



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9:537.322

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>**Состав и термоэлектрические свойства структур на основе силицида железа, выращенных методом импульсного лазерного осаждения****Д. Е. Николичев[✉], Р. Н. Крюков, А. В. Нежданов, А. В. Здоровейщев, Ю. М. Кузнецов, В. П. Лесников, Д. А. Здоровейщев, М. В. Дорохин, П. Б. Демина, А. А. Скрылев***ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород 603950, Российская Федерация***Аннотация**

Соединения кремния обладают широким спектром электрофизических свойств. В частности, крайне привлекательной выглядит возможность создания термоэлектрических преобразователей на их основе. Применение большинства силицидов в качестве термоэлектриков на сегодняшний день ограничено низким КПД. Разработка подходов, заключающихся в создании низкоразмерных структур с использованием неравновесных методов формирования, является одним из приоритетных направлений совершенствования свойств термоэлектрических генераторов. Определение влияния условий технологического процесса на структуру, физико-химические состояния и термоэлектрические свойства металл-силицидных структур является ключевой задачей, решение которой позволит создать на их основе высокоэффективные термоэлектрические генераторы.

В работе исследовались тонкопленочные структуры с толщиной слоя ~ 50 нм, сформированные при различной температуре роста методом импульсного лазерного осаждения на двух типах подложек: из сапфира и арсенида галлия, покрытого нанослоем Al_2O_3 . На сформированных образцах выполнены химический анализ и исследование фазового состава. Химический анализ проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с профилированием химического состава по глубине. Фазовый состав изучался методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Дополнительно проводился элементный анализ пленок методом рентгеноспектрального микроанализа на основе растрового электронного микроскопа. Для определения термоэлектрических свойств получаемых тонкопленочных структур регистрировались температурные зависимости коэффициента Зеебека и коэффициента электропроводности.

Проведен анализ зависимости термоэлектрических характеристик плёнок силицида железа от фазового состава. В частности, измерения термоэлектрических свойств тонкопленочных структур $FeSi_x$ показали проявление сильного термоэлектрического эффекта в слоях с максимальным количеством химических связей между железом и кремнием. С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены параметры ростового процесса, при которых достигается наиболее эффективное образование химических связей железо-кремний. На спектрах комбинационного рассеяния света обнаружены сдвиги линий от бета-фазы дисилицида железа, и были предложены причины их появления.

Ключевые слова: силицид железа, термоэлектрик, импульсное лазерное осаждение, состав, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света

Источник финансирования: Работа была выполнена в рамках реализации проекта Н-487-99 по программе стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

Для цитирования: Николичев Д. Е., Крюков Р. Н., Нежданов А. В., Здоровейщев А. В., Кузнецов Ю. М., Лесников В. П., Здоровейщев Д. А., Дорохин М. В., Демина П. Б., Скрылев А. А. Состав и термоэлектрические свойства структур на основе силицида железа, выращенных методом импульсного лазерного осаждения. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(3): 383–391. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>

✉ Николичев Дмитрий Евгеньевич, e-mail: nicolitchev@phys.unn.ru

© Николичев Д. Е., Крюков Р. Н., Нежданов А. В., Здоровейщев А. В., Кузнецов Ю. М., Лесников В. П., Здоровейщев Д. А., Дорохин М. В., Демина П. Б., Скрылев А. А., 2023



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

For citation: Nikolichev D. E., Kriukov R. N., Nezhdanov A. V., Zdoroveyshchev A. V., Kuznetsov Yu. M., Lesnikov V. P., Zdoroveyshchev D. A., Dorokhin M. V., Demina P. B., Skrylev A. A. Composition and thermoelectric properties of structures based on iron silicide grown by pulse laser deposition. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(3): 383–391. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11262>

1. Введение

Высокий потенциал практического применения термоэлектрических материалов вызывает значительный интерес научных групп. Материалы на основе теллуридов и селенидов свинца и висмута на сегодняшний день являются одними из рекордсменов по эффективности термоэлектрического преобразования [1–2]. Вместе с тем идет активный поиск и разработка термоэлектрогенераторов на основе силицидов переходных *d*-металлов (Mn, Fe, Co и др.) [3]. Интерес к термоэлектрикам на основе силицидов вызван, в первую очередь, наличием отлаженных техпроцессов создания кремниевых систем. Многообразие фаз в силицидах металлов позволяет варьировать их электронные и фотонные свойства в широком диапазоне [4–6]. В той же степени это относится и термоэлектрическим свойствам.

Безразмерное значение термоэлектрической добротности $ZT = (\alpha^2 \sigma T) / \chi$ определяет эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую при средней абсолютной температуре T . Ввиду высокой сложности экспериментального определения теплопроводности в пленках часто пользуются другой характеристикой, определяющей эффективность термоэлектродгенератора, – фактором мощности $W = \alpha^2 \sigma$ [мкВт/К²·м]. Основной проблемой повышения эффективности термоэлектрических параметров материала является то, что термоэлектрическая добротность ZT пропорциональна электропроводности σ и обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности χ материала. При этом коэффициенты σ и χ материала не могут изменяться независимо. Повышение электропроводности одновременно уменьшает коэффициент термоЭДС α и приводит к повышению коэффициента теплопроводности материала.

Для уменьшения коэффициента теплопроводности обычно применяется подавление фононного вклада, используя инженерию дефектов: 1) введение высокой концентрации примеси замещения с созданием большого количества дефектов за счет внедренных атомов [7]; 2) формирование нанокристаллической структуры с понижением теплопроводности за счет присутствия высокой концентрации границ зерен, на которых эффективно рассеиваются фононные колебания [8]; 3) формирование тонких

пленок или многослойных структур. В последних двух случаях толщина кристаллита или пленки становится дополнительной степенью свободы при управлении значением ZT .

В настоящей работе рассматриваются тонкие пленки силицидов железа с разным содержанием Fe, выращенные при различной температуре. В качестве метода формирования пленок использовался метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) в вакууме, зарекомендовавший себя как доступный, универсальный и производительный метод создания тонкопленочных материалов [9]. Изучение силицидов железа представляется перспективным в силу существенного различия свойств их фаз. Интерес к соединению β -FeSi₂, помимо ее прямозонности и малой ширины запрещенной зоны [10], возникает при использовании этого материала в качестве термоэлектрического преобразователя энергии для диапазона температур вблизи и ниже комнатной [11]. На данный момент максимальное ZT для материалов на основе силицидов железа составляет 0.4 и 0.2 для полупроводника *n*- и *p*-типа соответственно [12]. Известно также, что наличие нанокластеров этой фазы, сформированных в эпитаксиальных слоях, приводит к снижению коэффициента теплопроводности [13]. Комплекс фаз силицидов железа (Fe₃Si, FeSi, FeSi₂) в перспективе может обладать лучшими термоэлектрическими свойствами, нежели данные фазы по отдельности, позволяя управлять электрофизическими свойствами формируемых структур. То есть тонкопленочные системы, в которых сбалансировано содержание силицидов железа, потенциально могут выступать в качестве эффективного термоэлектрического преобразователя. Таким образом, актуальной задачей является определение состава тонкопленочных систем на основе FeSi_{*x*} во взаимосвязи с их термоэлектрическими свойствами.

2. Экспериментальная часть

Структуры формировались методом импульсного лазерного осаждения в вакуумной камере с давлением остаточных газов $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ Торр. Распыление составной мишени из секторов Si и Fe производилось импульсным YAG:Nd-лазером LQ-529A, работающим на второй гармонике с $\lambda = 0.532$ мкм. Мощность лазерного излуче-

ния составляла ~ 200 мДж, а длительность импульса – 10 нс с частотой 10 Гц. Размер секторов кремния и железа определял общее содержание каждого из элементов в получаемой пленке. На первых этапах создавались пленки с высоким содержанием Fe, когда углы железного сектора составляли $\angle \text{Fe} = 240^\circ$ и $\angle \text{Fe} = 120^\circ$. Затем угол был уменьшен до $\angle \text{Fe} = 90^\circ$. Распыление производилось при температурах подложки 200, 400, 500 и 550 °C в течение 40 минут. Скорость осаждения материала составляла 1–2 нм/мин, средняя толщина пленок составляла ~ 60 нм. Осаждение производилось на два типа подложек: сапфировую (R-срез) и подложку из GaAs (100) с 20-нанометровым слоем Al_2O_3 , нанесенным методом электронного испарения в вакууме. Выбор подложек обусловлен двумя факторами. Во-первых, сапфировая подложка не допускает диффузии материала, в первую очередь, *d*-металла [14]. Покрытие подложки из арсенида галлия слоем Al_2O_3 также эффективно останавливает этот процесс [15]. Во-вторых, информация о фазах, входящих в состав, регистрировалась методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), но использование доступной кремниевой подложки осложняет использование КРС из-за наличия высокоинтенсивного сигнала кремния от подложки. В итоге пленки на сапфировой подложке были реперными, а на подложке арсенида галлия со слоем Al_2O_3 использовались для оценки возможности формирования слоев на полупроводнике.

Химический анализ структур FeSi_x /сапфир и $\text{FeSi}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ проводился методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектрометр входит в сверхвысоковакуумный измерительный комплекс Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия). Для возбуждения эмиссии фотоэлектронов использовалось $\text{Mg } K_\alpha$ -излучение, и записывались фотоэлектронные линии Fe 2*p*, Si 2*s*, Si 2*p*, O 1*s*, C 1*s*. Диаметр области анализа составлял 3 мм. Профилирование состава по глубине проводилось распылением слоев ионами Ar^+ с энергией 1 кэВ с углом относительно поверхности образца 45° . Численные значения концентраций рассчитывались в соответствии с ранее разработанной методикой [16]. Регистрация химического сдвига по значению энергии связи железа с кремнием является серьезным препятствием в методе РФЭС, поэтому определение наличия соединений силицидов железа производилось с использованием подходов, приведенных в [17–18]. Для

определения наличия фазы, относящейся к силицидам железа, использовались пики потерь энергии фотоэлектронов на плазмонных колебаниях, которые проявляются для силицидов слева от основного дублета Fe 2*p* на энергии ~ 730 эВ и отсутствуют на фотоэлектронном спектре металлического железа. Соотношение интенсивностей линий плазмонных потерь и основного дублета Fe 2*p* составляет примерно 1:2. Эта особенность позволила провести оценку концентрации железа, находящегося в химической связи с кремнием.

Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) записывались на комплексе Рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra (NT-MDT, г. Зеленоград) с применением лазеров с длиной волны 473 нм. Излучение фокусировалось 100× объективом с числовой апертурой $\text{NA} = 0.9$. Мощность несфокусированного лазерного излучения, измеряемая с помощью кремниевого фотодетектора 11PD100-Si (Standa Ltd, Литва), варьировалась в диапазоне от 1 мВ до 1 мкВ. Регистрация спектров комбинационного рассеяния света проводилась в схеме на отражение при комнатной температуре. Спектроскопия КРС осуществлялась в диапазоне 50–900 cm^{-1} с разрешением 0.7 cm^{-1} .

Получение электронно-микроскопических изображений, элементный анализ и картирование элементов проводилось на РЭМ JSM IT-300LV (JEOL, Япония) с приставкой для рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии X-MaxN 20 (Oxford Instruments, Великобритания). Измерения проводились в условиях высокого вакуума с энергией электронного зонда 20 кэВ. Дополнительно к РЭМ топография поверхности пленок FeSi_x изучалась с помощью атомно-силового микроскопа SolverPro (НТ-МДТ, г. Зеленоград) в полуконтактном режиме.

Температурные зависимости коэффициента Зеебека α и удельной проводимости σ измерялись в криостате замкнутого цикла Janis CCS-300S/202 с диапазоном температур 10–400 К. Образец одной гранью прижимался к резистору-нагревателю, другой – к массивному теплоотводу, соединенному с охлаждаемым стержнем криостата. Для разогрева резистора использовался источник-измеритель тока Keithley 6221 с точностью измерения/поддержания тока ~ 2 нА. Стабилизация температурного градиента проводилась температурным контроллером LakeShore 335 с обратной связью. Градиент по температуре составлял 10 К с точностью 0.1 К. Измерение сигнала термоЭДС проводилось с помощью измерителя Keithley 2000 [19].

3. Результаты и обсуждение

Поведение профилей распределения химических элементов по глубине (рис. 1) демонстрирует, что при больших концентрациях Fe происходит пространственное разделение Si и Fe. Так на рис. 1а видно, что вблизи гетерограницы соотношение количества Fe/Si больше единицы, а на поверхности – наоборот. Это обстоятельство можно объяснить неоднородностью потока атомов по времени в процессе лазерного осаждения. При уменьшении доли металла эта неоднородность уменьшается (рис. 1б). Вместе с тем большое количество атомов Fe в слое способствует проникновению атомов кислорода в систему (рис. 1а). При меньшей концентрации Fe наличие кислорода не детектируется. Этот указывает на концентрационную зависимость эффективности диффузии атомов кислорода вглубь образца. Также по поведению профилей Al, O, Si и Fe на гетерогранице слой/подложка можно сделать вывод о том, что слой Al_2O_3 эффективно выполняет функцию диффузионного барьера. В дальнейшем было определено, что распределение фаз одинаково для обеих подложек.

Вместе с этим наличие оксида Fe на гетерогранице плёнка/ Al_2O_3 (рис. 1а) указывает на избыточность атомов O со стороны пленки вблизи Al_2O_3 . Состав самой плёнки $SiFe_x$ преимущественно состоит из силицидов железа, что определяется по профилям распределения химической связи Fe-Si. При этом регистрируется также наличие железа Fe^0 , отвечающему химической связи Fe-Fe, объёмная доля которого зави-

сит от концентрации. Так при концентрации Fe на уровне 55 ат. % на формирование Fe-Si тратится только около 30 ат. %, что составляет около 54 % от общего количества атомов металла. В свою очередь, понижение концентрации Fe до 40 ат. % приводит к тому, что уже около 90 % атомов железа формируют химическую связь с атомами Si.

Неравновесность процесса импульсного лазерного осаждения приводит к флуктуации профилей распределения химических связей Fe-Fe и Fe-Si. Кроме того, примененная технология формирования пленок характеризуется наличием дефектов на поверхности [20]. Каплевидные образования образуются вследствие наличия в потоке крупных частиц вещества, вылетающих из мишени. Методом рентгеноспектрального анализа, выполненного на базе РЭМ (рис. 2а), определено, что капли на поверхности состоят как из железа, так и из кремния (рис. 2б, в). Средний размер объектов, состоящих из Si, значительно превышает диаметр объектов, состоящих из атомов Fe (рис. 2б, в), что вызвано различными термодинамическими условиями лазерного испарения комбинированной Si/Fe мишени.

Дальнейшие исследования были направлены на изучение фазового состава тонкопленочных структур силицидов железа, созданных методом ИЛО с углом железного сектора навески $\angle Fe = 90^\circ$, так как именно они продемонстрировали практически полное соединение железа с кремнием, с одной стороны, и все еще высокую концентрацию дополнительных фаз, обес-

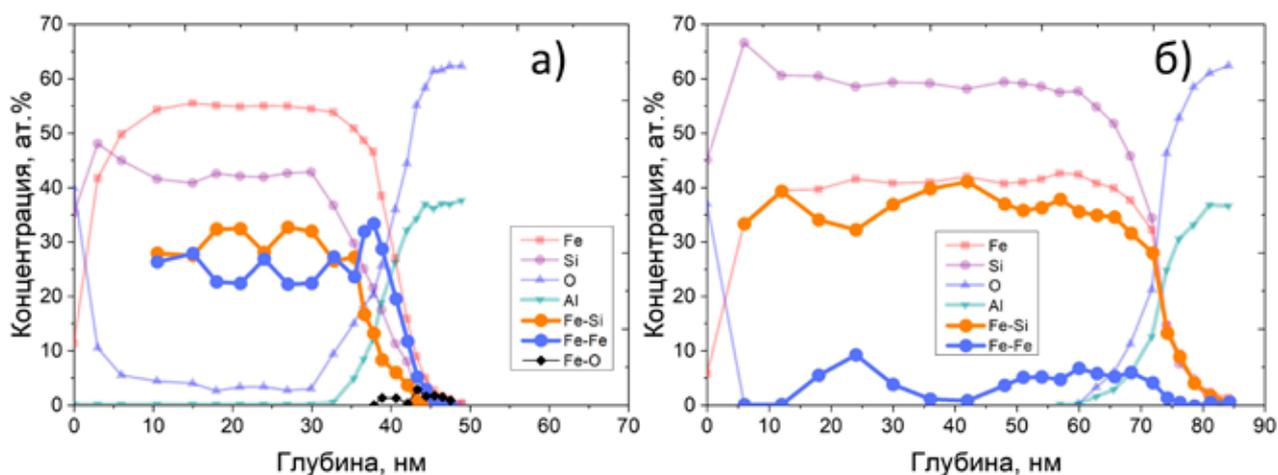


Рис. 1. Профиль распределения концентрации химических элементов и химических связей по глубине в пленке $SiFe_x$, выращенной на подложке $Al_2O_3/GaAs$, пересыщенной железом с углом железного сектора навески $\angle Fe = 240^\circ$ (а) и с уменьшенным содержанием железа с углом железного сектора навески $\angle Fe = 90^\circ$ (б)

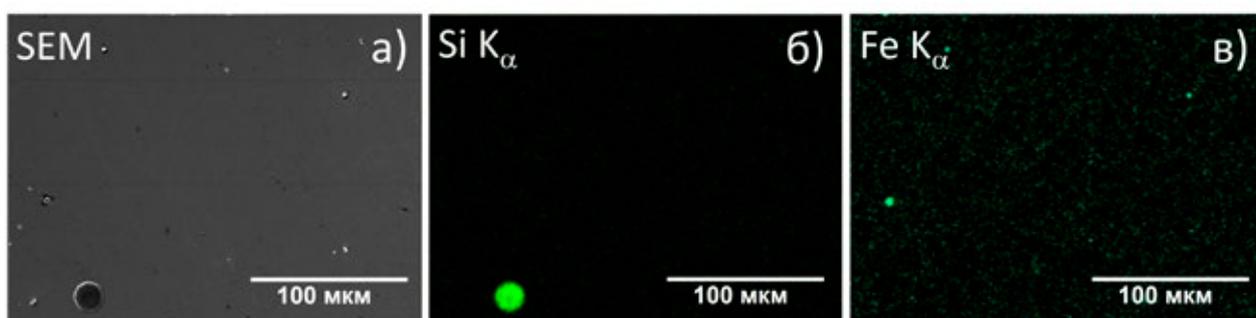


Рис. 2. Топография и элементный состав поверхности пленки FeSi_x , выращенной при температуре подложки 500°C : а) РЭМ-изображение поверхности, б) карта распределения Si в линии излучения $\text{Si } K_{\alpha 1}$ и в) карта распределения Fe в линии излучения $\text{Fe } K_{\alpha 1}$

печивающих в перспективе снижение фоновой части коэффициента теплопроводности – с другой. Методом КРС были записаны спектры плёнок FeSi_x , полученных при различных температурах подложки $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$ (рис. 3). На всех представленных спектрах КРС можно выделить пики, относящиеся к подложке GaAs: один из них находится на 268 см^{-1} и соответствует поперечной оптической компоненте (ТО-мода), второй на 291 см^{-1} принадлежит продольной оптической компоненте (ЛО-мода) [21]. Их присутствие связано с малой толщиной плёнки и стоп-слоя, вследствие чего сигнал детектируется от подложки арсенида галлия.

В зависимости от температуры подложки в процессе формирования плёнок FeSi_x наблюдаются существенные изменения в спектрах КРС. При температуре подложки 200°C основной вклад в спектр вносит широкий континуум, относящийся к аморфному кремнию, в котором можно выделить широкие линии в области 180 см^{-1} , относящиеся к поперечной акустической моде (ТА), и 480 см^{-1} – к поперечной оптической моде (ТО) [22]. Остальные моды от аморфного кремния выражены слабо, в частности, на 300 см^{-1} регистрируется продольная акустическая LA-мода, при 410 см^{-1} – продольная оптическая LO-мода [22]. Также на спектре наблюдается слабо выраженное плечо на 160 см^{-1} , относящееся к колебаниям связей Fe-Fe [23].

Увеличение температуры подложки до 400°C приводит к появлению четко выраженных линий на частотах: 193 см^{-1} с лежащим рядом плечом на $\sim 180\text{ см}^{-1}$, $\sim 246\text{ см}^{-1}$ и слабо выраженные широкие линии в областях 340 см^{-1} и 385 см^{-1} . Также наблюдается широкий максимум $\sim 480\text{ см}^{-1}$, относящийся к поперечной оптической моде (ТО) в аморфном кремнии. Наличие линий, относящихся к колебаниям связей Fe-Fe на 193 см^{-1} и

246 см^{-1} в спектре КРС, говорит о формировании в плёнке кристаллической фазы $\beta\text{-FeSi}_2$ [23]. Линии в областях 340 и 385 см^{-1} могут присутствовать, с одной стороны, вследствие структурного несовершенства пленки, по аналогии с наблюдаемыми пиками в нестехиометрическом NiSi_2 [24], с другой стороны, из-за рассеяния второго порядка [25].

Дальнейшее увеличение температуры подложки до 550°C приводит к сужению и росту интенсивности пиков на 193 и 246 см^{-1} , а также к появлению пика на $\sim 521\text{ см}^{-1}$, относящегося к ТО-моде кристаллического кремния [26].

Стоит обратить внимание на наличие смещения в положении пика на 246 см^{-1} , относящегося к $\beta\text{-FeSi}_2$, на 2 см^{-1} , зарегистрированного при сравнении спектров плёнок, получен-

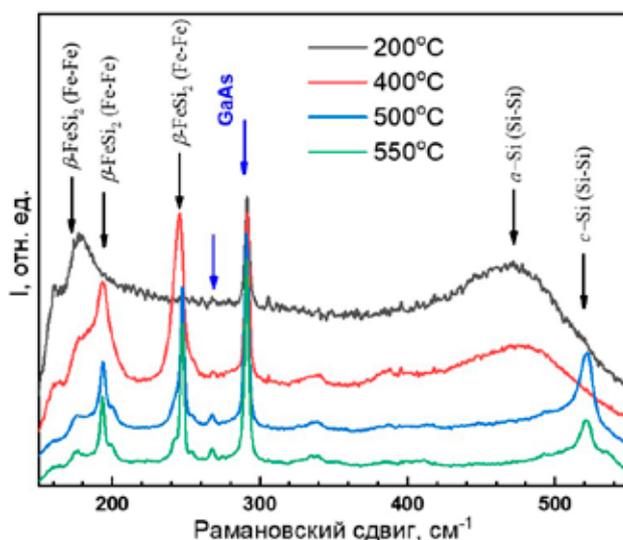


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния, полученные для тонкопленочных структур $\text{FeSi}_x/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GaAs}$, сформированных при различной температуре подложки в процессе ИЛО

ных при 400 и 500 °С. Одной из причин сдвига может выступать наличие дефектов, примесей, искажений решетки β-фазы дисилицида железа [27]. Другим обстоятельством, приводящим к сдвигу, может являться появление нанокристаллической фазы β-FeSi₂ по аналогии с кристаллическим кремнем [28].

Измерения коэффициентов Зеебека, электропроводности и вычисление фактора мощности проводилось для всех структур, полученных при температурах подложки 200, 400, 500 и 550 °С, при формировании которых в методе ИЛО использовалась мишень с углом навески железа ∠ Fe = 90°. Характерные температурные зависимости этих параметров приведены на рис. 4а–в. Дополнительно были проведены измерения для структур, пересыщенных железом, в области средних температур (~ 300–600 °С). Температурная зависимость фактора мощности

для образцов с углами навески железа на мишени ∠ Fe = 120° и ∠ Fe = 240° и ростовой температурой подложки 200 °С приведена на рис. 4г.

Электропроводность пленок FeSi_x при одинаковом *x* существенно зависит от температуры подложки в процессе роста и падает по мере ее увеличения. Предположительно, это связано с релаксацией решетки кремния, образованием преципитатов железа и силицидов железа [29] в слое, что ведет к увеличению слоевого сопротивления. Наибольшее значение коэффициент Зеебека α для образцов, в которых произошло почти полное соединение железа с кремнием (угол железа в испаряемой мишени ∠ Fe = 90°), регистрируется в области низких температур около 100 К и составляет ~ 150 мкВ/К. При меньших температурах α зарегистрировать не удалось вследствие резкого увеличения электрического сопротивления пленки при температурах ниже 150 К.

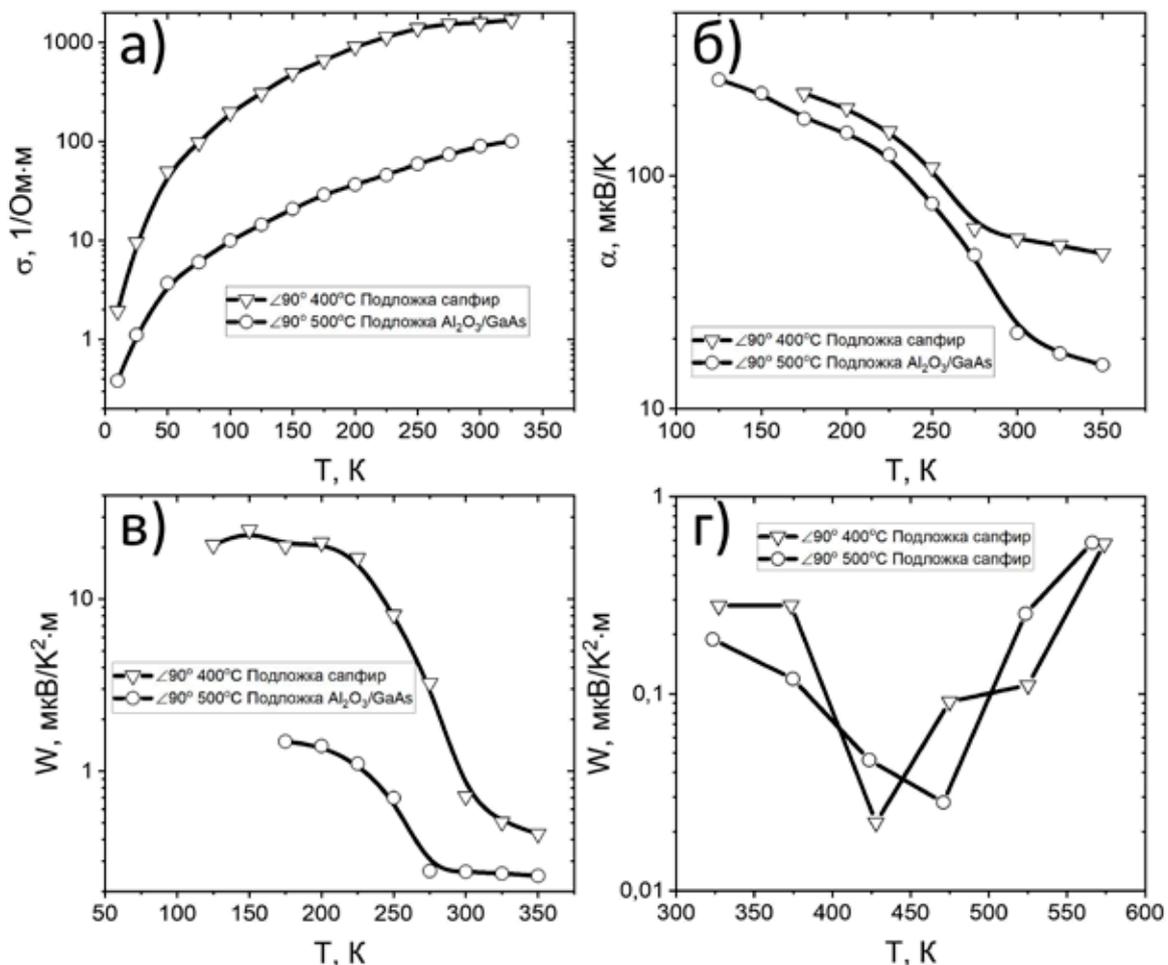


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента электропроводности, коэффициента Зеебека и фактора мощности для образцов с углом железного сектора навески ∠ Fe = 90° (а – в) и температурная зависимость фактора мощности для пленки, пересыщенной железом с углами навески ∠ Fe = 120° и ∠ Fe = 240° (г)

Максимальное рассчитанное значение фактора мощности W (рис. 4а) составляет ~ 20 мкВт/К²·м. Таким образом, достаточно высокое значение α взаимно компенсируется низкой проводимостью термоэлектрических пленок, сформированных при угле железа в испаряемой мишени $\angle \text{Fe} = 90^\circ$.

Несмотря на то, что электропроводность пленок, пересыщенных железом, больше на 4 порядка при температурах 300 – 600 К, фактор мощности достигает значений лишь до десятых мкВт/К²·м (рис. 4г). Это происходит по причине низкой эффективности термоэлектрического преобразования в них, когда максимальное значение коэффициента Зеебека не превышает 10 мкВ/К. Наличие минимума на температурной зависимости фактора мощности обусловлено переходом к собственной проводимости, при этом величина коэффициента Зеебека минимальна. Таким образом, простое возрастание электропроводности за счет увеличения содержания железа не снимает проблему повышения фактора мощности, а решение этой задачи может быть сведено к оптимизации содержания металл-силицидных соединений, когда коэффициент Зеебека прямо пропорционален их количеству.

4. Заключение

Применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света позволило найти параметры формирования пленок FeSi_x методом импульсного лазерного осаждения, при которых практически все атомы железа химически связаны с атомами кремния, при этом концентрация Fe остается на высоком уровне, составляющем 40 ат. %. Профилирование состава тонкопленочных структур по глубине методом РФЭС позволило определить, что дополнительный стоп-слой Al_2O_3 , сформированный на полупроводниковой подложке методом электронного испарения в высоком вакууме, эффективно предотвращает проникновение диффузионно-активного металла из пленки в подложку. Это является важным технологическим аспектом при формировании структур в неравновесных условиях метода импульсного лазерного осаждения, и позволяет использовать широкий ряд подложек для создания пленочных и многослойных структур с высоким качеством гетерограниц. Термоэлектрические измерения показали, что существует возможность получить высокий термоэлектрический эффект для пленок, где эффек-

тивно формируется фаза силицида железа. Тем не менее, для таких структур необходимо увеличивать фактор мощности термоэлектрического преобразования путем увеличения электрической проводимости. Этому может способствовать выбор температуры роста или параметров постростового отжига структур, не приводящих к образованию нежелательных включений в материале пленки, а также дополнительное легирование пленок другими материалами.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Tritt T. M., Subramanian M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view. *MRS Bulletin*. 2006;31: 188–198. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.44>
2. Белоногов Е. К., Дубов В. А., Костюченко А. В., Куцев С. Б., Санин В. Н., Сериков Д. В., Солдатенко С. А. Модификация поверхности термоэлектрических ветвей на основе твердого раствора Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 методом импульсной фотонной обработки. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(4): 479–488. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/226>
3. Rowe D. M. *Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano*. New York: CRC Press; 2006. 1008 p. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>
4. Chen L. J. *Silicide Technology for Integrated Circuits*. London: The Institution of Engineering and Technology; 2004. 279 p. <https://doi.org/10.1049/PBEP005E>
5. Wan Q., Wang T. H., Lin C. L. Synthesis and optical properties of semiconducting beta- FeSi_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters*. 2003;82: 3224–3226. <https://doi.org/10.1063/1.1574845>
6. Odkhuu D., Yun W. S., Hong S. C. Magnetocrystalline anisotropy energy and spin polarization of Fe_3Si in bulk and on Si(001) and Si(111) substrates. *Thin Solid Films*. 2011;519: 8218–8222. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.093>
7. Feng X., Fan Y., Nomura N., Kikuchi K., Wang L., Jiang W., Kawasaki A. Graphene promoted oxygen vacancies in perovskite for enhanced thermoelectric properties. *Carbon*. 2017;112: 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.012>

8. Satyala N., Rad A. T., Zamanipour Z., Norouzzadeh P., Krasinski J. S., Tayebi L., Vashae D. Reduction of thermal conductivity of bulk nanostructured bismuth telluride composites embedded with silicon nano-inclusions. *Journal of Applied Physics*. 2014;115(4): 044304. <https://doi.org/10.1063/1.4861727>
9. Zvonkov B. N., Vikhrova O. V., Danilov Yu. A., ... Sapozhnikov M. V. Using laser sputtering to obtain semiconductor nanoheterostructures. *Journal Optical Technology*. 2008;75(6): 389–393. <https://doi.org/10.1364/jot.75.000389>
10. Liu Z., Osamura M., Ootsuka T., ... Tanoue H. Effect of a Fe₃Si buffer layer for the growth of semiconducting β-FeSi₂ thin film on stainless steel substrate. *Journal of Crystal Growth*. 2007;307(1): 82–86. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.06.007>
11. Behr G., Werner J., Weise G., Heinrich A., Burkov A., Gladun C. Preparation and properties of high-purity β-FeSi₂ single crystals. *Physica Status Solidi (a)*. 1997;160(2): 549–556. [https://doi.org/10.1002/1521-396x\(199704\)160:2<549::aid-pssa549>3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-396x(199704)160:2<549::aid-pssa549>3.0.co;2-8)
12. Lange H. Electronic properties of semiconducting silicides. *Physica Status Solidi B*. 1997;201(1): 3–65. [https://doi.org/10.1002/1521-3951\(199705\)201:1<3::aid-pssb3>3.0.co;2-w](https://doi.org/10.1002/1521-3951(199705)201:1<3::aid-pssb3>3.0.co;2-w)
13. Chen Z.-G., Han G., Yang L., Cheng L., Zou J. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012;22(6): 535–549. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.011>
14. Ohnuma I., Abe S., Shimenouchi S., Omori T., Kainuma R., Ishida K. Experimental and thermodynamic studies of the Fe–Si binary system. *ISIJ International*. 2012;52(4): 540–548. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.52.540>
15. Бобров А. И., Данилов Ю. А., Дорохин М. В., ... Сайед С. Применение кобальта в спиновых светоизлучающих диодах Шоттки с квантовыми ямами InGaAs/GaAs. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015(7): 57–60. <https://doi.org/10.7868/s0207352815070057>
16. Boryakov A. V., Surodin S. I., Kryukov R. N., Nikolichev D. E., Zubkov S. Yu. Spectral fit refinement in XPS analysis technique and its practical applications. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2018;229: 132–140. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2017.11.004>
17. Ohtsu N., Oku M., Nomura A., Sugawara T., Shishido T., Wagatsuma K. X-ray photoelectron spectroscopic studies on initial oxidation of iron and manganese mono-silicides. *Applied Surface Science*. 2008;254: 3288–3294. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2007.11.005>
18. Sidashov A. V., Kozakov A. T., Kolesnikov V. I., Manturov D. S., Yaresko S. I. Surface modification features of tool steels by laser radiation. *Journal of Friction and Wear*. 2020;41(6): 549–553. <https://doi.org/10.3103/S1068366620060185>
19. Dorokhin M. V., Demina P. B., Erofeeva I. V., ... Trushin V. N. Nanostructured SiGe:Sb solid solutions with improved thermoelectric figure of merit. *Nano-systems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(6): 680–684. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-680-684>
20. Demidov E. S., Zubkov S. Yu., Lesnikov V. P., Maksimov G. A., Nikolichev D. E., Podol'skii V. V. X-Ray photoelectron and auger spectroscopy analysis of Ge:Mn-based magnetic semiconductor layers. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2008;2(4): 541–545. <https://doi.org/10.1134/S1027451008040083>
21. Volodin V. A., Sinyukov M. P. Anisotropy of long-wavelength optical phonons in GaAs/AlAs superlattices. *JETP Letters*. 2014;99: 396–399. <https://doi.org/10.1134/S0021364014070121>
22. Volodin V. A., Koshelev D. I. Quantitative analysis of hydrogen in amorphous silicon using Raman scattering spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2013;44: 1760–1764. <https://doi.org/10.1002/jrs.4408>
23. Terai Y., Yamaguchi H., Tsukamoto H., Murakoso N., Hoshida H. Polarized Raman spectra of β-FeSi₂ epitaxial film grown by molecular beam epitaxy. *AIP Advances*. 2018;8: 105028. <https://doi.org/10.1063/1.5042801>
24. Li F., Lustig N., Klosowski P., Lannin J.S. Disorder-induced Raman scattering in NiSi₂. *Physical Review B*. 1990;41(14): 10210–10213. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.10210>
25. Guizzetti G., Marabelli F., Patrini M., Pellegrino P., Pivac B. Measurement and simulation of anisotropy in the infrared and Raman spectra of B single crystals. *Physical Review B*. 1997;55(21): 14290–14297. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.14290>
26. Spizzirri P., Fang J., Rubanov S., Gauja E., Praver S. Nano-Raman spectroscopy of silicon surfaces. *Materials Forum*. 2008;34: 161–166. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1002.2692>
27. Lefki K., Muret P., Bustarret E., ... Brunel M. Infrared and Raman characterization of beta iron silicide. *Solid State Communications*. 1991;80, 791–795. [https://doi.org/10.1103/10.1016/0038-1098\(91\)90509-T](https://doi.org/10.1103/10.1016/0038-1098(91)90509-T)
28. Doğan I., Van De Sanden M. C. M. Direct characterization of nanocrystal size distribution using Raman spectroscopy. *Journal of Applied Physics*. 2013;114: 134310. <https://doi.org/10.1063/1.4824178>
29. Теруков Е. И., Коньков О. И., Кудоярова В. Х., Гусев О. Б., Давыдо В. Ю., Мосина Г. Н. Образование

преципитатов β -FeSi₂ в монокристаллическом Si. *Физика и техника полупроводников*. 2002;36(11): 1318–1322. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21323906>

Информация об авторах

Николичев Дмитрий Евгеньевич, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0270-850X>
nikolitchev@phys.unn.ru

Крюков Руслан Николаевич, к. ф.-м. н., ассистент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-6684-5899>
kriukov@yandex.ru

Нежданов Алексей Владимирович, к. ф.-м. н., доцент кафедры физики полупроводников, электроники и наноэлектроники, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-7484-106X>
nezhdanov@phys.unn.ru

Здоровейцев Антон Владимирович, к. ф.-м. н., с. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-8379-2263>
zdorovei@nifti.unn.ru

Кузнецов Юрий Михайлович, м. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-9450-8953>
yurakz94@list.ru

Здоровейцев Даниил Антонович, лаборант лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2877-4628>
daniel.zdorov@nifti.unn.ru

Лесников Валерий Павлович, н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

lesnikov@nifti.unn.ru

Дорохин Михаил Владимирович, д. ф.-м. н., в. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5238-0090>
dorokhin@nifti.unn.ru

Демина Полина Борисовна, м. н. с. лаборатории спиновой и оптической электроники Научно-исследовательского физико-технического института, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0003-3134-2268>
demina@phys.unn.ru

Скрылев Алексей Андреевич, лаборант лаборатории функциональных наноматериалов, Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского (Нижний Новгород, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-5399-6038>
skrylev.lexa@mail.ru

Поступила в редакцию 07.12.2022; одобрена после рецензирования 19.12.2022; принята к публикации 26.12.2022; опубликована онлайн 25.09.2023.