
- 15.** Migas D. B., Shaposhnikov V. L., Filonov A. B., Dorozhkin N. N., Borisenko V. E. New semiconductor silicide  $\text{Ca}_3\text{Si}_4$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, vol. 19, iss. 34, pp. 346207. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/34/346207>
- 16.** Wen C., Nonomura T., Kato A., Kenichi Y., Udono H., Isobe K., Otake M., Kubota Y., Nakamura T., Hayakawa Y., Tatsuoka H. Electrical properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}$  sintered compact synthesized by spark plasma sintering. *Physics Procedia*, 2011, vol. 11, pp. 106-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2011.01.038>
- 17.** Takagi N., Sato Y., Matsuyama T., Tatsuoka H., Tanaka M., Fengmin C., Kuwabara H. Growth and structural properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Ca}_2\text{Si}$  bulk crystals. *Applied Surface Science*, 2005, vol. 244, pp. 330-333. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.087>
- 18.** Dozsa L., Molnar G., Zolnai Z., Dobos L., Pecz B., Galkin N. G., Dotsenko S. A., Bezbabny D. A., Fomin D. V. Formation and characterization of semiconductor  $\text{Ca}_2\text{Si}$  layers prepared on p-type silicon covered by an amorphous silicon cap. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, pp. 2872-2882. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6945-6>
- 19.** Galkin N. G., Galkin K. N., Dotsenko S. A., Pyachin S. A., Astapov I. A.  $\text{Ca}_2\text{Si}(100)$  epitaxial films on the Si(111) substrate: template growth, structural and optical properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2020, vol. 113, pp. 105036. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105036>
- 20.** Migas D. B., Miglio L., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E. Comparative study of structural, electronic and optical properties of  $\text{Ca}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Ge}$ ,  $\text{Ca}_2\text{Sn}$  and  $\text{Ca}_2\text{Pb}$ . *Physical Review B*, 2003, vol. 67, pp. 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205203>

- 21.** Hu J., Kato A., Sadoh T., Maeda Y., Galkin K. N., Turchin T. V., Galkin N. G., Tatsuoka H. Optical and electronic properties of  $M_2Si$  ( $M = Mg, Ca$  and  $Sr$ ) grown by reactive deposition technique // *International Journal of Modern Physics B*, 2010, vol. 24, no. 23, pp. 3693-3699.  
<http://dx.doi.org/10.1142/S0217979210056657>
- 22.** Migas D. B., Bogorodz V. O., Filonov A. B., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E., Galkin N. G. Electronic properties of semiconducting  $Ca_2Si$  silicide: From bulk to nanostructures by means of first principles calculations // *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 54(7S2). pp. 07JA03(1-7).  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.07JA03>
- 23.** Lebegue S., Arnaud B., Alouani M. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic  $Ca_2Si$  // *Physical Review B*, 2005, vol. 72, iss. 8, pp. 085103(1-8).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085103>
- 24.** Галкин Н. Г., Галкин К. Н., Чернев И. М., Кропачев О. В., Горошко Д. Л., Субботин Е. Ю. и Мигас Д. Б. Кристаллическая структура, оптические свойства и характер запрещенной зоны полупроводниковых пленок  $Ca_2Si$  на подложке  $Al_2O_3$  // *Химическая физика и мезоскопия*. 2022. Т. 24, № 1. С. 33-44.  
<https://doi.org/10.15350/17270529.2022.1.3>
- 25.** Galkin N. G., Maslov A. M., Konchenko A. V. Optical and photospectral properties of  $CrSi_2$  A-type epitaxial layers on Si(111) // *Thin Solid Films*, 1997, vol. 311, pp. 230-238.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00678-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00678-0)
- 26.** Woodruff D. P. *Modern Techniques of Surface Science*, 3rd Edition. Cambridge University Press, London, UK, 2016. 508 p.
- 27.** CrystalMaker Software.  
URL: <http://www.crystallmaker.com/> (дата обращения: 07.12.2021)
- 28.** Crystallography Open Database.  
URL: <http://www.crystallography.net/cod/search.html> (дата обращения: 07.12.2021).
- 29.** LEEDpat, Version 4.2, Utility by K.E. Hermann (FHI) and M.A. Van Hove (HKBU), 2014, Berlin, Hong Kong. URL: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/index.html> (дата обращения: 07.12.2021).
- 30.** Tani J.-I., Kido H. Investigation of structural, elastic, and lattice-dynamical properties of  $Ca_2Si$ ,  $Ca_2Ge$ , and  $Ca_2Sn$  based on first-principles density functional theory // *Computation Materials Science*, 2015, vol. 97, pp. 36-41.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.002>
- 31.** Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V., Fogarassy Z., Pécz B. A low temperature growth of Ca silicides on Si(100) and Si(111) substrates: formation, structure, optical properties and energy band structure
- 21.** Hu J., Kato A., Sadoh T., Maeda Y., Galkin K. N., Turchin T. V., Galkin N. G., Tatsuoka H. Optical and electronic properties of  $M_2Si$  ( $M = Mg, Ca$  and  $Sr$ ) grown by reactive deposition technique. *International Journal of Modern Physics B*, 2010, vol. 24, no. 23, pp. 3693-3699.  
<http://dx.doi.org/10.1142/S0217979210056657>
- 22.** Migas D. B., Bogorodz V. O., Filonov A. B., Shaposhnikov V. L., Borisenko V. E., Galkin N. G. Electronic properties of semiconducting  $Ca_2Si$  silicide: From bulk to nanostructures by means of first principles calculations. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, vol. 54(7S2). pp. 07JA03(1-7).  
<http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.07JA03>
- 23.** Lebegue S., Arnaud B., Alouani M. Calculated quasiparticle and optical properties of orthorhombic and cubic  $Ca_2Si$ . *Physical Review B*, 2005, vol. 72, iss. 8, pp. 085103(1-8).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085103>
- 24.** Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M., Kropachev O. V., Goroshko D. L., Subbotin E. Yu. i Migas D. B. Kristallicheskaya struktura, opticheskie svoystva i kharakter zapreshchennoy zony poluprovodnikovyykh plenok  $Ca_2Si$  na podlozhke  $Al_2O_3$  [Crystalline structure, optical properties and band gap nature of semiconductor  $Ca_2Si$  films on  $Al_2O_3$  substrate. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2022, vol. 24, no. 1, pp. 33-44. (In Russian). <https://doi.org/10.15350/17270529.2022.1.3>
- 25.** Galkin N. G., Maslov A. M., Konchenko A. V. Optical and photospectral properties of  $CrSi_2$  A-type epitaxial layers on Si(111). *Thin Solid Films*, 1997, vol. 311, pp. 230-238.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00678-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00678-0)
- 26.** Woodruff D. P. *Modern Techniques of Surface Science*, 3rd Edition. Cambridge University Press, London, UK, 2016. 508 p.
- 27.** *CrystalMaker Software*.  
URL: <http://www.crystallmaker.com/> (accessed December 07, 2021).
- 28.** *Crystallography Open Database*.  
URL: <http://www.crystallography.net/cod/search.html> (accessed December 07, 2021).
- 29.** *LEEDpat, Version 4.2*, Utility by K.E. Hermann (FHI) and M.A. Van Hove (HKBU), 2014, Berlin, Hong Kong. URL: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/KHsoftware/LEEDpat/index.html> (accessed December 07, 2021).
- 30.** Tani J.-I., Kido H. Investigation of structural, elastic, and lattice-dynamical properties of  $Ca_2Si$ ,  $Ca_2Ge$ , and  $Ca_2Sn$  based on first-principles density functional theory. *Computation Materials Science*, 2015, vol. 97, pp. 36-41.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.10.002>
- 31.** Galkin N. G., Galkin K. N., Tupkalo A. V., Fogarassy Z., Pécz B. A low temperature growth of Ca silicides on Si(100) and Si(111) substrates: formation, structure, optical properties and energy band structure

- parameters // *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 813, pp. 152101.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152101>
- 32.** Temple P. A., Hathaway C. E. Multiphonon Raman spectrum of silicon // *Physical Review B*, 1973, vol. 7, pp. 3685-3697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3685>
- 33.** Iqbal Z., Vepřek S., Webb A. P., Capezzuto P. Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon // *Solid State Communications*, 1981, vol. 37, pp. 993-996.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91202-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)91202-3)
- 34.** Ossadnik Ch., Vepřek S., Gregora I. Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon // *Thin Solid Films*, 1999, vol. 337, pp. 148-151.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01175-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01175-4)
- 35.** Affronte M., Laborde O., Olsece G. L., Palenzona A. Low temperature properties of calcium mono- and disilicides // *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 274, pp. 68-73.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00570-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00570-2)
- 36.** Galkin N. G., Dotsenko S. A., Galkin K. N., Migas D. B., Bogorodz V. O., Filonov A. B., Borisenko V. E., Cora I., Pécz B., Goroshko D. L., Tupkalo A. V., Chusovitin E. A., Subbotin E. Y. Conductive CaSi<sub>2</sub> transparent in the near infra-red range // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 710-720.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.179>
- 37.** Гавриленко В. И., Грехов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1987. 608 с.
- 38.** Pankov J. I. *Optical Processes in Semiconductors*, 2nd Revised ed. edition, Dover Books on Physics, New York, 2010. 448 p.
- 39.** Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M., Goroshko D. L., Chusovitin E. A., Shevlyagin A. V., Usenko A. A., Khovaylo V. V. Comparison of the structural, optical and thermoelectrical properties of Ca silicide films with variable composition on Si substrates // *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 386, pp. 3-8.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.3>
- 40.** Deng Y., Yan W., Zhang C., Qin X., Zhou S. Electronic structure and optical properties of C-doped Ca<sub>2</sub>Si // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 381, pp. 012015.  
<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/381/1/012015>
- 41.** Feng Y., Xie Q., Gao R., Shen X., Wang Y., Chen Q. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of K-doped orthorhombic Ca<sub>2</sub>Si // *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, vol. 33, pp. 155-160. (In Chinese).
- parameters. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 813, pp. 152101.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152101>
- 32.** Temple P. A., Hathaway C. E. Multiphonon Raman spectrum of silicon. *Physical Review B*, 1973, vol. 7, pp. 3685-3697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3685>
- 33.** Iqbal Z., Vepřek S., Webb A. P., Capezzuto P. Raman scattering from small particle size polycrystalline silicon. *Solid State Communications*, 1981, vol. 37, pp. 993-996.  
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91202-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)91202-3)
- 34.** Ossadnik Ch., Vepřek S., Gregora I. Applicability of Raman scattering for the characterization of nanocrystalline silicon. *Thin Solid Films*, 1999, vol. 337, pp. 148-151.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)01175-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)01175-4)
- 35.** Affronte M., Laborde O., Olsece G. L., Palenzona A. Low temperature properties of calcium mono- and disilicides. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, vol. 274, pp. 68-73.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00570-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00570-2)
- 36.** Galkin N. G., Dotsenko S. A., Galkin K. N., Migas D. B., Bogorodz V. O., Filonov A. B., Borisenko V. E., Cora I., Pécz B., Goroshko D. L., Tupkalo A. V., Chusovitin E. A., Subbotin E. Y. Conductive CaSi<sub>2</sub> transparent in the near infra-red range. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 710-720.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.179>
- 37.** Gavrilenko V. I., Grekhov A. M., Korbutyak D. V., Litovchenko V. G. *Opticheskie svoystva poluprovodnikov. Spravochnik* [Optical Properties of Semiconductors Handbook]. Kiev: Naukova Dumka Publ., 1987. 608 p. (In Russian).
- 38.** Pankov J. I. *Optical Processes in Semiconductors*, 2nd Revised ed. edition, Dover Books on Physics, New York, 2010. 448 p.
- 39.** Galkin N. G., Galkin K. N., Chernev I. M., Goroshko D. L., Chusovitin E. A., Shevlyagin A. V., Usenko A. A., Khovaylo V. V. Comparison of the structural, optical and thermoelectrical properties of Ca silicide films with variable composition on Si substrates. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 386, pp. 3-8.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.3>
- 40.** Deng Y., Yan W., Zhang C., Qin X., Zhou S. Electronic structure and optical properties of C-doped Ca<sub>2</sub>Si. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, vol. 381, pp. 012015.  
<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/381/1/012015>
- 41.** Feng Y., Xie Q., Gao R., Shen X., Wang Y., Chen Q. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of K-doped orthorhombic Ca<sub>2</sub>Si. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, vol. 33, pp. 155-160. (In Chinese).

42. Cen W. F., Yang Y. Y., Fan M. H., et.al. Electronic structure and optical properties of orthorhombic P-doped Ca<sub>2</sub>Si calculated by the first-principles // *Acta Photonica Silica*, 2014, vol. 43, pp. 0816003. (In Chinese).  
[doi: 10.3788/gzxb20144308.0816003](https://doi.org/10.3788/gzxb20144308.0816003);  
<file:///C:/Users/elle/Downloads/0816003-2.pdf>

42. Cen W. F., Yang Y. Y., Fan M. H., et.al. Electronic structure and optical properties of orthorhombic P-doped Ca<sub>2</sub>Si calculated by the first-principles. *Acta Photonica Silica*, 2014, vol. 43, pp. 0816003. (In Chinese).  
[doi: 10.3788/gzxb20144308.0816003](https://doi.org/10.3788/gzxb20144308.0816003);  
<file:///C:/Users/elle/Downloads/0816003-2.pdf>

Поступила 10.03.2022; принята к опубликованию 04.04.2022  
Received 10 March 2022; accepted 04 April 2022

### **Информация об авторах**

**Галкин Николай Геннадьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация, e-mail: [ngalk@iacp.dvo.ru](mailto:ngalk@iacp.dvo.ru)

**Галкин Константин Николаевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

**Игорь Михайлович Чернев**, научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

**Олег Владиславович Крпачев**, младший научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

**Дмитрий Львович Горошко**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

**Сергей Андреевич Доценко**, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

**Евгений Юрьевич Субботин**, младший научный сотрудник, ИАПУ ДВО РАН, Владивосток, Российская Федерация

**Дмитрий Борисович Мигас**, доктор физико-математических наук, зав. кафедрой Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь

### **Information about the authors**

**Nikolay G. Galkin**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Chief Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation, e-mail: [ngalk@iacp.dvo.ru](mailto:ngalk@iacp.dvo.ru)

**Konstantin N. Galkin**, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**Igor M. Chernev**, Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**Oleg V. Kropachev**, Young Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**Dmitriy L. Goroshko**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**Sergei A. Dotsenko**, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**Evgeniy Yu. Subbotin**, Young Researcher, Institute of Automation and Control Processes FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

**Dmitriy B. Migas**, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Head of Department of the Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus