Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический Кафедра физики Направление подготовки 03.03.02 – Физика Направленность (профиль) программы – Физика конденсированного состояния

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ				
зав	. кафедрой	ĺ		
		Е.В. Стукова		
<u> </u>	<u>>></u>	201_ г.		

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Формирование 25 нм пленок $BaSi_2$ на Si(111) и исследование их методами ЭОС и СХПЭЭ.

Исполнитель студент 211об группы	(подпись, дата)	А.К. Осипов
Руководитель доцент, канд. физмат. наук	(подпись, дата)	Д.В.Фомин
Нормоконтроль доцент, канд. физмат. наук	(подпись, дата)	О.А. Агапятова

Благовещенск 2016

Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический Кафедра физики

> УТВЕРЖДАЮ Зав. кафедрой _____ Е.В. Стукова «____»____201_ г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Осипова А.К

Тема выпускной квалификационной работы: Формирование 25 нм пленок BaSi₂ на Si(111) и исследование их методами ЭОС и СХПЭЭ.

(утверждена приказом от _____ №____)

2. Срок сдачи студентом законченной работы 14.06.2016 г.

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: научные статьи, материалы научных конференций, справочная литература.

4. Содержание выпускной квалификационной работы: описание методов, формирование низкоразмерных структур, результат исследования, результат расчётов, вывод по проделанной работе.

5. Перечень материалов приложения: Нет

6. Консультанты по квалификационной выпускной работе: Нет

7. Дата выдачи задания 11.05.2016 г.

Руководитель выпускной квалификационной работы : Фомин Д.В.

Задание принял к исполнению 11.05.2016 г.

(подпись студента)

ΡΕΦΕΡΑΤ

Отчет содержит 46 страниц, 25 рисунков, 3 таблицы, 24 источника.

СВЕРХВЫСОКОВАКУМНАЯ КАМЕРА, ТВЕРДОФАЗНАЯ ЭПИТАК-СИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ ОЖЕ–СПЕКТРОСКОПИЯ, МЕТОД КОЭФФИЦИЕН-ТОВ ЭЛЕМЕНТНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ, ДИСИЛИЦИД БАРИЯ.

В отчете представлена информация о оборудовании, методах проведения экспериментов, результатах проведенных экспериментов.

Цель работы – Формирование методом ТФЭ тонкие пленки BaSi₂ на Si(111) и исследование их методом ЭОС и СХПЭЭ.

В данной работе представлены результаты эксперимента по осаждению бария на Si (111) методом ТФЭ были получены пленки дисилицида бария толщиной 25 нм. Показана методика контроля чистоты эксперимента in situ. Определены методом коэффициентов элементной чувствительности соотношения концентраций атомов кремния и бария в полученных образцах: №1: 2.4/1,№2 1.72/1 и №3 20/1. Произведен анализ ЭОС и ХПЭЭ спектров. Показано наличие дисилицида бария в сформированных образцах и определена оптимальная температура рекристаллизации T = 850 °C.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5	
1 Ааналитический обзор	7	
1.1 Низко размерные структуры	7	
1.2 Полупроводниковые силициды	8	
2 Аппаратура, методы исследования и методики расчетов	11	
2.1 Прибор РНІ–590	11	
2.2 Кварцевый датчик и измеритель толщины пленки	15	
2.3 Электронная оже-спектроскопия	17	
2.4 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами	21	
2.5 Метод коэффициентов элементной чувствительности	24	
3 Формирование и исследование образцов	28	
3.1 Формирование тонких пленок методом твердофазной эпитаксии	28	
3.2 Получение и обработка Оже-спектров	29	
3.3 Анализ образцов методом ЭОС	30	
3.4 Анализ образцов методом спектроскопии ХПЭЭ	33	
3.5 Расчет концентрации методом коэффициентов элементной чув-		
ствительности Оже-электронов	37	
Заключение	43	
Библиографический список		

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется совершенствованию альтернативных источников возобновляемой энергии. Поиск новых материалов на основе кремния является актуальной задачей современной микро– и нано– электроники. Связано это с тем, что кремний наиболее распространенным химический элемент в земной коре пригодный для изготовления микросхем и других приборов электроники, например, фотопреобразователей (ФЭП), находящих большое применение в солнечной энергетике[1,2]. Рынок данной отрасли с каждым годом увеличивается на 15%, что говорит нам о потребности мира в данных технологиях.

На сегодняшний день ФЭП изготавливают из кремния, так как материал и технологии получения фотоэлементов на их основе весьма дешевы с экономической точки зрения. Однако ФЭП изготавливаются и из других химических соединений. Например, на основе соединения арсенида галлия, который используется в космической отрасли для производства солнечных панелей. Связано это с тем, что они обладают более высоким коэффициентом полезного действия (КПД) – достигающий КПД до 20%, а из кремния фотоэлементы имеют КПД до 12%[3]. При этом есть работы, указывающие на возможность повысить КПД ФЭП, путем использования в качестве материала тонких пленок – малоизученный дисилицид бария, BaSi₂[4].Ширина запрещенной зоны которого является наилучшей для фотоприемников в солнечных батареях и равняется 1,3 эВ, а коэффициент оптического поглощения достигает 10⁵см⁻¹.[1, 5, 6]. В трудах [5] для пленки BaSi₂ толщиной 250 нм определены концентрация и подвижность основных носителей заряда, равные 5·10¹⁵см³ и 820 см²/В·с соответственно. При этом край собственного поглощения составил 1,3 эВи достиг максимума при 1,5 эВ[5–8]. Для пленки толщиной 900 нм в работе [6] край собственного поглощения составил также 1,3 эВ, достигая максимума при 1,7 эВ, исходя из вышесказанного дисилицид бария является перспективным материалом нового поколения для солнечной энергетики. В [9] детально описывается

рост пленок дисилицида бария методом молекулярно–лучевой эпитаксии. Именно этот метод используется чаще всего. Нами был использован более экономически выгодный способ получения дисилицида бария – метод твердофазной эпитаксии, что позволит снизить в будущем стоимость производства фотопреобразователей на основе BaSi₂.[10]

Целью данной работы формирование методом ТФЭ тонких пленок дисилицида бария на кремнии и исследование полученных низкоразмерных структур методом оже–электронной спектроскопии (ЭОС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Расчет концентрации Si и Ba методом коэффициэнтов элементной чувствительности. И определение оптимальной температуры рекристаллизации образцов сформированных методом твердофазной эпитаксии пленок дисилицида бария толщиной 25 нм.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. сформировать методом твердофазной эпитаксии пленки дисилицида бария при температуре рекристаллизации T = 800 °C, 850 °C, 900 °C на Si (111) толщиной 25 нм;

2. исследовать полученные низкоразмерные структуры методом ЭОС;

3. исследовать полученные структуры методом ХПЭЭ;

4. рассчитать концентрацию Si и Ba методом коэффициентов элементной чувствительности;

5. установить оптимальную температуру рекристаллизации пленок дисилицида бария полученных образцов.

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Низкоразмерные структуры

Физика низкоразмерных структур - актуальнейшая и наиболее динамично развивающаяся область современной физики твердого тела. Интерес к этой области связан как с принципиально новыми фундаментальными научными проблемами и физическими явлениями, так и с перспективами создания на основе уже открытых явлений совершенно новых квантовых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто– и наноэлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения, средств связи и пр. Результатом исследований низкоразмерных систем стало открытие принципиально новых, а теперь уже широко известных явлений.[11]

Развитие этой области открыло возможности конструирования средствами зонной инженерии и инженерии волновых функций и последующего изготовления с помощью современных высоких технологий наноструктур (сверхрешетки, квантовые ямы, точки и нити, квантовые контакты, атомные кластеры и т.д.) с электронным спектром и свойствами, требуемыми для обнаружения и изучения новых физических явлений или для соответствующих приложений. Сконструированные таким образом наноструктуры являются, по существу, искусственно созданными материалами с наперед заданными свойствами.[11]

Вне всяких сомнений, элементная база, основанная на использовании разнообразных низкоразмерных структур, является наиболее перспективной для электронной техники новых поколений. Однако при переходе к системам нанометрового масштаба начинает отчетливо проявляться квантовомеханическая природа квазичастиц в твердом теле. В результате возникает принципиально новая ситуация, когда квантовые эффекты (размерное квантование, конфайнмент, туннелирование, интерференция электронных состояний и др.) будут играть ключевую роль в физических процессах в таких объектах и в функционировании приборов на их основе.[11]

Если при уменьшении объема какого–либо вещества по одной, двум или трем координатам до размеров нанометрового масштаба возникает новое качество, или это качество возникает в композиции из таких объектов, то эти образования следует отнести к наноматериалам, а технологии их получения и дальнейшую работу с ними - к нанотехнологиям. Подавляющее большинство новых физических явлений на наномасштабах проистекает из волновой природы частиц (электронов и т.д.), поведение которых подчиняется законам квантовой механики.[11]

1.2 Полупроводниковые силициды

Полупроводниковые силициды как полупроводниковые материалы интенсивно изучаются в последние 15-20 лет в форме пленок, также они привлекают к себе особое внимание, как новые материалы для фотоэлектроники на основе Si. Среди них, полупроводниковый дисилицид железа (–FeSi₂) широко изучаться как материал для кремниевой технологии интегральных схем и оптоэлектронных приборов[12]. Однако ограниченная ширина запрещенной зоны (0,87 эВ) говорит нам о том, что дисилицид железа при комнатной температуре является непригодным материалом для применения его в солнечных батареях[13]. Так же нами был проанализирован силицид кальция (Ca₂Si) известный как полупроводниковый материал с энергией прямых переходов в интервале (0.3–0.35 эВ) по данными теоретических вычислений [14–16]. Однако Ва как и Са относится к группе редкоземельных металлов. Не смотря на отличные полупроводниковые свойства второго на основе кремния, хорошую изученность в научном сообществе. Есть определенные минусы в виде того, что пленка силицида кальция формируется на предварительно сформированный слой Mg₂Si/Si (111) и является не стабильным химическим соединением при атмосферном давлении[17]. Поэтому нами было решено исследовать дисилицид бария –BaSi₂ так как он представляет наибольший интерес за счет своей мало изученности и ширины запрещенной зоны составляющую 1,3 эВ. Так же BaSi₂ имеет три кристаллические структуры: орторомбической, кубической и тригональной рисунок 1[18].





Рисунок 1– а) орторомбическая фаза BaSi₂; б) тригональная фаза BaSi₂; c) кубическая фаза BaSi₂. [18]

Как известно электрические свойства материалов зависят от структуры кристаллической решетки: орторомбические и кубические решетки BaSi₂ имеют полупроводниковые свойства, а тригональная решетка дисилицида бария представляет собой металл, который входит в сверхпроводящее состояние при температуре 6,8 К[19].Среди них, орторомбическая фаза BaSi₂ является стабильной при комнатной температуре и атмосферном давлении. Но для того чтобы использовать орторомбический дисилицд бария для применения в приборостроении необходимо сформировать высококачественную пленку на кремниевой подложке.Из литературных источников было выяснено, что BaSi₂ (100) можно формировать на подложках кремния с ориентацией (001) и (111) методом реактивной эпитаксии (РЭ; осаждение Ba на горячую подложку Si) и твер-

последующей рекристаллизацией образца). Для получения орторомбической фазы BaSi₂ предполагается, что структурное несоответствие кристаллических решеток для Si (001) составляет 1,5%, а для подложки Si (111) равно 0,4%.Поэтому было решено использовать Si (111) в качестве основания для получения орторомбического дисилицида бария.[18,20]

2. АППАРАТУРА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ РАС-ЧЕТОВ

2.1 Прибор РНІ-590

В данной работе использовался прибор PHI–590 (рисунок 2). Который включает в себя сверхвысоковакуумную (СВВ) установку с двухпролетным оже–анализатором типа «цилиндрическое зеркало». СВВ установка включает в себя камеру, систему откачки, вентили, оборудование для работы с образцом.



Рисунок 2– Прибор РНІ–590

2.2 Откачная система СВВ-камеры PHI-590

Согласно определению, откачные системы это такие системы, которые конструируются из материалов с малыми скоростями газовыделения и могут быть обезгажены до такой степени, при которой с помощью насоса средней производительности может быть получен вакуум не хуже133•10⁻⁹ Па.

Для простой откачной системы включающую вакуумную камеру и насос, соединенные трубой цилиндрической формы (рисунок 3). Во время откачки газ перетекает из камеры в насос под действием разности давлений на концах трубы. [21]

Чтобы иметь более высокую скорость откачки в вакуумных системах надо использовать более короткие и широкие трубы. Прямые трубы предпочтительнее т.к трубы согнутые на 90 градусов, примерно вдвое меньше, чем у прямой. [21]



Рисунок 3– Вакуумная камера и насос, соединенные трубой[21]

Суммарная нагрузка газа содержит две основные компоненты:

-во-первых, течи за счет газов атмосферы, приходящих из вне камеры (реальные течи) или за счет газов, захваченных в каких–либо полостях внутри вакуумной системы и постепенно освобождающихся из них (виртуальные течи). [21]

—во—вторых, дегазацию, то есть десорбцию газов с внутренних поверхностей вакуумной системой. [21]

После контакта с атмосферным воздухом поверхности внутренних стенок и элементов конструкции вакуумной камеры покрываются пленкой молекул воды, кислорода и других газов атмосферы. Когда ведется откачка системы, десорбция адсорбированных газов затрудняет достижение желаемого вакуума. Прогрев системы используется для ускорения десорбции и, следовательно, для уменьшения поверхностной концентрации газов. В результате, после последующего охлаждения вакуумной системы до комнатной температуры скорость десорбции уменьшается, и можно получить более низкие давления. [21]

Цель системы откачки – это получение и поддержания вакуума в камере. Основные элементы системы откачки – это насосы, вакуумные лампы и вентили. [21]

Переход от атмосферного давления (101325 Па) до сверхвысокого вакуума (133•10^{-9–}10⁻¹⁰ Па) означает изменение давления на ~13–14 порядков величины, что не может обеспечить ни один насос. Поэтому для этого необходимо два или более насосов. В данной работе использовались два насоса криогенный и ионный. Для предварительной откачки использовались цеолитовые криогенные насосы (рисунок 4), а для достижения уровня сверхвысокого вакуума ионный насос. [21]



Рисунок 4–Фотография двух цеолитовых насосов, закрепленных на линии предварительной откачки (а); схематическая диаграмма, показывающая внутреннее устройство цеолитового насоса (б)

Криогенные цеолитовые насосы. Их обычное применение – предварительная откачка. Сверх высоко вакуумные (СВВ) системы с ионными насосами, в которых давление редко поднимается до атмосферного. Они откачивают систему от атмосферы до ~ 133•10⁻⁴Па. Цеолитовый насос содержит гранулы цеолита в замкнутом объеме (рисунок 4).

Значительное увеличение сорбционной способности цеолита при охлаждении стенок насоса жидким азотом составляет принцип откачки.. После завершения цикла откачки цеолит восстанавливают простым прогревом, при этом абсорбированные газы выпускаются в атмосферу через выпускной клапан. [21]

Ионные насосы. Это наиболее популярные СВВ насосы. Они начинают работать при давлении порядка 133•10⁻³ Па и позволяет достигать уровня 133•10⁻¹¹ Па. Базовая конфигурация ионного насоса (рисунок 5) включает в себя две пластины (катод), сделанные из титана и расположенные близко от открытых концов коротких трубок (анода) из нержавеющей стали.



Рисунок 5-Фотография ионного насоса (а); схематическая диаграма его устройства (б) [21]

Параллельно осям трубок приложено сильное магнитное поле. Принцип откачки состоит в том, что электроны испускаются с катодных пластин и движутся по винтовым траекториям внутри анодных трубок, вызывая ионизацию молекул газа. Ионизованные молекулы ускоряются электрическим полем и распыляют титан при столкновении с катодом. Распыленный титан покрывает поверхности трубок, катода и стенок насоса. В результате химической реакции молекулы газа связываются поверхностью. Достоинства ионных насосов – это чистота, возможность откачки разных газов, стойкость к прогреву, отсутствие вибраций при работе, низкое потребление энергии, длительный срок службы и возможность определения давления (по величине тока насоса).[21]

2.2 Кварцевый датчик и измеритель толщины пленки

Один из самых распространенных способов определения толщины пленок связан с применением кварцевых резонаторов. В датчике с кристаллическим резонатором используют пьезоэлектрические свойства кварца. Резонатор представляет собой тонкую пластину кварца, к обеим поверхностям которой подведены электрические контакты. Такой резонатор включается в электронную схему генератора. Приложение переменного электрического поля приводит к возникновению колебаний кварцевой пластины по толщине.[21]

На рисунке 6 показана схема определения скорости осаждения веществаисточника.



Рисунок 6 – Схема калибровки скорости осаждения источника Ва и Si

Основными приборами, необходимыми для работы датчика, являются генератор и частотомер. Который представляет собой промышленный USB контроллер для измерения толщины и кварцевый датчик с системой охлаждения Sycon Instruments (рисунок 7).



Рисунок 7 – Измеритель толщины пленки Sycon Instruments

Обычно используют генератор сравнения, содержащий второй кристалл. Сигнал от этого генератора с фиксированной частотой и сигнал от детектора подаются на смеситель, на выходе которого появляется сигнал промежуточной частоты. Этот сигнал и сигнал от генератора с плавно регулируемой частотой подаются на второй смеситель. Далее сигнал из второго смесителя оцифровывается, данные могут выводиться через дисплей счетчика импульсов или на компьютер через интегратор и соответствующий интерфейс.

Толщина сформированной пленки находится по формуле (1).

$$h_x = \frac{\Delta f}{k_x} \quad , \tag{1}$$

где *h*_x – толщина пленки,

 Δf – изменение частоты,

 k_x – коэффициент чувствительности осаждаемого вещества.

Формула расчета скорости осаждения v_x .

$$v_x = \frac{\Delta f}{k_x \Delta t} \qquad , \tag{2}$$

где v_x – скорость осаждения,

 Δt –время,

k_x – коэффициент чувствительности осаждаемого вещества, который находится по формуле (3).

$$k_x = \frac{k_{Ag}}{p_x} , \qquad (3)$$

*р*_{*x*} –плотность осаждаемого вещества,

 k_{Ag} – коэффициент чувствительности серебра.

2.3 Электронная оже-спектроскопия

Метод оже–спектроскопии – один из наиболее распространенных методов изучения поверхности. Атом, имеющий вакансию на внутреннем уровне, может перейти в невозбужденное состояние либо с испусканием рентгеновского кванта, либо безрадиационным путем – с испусканием электрона. Термин «оже–процесс» связывается с любым возбуждением электрона, при котором возбуждающий электрон передает свою энергию вторичному электрону, так называемому оже электрону. Конечное состояние атома при оже–процессе – атом с двумя вакансиями. Если одна из вакансий в конечном состоянии находится на том же уровне (подуровень может быть другой), что и вакансия, созданная первичным электронным пучком, безрадиационный переход носит название Костера – Кронига. [22,23]

Метод оже-спектроскопии основан на изучении распределения ожеэлектронов по энергиям. Поскольку большая часть электронных уровней носит дискретный характер, метод дает информацию об энергетическом расположнии уровней, а следовательно, о химическом составе вещества. Измерение величины тока испускаемых оже–электронов позволяет в принципе производить не только качественные, но и количественные исследования, что делает метод электронной оже–спектроскопии (ЭОС) пригодным для анализа элементного состава. Низкоэнергетические оже–электроны сильно поглощаются уже в одном монослое вещества и могут испускаться только из нескольких поверхностных слоев. Таким образом, метод оже–спектроскопии является методом анализа элементного состава тонкой приповерхностной области толщиной 0,5–2,0 нм. Это свойство, а также быстрота получения информации, высокая чувствительность, возможность получения сведений обо всех элементах на поверхности при z > 2, о состоянии и количестве этих элементов делают метод электронной оже–спектроскопии весьма эффективным средством исследования. [22]

Поскольку оже–спектроскопия – двухэлектронная спектроскопия, полученные с ее помощью результаты значительно труднее интерпретировать, чем данные по одноэлектронной фотоэлектронной спектроскопии. Однако возможность исследования изменений в локальных плотностях состояний для атомов, вступающих на поверхности в химическую связь, компенсирует эти недостатки метода, который становится особенно эффективным, когда используется в совокупности с другими методами исследования поверхности: сканирующей туннельной микроскопией (СТМ), фотоэлектронной спектроскопией (ФЭС), дифракцией медленных электронов (ДМЭ), методом характеристических потерьэнергии электронами (ХПЭЭ), электронной спектроскопией и др. – [24]

На рисунке 8 показан фрагмент электронной структуры атома, в состав ко-торого входят три электронных уровня, частично или полностью занятые электронами (на рисунке 8 они обозначены как К, L1, L2,3).



Рисунок 8– Процесс ионизация атомов внешним излучением, в результате которого может: а – испущен рентгеновский фотон; б – образован оже– электрон[22]

Если атом обстреливается ускоренными электронами, энергия которых выше потенциала ионизации уровня, то существует вероятность ионизации этого уровня, в результате чего на нем образуется вакансия (обозначена светлым кружком). Такое состояние энергетически невыгодно для атома, поэтому через некоторое время вакансия заполняется за счет перехода электрона с вышележащего уровня, например, L1. При этом выделяется энергия, равная разности энергий связи электрона на уровнях К и L1. В дальнейшем процесс может идти двумя путями: либо будет испущен рентгеновский фотон, либо эта энергия безызлучательным способом будет передана другому электрону, находящемуся, например, на уровне L2,3. Если этой энергии будет достаточно, то произойдет ионизация уровня L2,3, в результате чего будет испущен электрон. Реализация второй возможности – это собственно оже-процесс, а эмитируемый электрон – оже-электрон. [22]

В данной работе использовал двухпролетный оже-анализатор типа цилиндрическое зеркало (рисунок 9).



Рисунок 9–Двухпролетный оже–анализатор типа цилиндрическое зеркало[24]

В области энергий, в которой находятся оже–электроны, существует большое количество не упруго рассеянных первичных электронов, которые образуют сплошной спектр, являющийся фоном, на котором приходится выделять оже–электроны. Ток не упруго рассеянных электронов на несколько порядков превышает ток оже–электронов, поэтому выделение полезного сигнала на уровне большого фона проблематично. Поэтому было предложено продифференцировать спектр N(E), то есть превратить его в dN/dE в результате чего фон практически исчезает, а на месте слабого оже–сигнала колоколообразной формы появляется интенсивный двух полярный пик с амплитудой A (рисунок 10), который легко может быть зарегистрирован. При этом дифференцирование осуществляется электрическими методами непосредственно в процессе записи спектра. [24]



Рисунок 10– Участок энергетического спектра вторичных электронов: а– до дифференцирования, N(E), б – после дифференцирования dN/dE (E)[24]

Ценность электронной оже-спектроскопии заключается в получение результата о химическом составе образца, не вынимая его из СВВ камеры.

2.4 Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами

Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) основана на явлении неупругого рассеяния электронов на поверхности твердых тел. Так как глубина проникновения падающих электронов определяется энергией падающего пучка, этот метод эффективен для исследования, как самой поверхности, так и приповерхностной области.

Не упруго рассеянные электроны, которые потеряли фиксированные порции энергии в ходе взаимодействия с поверхностью твердого тела, служат объектом исследования спектроскопии характеристических потерь энергии элек-

тронами (СХПЭЭ). Эти потери покрывают очень широкий диапазон энергий от 10⁻³ до 10⁴ эВ (рисунок 11).[22]



Рисунок 11–Распределения по энергиям вторичных электронов: 1 – упругий пик (электроны, не потерявшие энергию); 2 – пики характеристических потерь энергии электронами; 3 – пики, соответствующие оже– электронам; ħω_{pv} и ħω_{ps} – энергии потерь, соответствующие объемному и поверхностному плазмонам[22,24]

Изучение первой группы потерь является предметом спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней. В зависимости от того, какие глубокие уровни исследуются, для метода требуются источники возбуждения с достаточно высокой энергией первичного пучка (в несколько кэВ и выше). В результате вклад объема в этом случае очень велик.

Обычная спектроскопия ХПЭЭ имеет дело со второй группой потерь, то есть с потерями на возбуждение плазмонов и межзонных переходов. Для исследования этих потерь используют средние энергии первичного пучка (от 100эВ до нескольких кэВ). Спектры ХПЭЭ обычно содержат и объемные, и поверхностные компоненты. Когда спектроскопия проводится с малыми первичными энергиями (Ep≤ 20эВ) и с высоким разрешением по энергии, то ее называют спектроскопией ХПЭЭ высокого разрешения. Эта спектроскопия позволяет изучать поверхностные фононы и колебательные моды адсорбированных атомов и молекул.

Как правило, в обычной спектроскопии ХПЭЭ и спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней используют стандартные анализаторы энергии электронов, такие как анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» или сферические анализаторы. В случае же спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения требуется более сложное оборудование, включающее цилиндрические секторные анализаторы, которые используются и в качестве монохроматора для первичного пучка электронов, и в качестве собственно анализатора энергии для вторичных электронов.

Далее речь будет идти об обычной спектроскопии ХПЭЭ. На рисунке 12 приведена схема стандартного эксперимента по получению спектров характеристических потерь.



Рисунок 12-Схема эксперимента ХПЭЭ [22]

Электроны падающего пучка могут отражаться от поверхности как упруго (без потерь энергии), так и не упруго, теряя энергию $\Delta E = Ep - E$, где Ep энергия падающих электронов, E - энергия рассеянных электронов, $\Delta E -$ так называемая энергия потерь. Если мы построим число электронов, потерявших

энергию ΔЕ, как функцию энергии потерь, то получим спектр характеристических потерь энергии электронами. [22]

Как правило, в обычной спектроскопии ХПЭЭ и спектроскопии ХПЭЭ глубоких уровней используют стандартные анализаторы энергии электронов, такие как анализаторы типа «цилиндрическое зеркало» или сферические анализаторы. В случае же спектроскопии ХПЭЭ высокого разрешения требуется более сложное оборудование, включающее цилиндрические секторные анализаторы, которые используются и в качестве монохроматора для первичного пучка электронов, и в качестве собственно анализатора энергии для вторичных электронов.[22]

Ценность спектроскопии характеристических потерь энергии электронами заключается в получение результат о свойствах образца, не вынимая его из камеры сверх высокого вакуума.

2.5 Метод коэффициентов элементной чувствительности Ожеэлектронов

Наличие большого числа пиков, по крайней мере, часть из которых достаточно интенсивна и позволяет использовать ЭОС не только для качественного, но и количественного определения элементного состава поверхностных слоев. Интенсивность оже–пика, пропорциональна атомной концентрации данного элемента на поверхности. Рассматривая суммарный вклад, вносимый различными механизмами в образование сигнала оже–электронов, запишем в общем виде следующее выражение для тока оже–электронов данного атома *i*:

$$I_{i} = I_{p}(E_{p})X_{i}\sigma_{Ai}(E_{p})[1 + r_{i}(E_{i})]\lambda_{i}(E_{i}, X_{i})w_{i}RT, \qquad (4)$$

здесь $I_p(E_p)$ – ток первичных электронов с энергией E_p ,

 X_i – концентрация элемента *i* в анализируемой точке,

 $\sigma_A i(E_p)$ – сечение ионизации уровня A элемента i при энергии E_p ,

 $[1+r_i(E_i)]$ – фактор обратного рассеяния, характеризующий дополнительную ионизацию уровня данного атома вторичными(рассеянными назад) электронами,

 $\lambda_i(E_i, X_i)$ – длина свободного пробега электрона (глубина выхода),

w_i – вероятность соответствующего оже-перехода и неизлучательного выхода оже-электронов,

 $R - \phi$ актор шероховатости поверхности,

Т – регистрационная эффективность энергоанализатора.

Зависимость сечения ионизации электронным ударом различных атомных уровней достаточно хорошо изучена как теоретически, так и экспериментально. Характерной чертой этой зависимости является резкое возрастание сечения вблизи порога ионизации, равного энергии связи остовных уровня. После достижения максимума при энергии в 3 – 4 раза, превышающей пороговую, сечение ионизации медленно уменьшается.

Важным источником дополнительной ионизации остовных уровней и соответствующего выхода оже–электронов являются вторичные электроны, создаваемые в поверхности твердого тела первичным пучком. Использование первичных электронов с энергией 3 – 5 кэВ для возбуждения атомных уровней с энергиями связи до 1,5 кэВ приводит к тому, что многие неупруго рассеянные электроны имеют энергию, достаточную для ионизации остовных уровней, что приводит к дополнительной эмиссии оже–электронов. Для мелких уровней этот источник может быть главным источником ионизации.

Глубина выхода или средняя длина свободного пробега оже–электрона зависит от его энергии и атомной плотности образца *N*. Наиболее удовлетворительное согласие с многочисленными экспериментальными данными дается выражением:

$$\lambda_i = 538E_i^{-2}N^{-1/3} + 0.41E_i^{1/2}N^{-1/2} \quad , \tag{5}$$

где λ_i – измеряется в нанометрах, E_i – в электронвольтах.

Расчет всех параметров, приведенных в уравнении (4), довольно сложен и сопряжен с большими ошибками. Поэтому осуществляется замена возможно большого числа переменных константами и калибруют сигналы от атомов различного сорта для известных (стандартных) поверхностей. Наиболее простой и наиболее распространенный приближенный метод количественного анализа в электронной оже–спектроскопии – метод коэффициентов элементной чувствительности.

Отправной точкой метода коэффициентов элементной чувствительности является допущение, что интенсивность оже–сигнала I_i элемента *i* просто пропорциональна его концентрации на поверхности X_i . Это соответствует замене всех сомножителей в уравнении (4), кроме X_i , константой S_i :

$$I_i = S_i X_i, (6)$$

где *X_i* – концентрация элемента *i* в анализируемой точке.

Коэффициент *S_i* определяет чувствительность метода к данному элементу, и поэтому называют *коэффициентом элементной чувствительности*. Коэффициенты элементной чувствительности можно определить из атласов эталонных спектров чистых элементов. Все спектры в таком атласе сняты в идентичных условиях и перед записью каждого спектра производилась калибровка по сигналу серебра с энергией 351 эВ. Для каждого спектра указана чувствительность спектрометра. В этом случае коэффициент элементной чувствительности определяется по формуле

$$S_i = \frac{I_i^A}{k_i I_{Ag}^A},\tag{7}$$

здесь I_i^A – амплитуда оже-пика элемента *i* в атласе, I_{Ag}^A – амплитуда оже-пика Ag (351 эB) в этом же атласе, k_i – чувствительность спектрометра, указанная в атласе (для серебра k_{Ag} =1).

Поскольку $\sum_{i=1}^{n} X_i$, где n – число элементов в исследуемой системе, то из (7) получим:

$$X_{i} = \frac{\frac{I_{i}}{S_{i}}}{\sum_{j=1}^{n} \frac{I_{j}}{S_{j}}} = \left(\frac{I_{1}}{S_{i}} \frac{S_{i}}{S_{1}} + \frac{I_{2}}{S_{i}} \frac{S_{i}}{S_{2}} + \frac{I_{3}}{S_{i}} \frac{S_{i}}{S_{3}} + \dots \frac{I_{n}}{I_{i}} \frac{S_{i}}{S_{n}}\right)^{-1},$$
(8)

ИЛИ

$$X_{i} = \frac{I_{i}}{S_{i} \sum_{j=1}^{N} \frac{I_{j}}{S_{j}}},$$
(9)

Формула (8) и (9) является рабочей формулой для вычисления относительной концентраций элементов на поверхности.

Не смотря на погрешность метода коэффициентов элементной чувствительности равной 15%. Данный метод может проводиться в режиме in situ, то есть можно не вынимая образец из камеры сверх высокого вакуума предположить о формировании той или иной аллотропной формы полупроводникового силицида.

3. ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

3.1 Формирование тонких пленок методом твердофазной эпитаксии

При формировании тонких пленок базовое давление CBB камеры составляло133•10⁻⁹Па. Осаждение на образцы велось из термического источника, выполненного в виде танталовой трубочки с загруженным в нее барием. Образцы вырезались из промышленной шайбы Si (111) FZN 100 п–проводимости с удельным сопротивлением 50–85 Ом•см и подвергались стандартным процедурам очистки (рисунок 13): прогревался непосредственно в камере при температуре 600 °C постоянным током в течение 5 часов, а затем дегазировал при температуре 1250 °C в течение нескольких секунд [23]. Чистота кремневой поверхности проверялась методом ЭОС. Калибровка скорости осаждения веществ проводилась по кварцевому датчику с использованием промышленного измерителя толщины пленки Sycon Instruments .



Рисунок 13-Схема подготовки образца (Si) и источника (Ba)

В таблице 1 представлены этапы формирования образцов.

Этап\Образец	1	2	3
I этап осаждение Ва, толщина слоя (h)	15 нм	15 нм	15 нм
II этап осаждение Si, толщина слоя (h)	10 нм	10 нм	10 нм
III этап отжиг образца: время (t) и температура (T)	15 мин 800 °С	15 мин 850 °C	15 мин 900 °C

Таблица 1- Описание условий формирования образцов

В результате выполнения всех этапов по осаждению бария на кремний методом твердофазной эпитаксии были сформированы три пленки толщиной h=25 нм каждая, при температурах рекристаллизации 800 °C, 850 °C и 900 °C, соответствующие образцам: №1, №2 и №3.

3.2 Получение и обработка Оже-спектров

Перед анализом спектров была выполнена их обработка методом численного анализа экспериментальных данных: вычитание фона, сглаживание и дифференцирование.

Сглаживание и вычитание фона спектров оже-электронов, полученных в ходе формирования образцов, проводились при первичной их обработке с по-

мощью программы OriginPro 9. Так, как это показано на рисунке 14 для кремниевой подложки.



Рисунок 14– Обработка Оже–спектра полученного от подложки Si в программе OriginPro9, где: а) исходный график с выполненной апроксимацией фона; б) спектр после вычитания фона

3.3 Анализ образцов методом ЭОС

На втором этапе, следующим за обработкой спектров оже-электронов ме-

тодом численного анализа, был проведен их детальный анализ.

Так, на рисунке 15 показаны спектры оже–электронов полученные на всех этапах формирования образца \mathbb{N} ($T = 800 \,^{\circ}$ C), в сравнении со спектром от чистого кремния (нижний график). На всех графиках виден пик в районе 89 эВ, соответствующий по данным оже–атласа пику Si. На графике чистого кремния других интенсивных пиков не наблюдается, что говорит о хорошей предварительной очистке подложки Si (111).

На всех спектрах отражающих процесс формирования пленки дисилицида бария виден сдвоенный пик в районе 590 эВ, соответствующий по данным оже–атласа пику Ва.

Второй и третий графики спектров оже–электронов использовались для контроля за процессом осаждения Ва и Si на подложку.

dN/dE



Анализ верхнего спектра для окончательно сформированной пленки с рекристаллизацией при T = $800 \,^{\circ}$ C (в течении 15 минут) показывает незначительное смещение пиков Si и Ba по шкале энергий (577эB и 589эB), что свидетельствует о процесс силицидообразования[1,2].

Рисунок 16 содержит спектры оже–электронов полученные на всех этапах формирования образца №2 (T = 850 °C), а также спектр чистого кремния (этап 1). Анализ этих спектров позволяет сделать выводы, что и для предыдущего образца.



Рисунок 16– Оже–спектры образца №2

Оже–спектры образца №3 (T = 900 °C) представлены на рисунке 17. Для четвертого этапа характерна низкая интенсивность пиков Ва по сравнению с

предыдущими образцами. Нами было выдвинуто предположение, что это связанно с десорбцией атомов бария на подложке Si(111) в связи с высокой температурой T = 900 °C. На это указывает и ряд литературных данных [1,2,9].



Рисунок 17- Оже-спектры образца №3

Обобщая проведенный анализ можно заключить, что он позволил с одной стороны осуществить контроль за подготовкой подложки (ее чистотой) к экспериментам по формированию BaSi₂, а с другой – установить сам факт силицидообразования в системе Ba/Si.

3.4 Анализ образцов методом спектроскопии ХПЭЭ

На рисунке 18 показаны спектры ХПЭЭ полученные от пленки образца №1.



Рисунок 18 – Спектры ХПЭЭ образца №1

Анализ этих спектров показывает, что на первом этапе наблюдается объемный и поверхностный плазмоны, которые соответствуют спектру чистого Si (подложки). Из спектра снятого на втором этапе заметно увеличение интенсивности поверхностного плазмона (пик соответствующий энергии 11 эВ), что говорит о начале формирования пленки силицида бария. На спектре полученном после третьего этапа (осаждение слоя Si толщиной в 10 нм поверх Ba) виден пик в районе 6 эВ, соответствующий по литературным данным силицидам обладающим полупроводниковыми свойствами[10].

Предполагаем, что процесс формирования такого силицида на ранней стадии связан с косвенным прогревом подложки Si(111) из-за близко расположения термоисточника кремния. На четвертом этапе для улучшения кристаллических свойств пленки осуществлялся ее прогрев в течении 15 минут при T=800 С°. Из спектра XПЭЭ для этого этапа можно также заключить , что была сфор-

мирована пленка силицида бария с полупроводниковыми свойствами (пик 6,1 эВ)[2,3].

Поскольку в системе Si/Ba, с точки зрения более энергетически выгодного состояния, формируется один полупроводниковый силицид – BaSi₂, то предполагаем, что был получено именно это соединение. [10]

На рисунке 19 показаны спектры ХПЭЭ полученные от пленки образца № 2.



Рисунок 19 – Спектры ХПЭЭ образца №2

У образца № 2 (рисунок 19) на 1этапе (после очистки подложки Si), так же наблюдается объемный и поверхностный плазмоны, которые соответствуют спектру чистого Si, что говорит нам о качественной предварительной очистке образца. Из спектра снятого на этапе осаждения Ва виден высокой интенсивности пик соответствующий энергии 8,3 эВ, что говорит о формировании металлической пленки бария на подложке кремния. На спектрах ХПЭЭ полученных после третьего этапа (осаждения слоя Si толщиной в 10 нм) виден пик в районе 6 эВ, соответствующий по литературным данным силицидам обладающим полупроводниковыми свойствами[2].На этапе рекристаллизации заметно увеличение интенсивности пика в районе 6 эВ, а также уширение пика поверхностного плазмона до 13 эВ, в тоже время пик объемного плазмона находится в районе 23 эВ. Все это свидетельствует о формировании полупроводникового дисилицида бария.

На рисунке 20 показаны спектры ХПЭЭ полученные от пленки образца №3.



Рисунок 20 – Спектры ХПЭЭ образца №3

Спектры ХПЭЭ 2 этапа для образца №3 (рисунок 20) так же позволяют предположить наличие процесса силицидообразования (пик около 6 эВ) уже на этапе осаждения Si (h=10 нм). На этапе рекристаллизации образца виден пик при энергии 6 эВ и пик поверхностного плазмона в районе 13 эВ, что свидетельствует о формировании полупроводникового дисилицида бария. Малая интенсивность пиков свидетельствует о большой десорбции атомов Ва и Si, которая связана с увеличением температуры до T= 900 °C на этапе рекристаллизации образца.

Анализ полученных образцов методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов показал, что сформированные пленки содержат полупроводниковый дисилицид бария, а температура рекристаллизации 850 °С является более оптимальной для его формирования, по сравнению с температурами 800 °С и 900 °С.

3.5 Расчет концентрации методом коэффициентов элементной чувствительности Оже-электронов

Для определения концентрации атомов бария и кремния проведен расчет коэффициентов их элементной чувствительности по интенсивности пиков оже–спектров, взятых из атласа оже-спектров (рисунок 21 и 22). В качестве эталона использовался спектр Ag.



Рисунок 21- Спектр оже-электронов кремния Si из атласа оже-спектров.

Barium, Ba 🛲 56



Рисунок 22 – Спектры оже–электронов из атласа оже–спектров: а)Ва, б)Ад .

В таблице 2 представлены коэффициенты элементной чувствительности, взятые из справочника.

Таблица 2	– Коэффициенты	элементной	чувствительности	S _i и	энергии	оже-
пиков <i>Е</i> _i эл	ементов (Е _р = 3 кэ	В) взятые из	справочника			

<u>No</u> No	Элемент	Е _і , эВ	S_i	<u>№N0</u>	Элемент	<i>Е</i> _i , эВ	${S}_i$
1	С	272	0.18	8	S	152	0.80
2	Ν	379	0.11	9	Ba	584	0.12
3	0	503	0.51	10	In	404	0.96
4	Si	92	0.35	11	Sb	454	0.60
5	Р	120	0.24	12	Fe	703	0.23
6	Cl	181	1.15	13	Be	104	0.13
7	Ca	291	0.48	14	Ag	351	1.00

Расчет коэффициентов элементной чувствительности (*Si*)был проведен по формуле (4).Энергии оже–пиков Еi элементов были получены изграфиков атласа оже–спекторов. Результаты расчета представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Расчет коэффициентов элементной чувствительности *S_i* по спектрам оже–электронов бария и кремния из атласа оже–спектров

Элемент	Е _і , эВ	<i>S_i</i> – расчетный (в скобках <i>S_i</i> из таблицы 2)
Ba	593	0.11 (0.12)
Si	92	0.45 (0.35)

Рассчитаем относительную концентрацию элементов Si и Ba по интенсивности пиков из спектра оже–электронов образца №1, используя формулу (5), данные из таблицы 3 и результаты измерений интенсивностей пиков по рисунку 23.



Рисунок 23– Оже спектры, полученные в ходе проведения эксперимента (образец №1 hваsi2 = 25 нм): этап 1Si – спектр дисилицида бария BaSi2, этап 4 рекрестализация – спектр чистого кремния Si.

$$X_{Ba} = (I_{Ba}/S_{Ba}) / (I_{Si}/S_{Si}) = (6 / 0.12) / (28 / 0.35) = 50 / 80 = 0.63$$
$$X_{Si} = (I_{Si}/S_{Si}) / (I_{Ba}/S_{Ba}) = (28 / 0.35) / (6 / 0.12) = 80 / 50 = 1.6$$

Найдем отношение концентраций элементов:

$$X_{Si} / X_{Ba} = 1.6 / 0.63 = 2,4$$

Произведем, по представленной выше методике, расчеты относительных концентраций элементов для образцов №2 (рисунок 24) и №3(рисунок 25).

Образец №2.





Рисунок 24– Оже спектры, полученные в ходе проведения эксперимента (образец №2 hваsi2 = 25 нм): этап 1Si – спектр дисилицида бария BaSi2, этап 4 рекрестализация – спектр чистого кремния Si.

$$X_{Ba} = (I_{Ba}/S_{Ba}) / (I_{Si}/S_{Si}) = (6 / 0.12) / (23 / 0.35) = 50 / 65,7 = 0.76$$
$$X_{Si} = (I_{Si}/S_{Si}) / (I_{Ba}/S_{Ba}) = (23 / 0.35) / (6 / 0.12) = 65,7 / 50 = 1.31$$

Найдем отношение концентраций элементов:

$$X_{Si} / X_{Ba} = 1.31 / 0.76 = 1.72$$

Образец №3.



Рисунок 25– Оже спектры, полученные в ходе проведения эксперимента (образец №3 hваsi2 = 25 нм): этап 1Si – спектр дисилицида бария BaSi2, этап 4 рекристаллизация – спектр чистого кремния.

$$X_{Ba} = (I_{Ba}/S_{Ba}) / (I_{Si}/S_{Si}) = (1.9 / 0.12) / (24.4 / 0.35) = 15.8 / 69,7 = 0.22$$
$$X_{Si} = (I_{Si}/S_{Si}) / (I_{Ba}/S_{Ba}) = (24.4 / 0.35) / (1.9 / 0.12) = 69,7 / 15.8 = 4.4$$

Найдем отношение концентраций элементов:

$$X_{Si} / X_{Ba} = 4.4 / 0.22 = 20$$

Соотношение концентраций атомов Si к атомам Ba в образцах №1 (2.4/1) и №2 (1.72/1) по методу коэффициентов элементной чувствительности указывает на наличие в них дисилицида бария (BaSi₂). Соотношение концентраций атомов Si к атомам Ba в образце №3 (20/1) свидетельствует о том, что была сформирована другая аллотропная форма полупроводникового силицида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенной работы методом твердофазной эпитаксии были сформированы пленки дисилицида бария толщиной h=25 нм каждая при температурах рекристаллизации T= 850 °C, 800 °C и 900 °C. Контроль за проведением эксперимента осуществлялся методом ЭОС. Исследование и анализ полученных пленок проведены методами ЭОС и ХПЭЭ. Для каждого образца по спектрам оже–электронов методом коэффициентов элементной чувствительности рассчитана концентрация атомов бария и кремния.

Выводы:

1.Установлено методом ЭОС, что в сформированных пленках осуществлен процесс силицидообразования в системе Ba/Si.

2. Показано методом коэффициентов элементной чувствительности (из анализа Оже–спектров сформированных пленок), что соотношение концентраций атомов Si к атомам Ba в образцах №1 (2.4/1) и №2 (1.72/1) указывает на наличие в них дисилицида бария (BaSi₂). Соотношение концентраций атомов Si к атомам Ba в образце №3 (20/1) свидетельствует о том, что была сформирована другая аллотропная форма.

3. Установлено методом спектроскопии ХПЭЭ, что оптимальной температура рекристаллизации пленок дисилицида бария является 850 °С (образец №2) по сравнению с температурами 800 °С и 900 °С (образцы №2 и №3 соответственно).

Данная работа прошла апробацию в рамках конференций: XVI региональной научной конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее», XVII региональной научной конференции «Молодежь XXI века: шаг в будущее», XXV научной конференции Амурского государственного университета «День науки»- 2016.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1 Migas, D. B. Isostructural BaSi₂, BaGe₂ and SrGe₂:electronic and optical properties / D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, // Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – 2007. – P. 1–8.

2 Ajmal Khan, M. Al– and Cu–doped $BaSi_2$ films on Si(111) substrate by molecular beam epitaxy and evaluation of depth profiles of Al and Cu atoms / M. Ajmal Khan, M. Takeishi, Y. Matsumoto, T. Saito, and T. Suemasu// Institute of Applied Physics. – 2011. – P. 11–14.

3 Olindo, I. Thin–film silicon–based quadruple junction solar cells approaching 20 % conversion efficiency / I. Olindo, A. Hendrikus, M. Smets, M. Zeman // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2014. – P. 76–84.

4 Okadaa, A. Formation of poly–Si layers on AZO/SiO₂ substrates and anti– reflection coating with AZO films for BaSi₂ solar cells / A. Okadaa [etc.]. // Physics Procedia. 2011. – N_{2} 11. – P. 31–34.

5 Morita, K. Optical and electrical properties of semiconducting $BaSi_2$ thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy / K. Morita, Y. Inomata, T. Suemasu // Institute of Applied Physics. – 2005. – P. 363–366.

6. Matsumoto, Y. Properties of Semiconducting BaSi₂ Epitaxial Films Grown on Si(111) Substrates by Molecular Beam Epitaxy / Y. Matsumoto, D. Tsukada, R. Sasaki, M. Takeishi // Applied Physics Express. – 2009 – P. 021101–1 – 021101–3.

7. Nakamura, T. Investigation of the energy band structure of orthorhombic BaSi₂by optical and electrical measurements and theoretical calculations / T. Nakamura, T. Suemasu, K. Takakura, F. Hasegawa, A. Wakahara, M. Imai // Applied physics letters. – 2002. – P. 1032–1034.

8. Ajmal Khan, M. In–situ heavily p–type doping of over 10²⁰cm⁻³ in semiconducting BSi₂ thinfilms for solar cells applications / M. Ajmal Khan, K. O. Hara, W. Du, M. Baba, K. Nakamura, M. Suzuno, K. Toko, N. Usami, T. Suemasu // Applied physics letters. – 2013. – P. 112107–1. 9. Takabe, R. Fabrication and characterization of $BaSi_2$ epitaxial films over 1 μ m in thickness on Si(111) / R. Takabe, K. Nakamura, M. Baba, W. Du, M. Ajmal Khan, K. Toko, M. Sasase, K. O. Hara, N. Usami, T. Suemasu. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2014. – P. 04ER04–1– 04er04–4.

10 Фомин, Д. В. Формирование тонких пленок Ва на Si (111) и исследование / Д. В. Фомин, В. Л. Дубов, Д. А. Безбабный // АмГУ. – 2014. – С. 39–42

11 Альтман Ю. Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений / Ю. Альтман // Техносфера – 2006. – С. 300.

12 Галкин, Н. Г. Электронная структура и моделирование диэлектрической функции эпитаксиальных пленок *β* – *FeSi*₂ на *Si* (111) / Н. Г Галкин, А. М. Маслов, А. О. Таланов // Институт автоматики и процессоров управления Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2001. – С. 6

13 Imai, Y. Epitaxial Growth of Semiconducting BaSi₂ Thin Films on Si(111) Substrates by Reactive Deposition Epitaxy / Y. Inomata, T. Nakamura, T. Suemasu, F, hasegawa // Institute of Applied Physics – 2004. – P. 4155–4156

14 Imai, Y. Energetics of alkaline–earth metal silicides calculated using a first– principle pseudopotential method / Y. Imai, A. Watanabe // National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. -2001. - 9 p.

15 Arnaud, B. Local-field and excitonic effects in the calculated optical properties of semiconductors from first-principles / B. Arnaud, M. Alouani // Institut de Physique et Chimie des Materiaux. – 2001. – 14 p.

16 Migas, D. B. Comparative study of structural, electronic and optical properties of Ca2Si, Ca2Ge, Ca2Sn, and Ca2Pb / D. B. Migas, L. Miglio, V. L. Shaposhnikov, V. E. Borisenko, // Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics. – 2003. – P. 67.

17 Dozsa, L. Formation and characterization of semiconductor Ca2Si layers prepared on p–type silicon covered by amorphous silicon cap / L. Dózsa, G. Molnár, Z. Zolnai1, L. Dobos, B. Pécz, S. A. Dotsenko, N.G. Galkin D.A. Bezbabny, D.V. Fomin // Springer Science+Business Media New York. – 2012. – 11 p. 18 Evers, J. Transformation of Three–Connected Silicon in $BaSi_2$ / J. Evers. – Journal of solid state chemistry // – 1979 – P. 77–86.

19 Imai, M. Phase transitions of BaSi₂ at high pressures and high temperatures / M. Imai and, T. Hirano, T. Kikegawa, O. Shimomura // 1998 – P. 58

20 McKee, R. A. BaSi, and thin film alkaline earth silicides on silicon / R. A. McKee, F. J. Walker, J. R. Conner, R. Raj // Applied Physics Letters – 1993. – P. 63.

21 Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура [и др.]. – М. : Наука, 2005. – 150 с.

22. Фомин, Д.В. Экспериментальные методы физики твердого тела : учебное пособие / Д.В. Фомин. – М. ; Берлин : Директ–Медиа, 2014. – 186 с. : ил., схем., табл. – Библиогр. в кн. – ISBN 978–5–4475–2829–4 ; То же [Элек-тронный ресурс]. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=259074 (26.05.2016).

23. Фомин, Д.В. Учебно-методическое пособие по выполнению расчетно-графической работы по теме: электронная оже-спектроскопия / Д.В. Фомин, В.Л. Дубов. – М. ; Берлин : Директ-Медиа, 2015. – 40 с. : ил., схем., табл. – Библиогр. в кн. – ISBN 978-5-4475-4674-8 ; То же [Электронный ресурс]. – URL: http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=278996 (26.05.2016).

24 Вудраф, Д. П. Современные методы исследования поверхности / Д. П. Вудраф, Т. А. Делчар. – пер. с англ. – М. : Мир, 1989. – С. 164–166.