

О ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ОЖЕ-ЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В.О. Абрамов, А.Н. Белоконов, О.А. Евдокименко, В.А. Миляев, А.В. Ширков

Проведено сравнительное изучение оже-спектров с участием валентных электронов в силицидах титана и железа с целью получения качественной информации о химическом взаимодействии. Установлена чувствительность метода к переносу заряда между химически взаимодействующими атомами в силицидных системах.

В последнее время в литературе неоднократно указывалось [1–3] на возможность получения в результате твердотельных реакций эпитаксиальных слоев силицидов и создания гетеропереходов монокристалл кремния – эпитаксиальная пленка силицида. В связи с этим возникает необходимость в проведении корректного анализа как элементного, так и фазового состава границы раздела металл – кремний и встает вопрос относительно особенностей электронной структуры силицидов и возможности ее изучения с помощью наиболее употребительных методов исследования поверхности. По данным оже-электронной спектроскопии (ОЭС) тонкая структура LVV-пика Si в кремнии и силицидах металлов с невысоким числом d-электронов отличается слабо [4]. Поэтому оже-спектры переходных металлов, как правило, не рассматриваются с точки зрения получения информации о химическом взаимодействии. Между тем, в [5] было показано, что приближение формы LVV-пика Si в силицидах Pd, Pt, Rh, Ni, Co, Ti к форме этого пика в чистом кремнии и уменьшение степени его расщепления происходит одновременно с возрастанием значения энтальпии ΔH_f формирования этих силицидов, которая, согласно [6], дает меру ковалентности связи в этих материалах.

В том случае, когда энергия взаимодействия двух дырок, возникающих в конечном состоянии при оже-процессе невелика, распределение оже-электронов по энергиям (форма оже-спектра) будет определяться структурой валентной зоны. В рассматриваемом случае такими спектрами являются как LVV Si, так и LMV и LVV переходных металлов. В настоящей работе проанализирована возможность получения

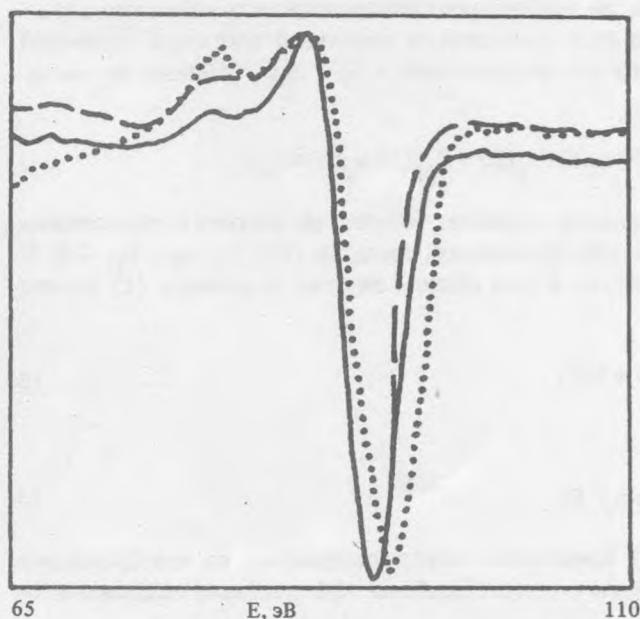


Рис. 1. Нормированные LVV-спектры Si в кремнии (---), $TiSi_2$ (—) и Fe_3Si (.....).

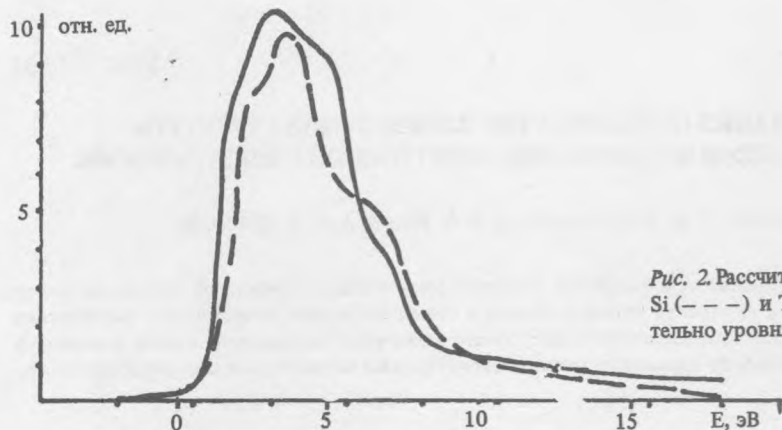


Рис. 2. Рассчитанная из оже-спектров плотность состояний в Si (---) и TiSi₂ (—). E — энергия электронов относительно уровня Ферми.

информации относительно особенностей электронной структуры силицидов при сопоставлении данных расчета локальной плотности состояний валентной зоны Si с изменениями, наблюдаемыми в оже-спектрах переходных металлов.

Исследования проводились на шлифах силицидов Fe₃Si, FeSi₂, FeSi и TiSi₂. Непосредственно перед регистрацией спектров поверхность образца очищали травлением ионами аргона с энергией 3 кэВ. Согласно [7], в силицидах титана не наблюдается заметного изменения состава поверхности при ионной бомбардировке, а близость значений коэффициентов распыления железа и кремния также позволяет предположить отсутствие селективного травления и в этом случае. Расчеты, сделанные с использованием коэффициентов относительной чувствительности [8], подтверждают близость состава поверхностного слоя к стехиометрическому составу объема образца.

На рис. 1 представлены формы LVV-пика Si в чистом кремнии и в изучаемых силицидах. Заметных изменений в энергетическом положении спектра не наблюдается, однако отличия хорошо видны в верхних частях дифференциальных спектров и в отношении их верхних и нижних дифференциальных частей. В случае силицидов железа в левой части рассматриваемого диапазона наблюдаются изменения, связанные с присутствием в этой области низкоэнергетической линии Fe, интенсивность которой увеличивается с ростом количества металла. Такая интерференция указанных линий, характерная для всех металлов конца 3d-ряда, затрудняет интерпретацию наблюдаемых изменений формы спектра. Получение информации об изменениях в электронной структуре кремния в TiSi₂ на основе приведенных спектров возможно в рамках упрощенной модели, рассматривающей спектр в виде самосвертки локальной плотности состояний валентной зоны. Операция вычета фона осуществлялась по предложенной в [9] схеме. Запишем интенсивность LVV-переходов I_{LVV}^c (после вычета фона) в виде

$$I_{LVV}^c = P_{ss}(E) n_s(E) \otimes n_s(E) + 2P_{sp}(E) n_s(E) \otimes n_p(E) + P_{pp}(E) n_p(E) \otimes n_p(E), \quad (1)$$

где \otimes означает самосвертку; $P_{ij}(E)$ — атомные матричные элементы (обычно их считают не зависящими от энергии); $n_i(E)$ — парциальные плотности состояний. Поскольку, согласно [10], P_{ij} при $E_F \leq E \leq 8$ эВ имеют значения $P_{pp} = 1$, $P_{ss} = 0,013$, $P_{sp} = 0,33$, то в этой области энергий выражение (1) можно представить в виде

$$I_{LVV}^c = T(E) \otimes T(E), \quad (2)$$

где

$$T(E) = n_p(E) + a n_s(E), \quad (3)$$

$a \approx P_{ss}^{1/2}$. Для решения уравнения самосвертки (2) применялся метод, основанный на преобразовании Фурье (типа [11]), и метод, основанный на итерационном подходе. Наиболее эффективным оказалась ком-

бинация этих двух методов. На первом этапе "экспериментальная" плотность состояний $T(E)$ восстанавливалась путем применения преобразования Фурье при решении (2). Дальнейшее уточнение $T(E)$ проводилось итерационным методом. Задача оптимизации возникающего при этом функционала типа $R = \int |I_{LVV}^c - I_{LVV}^e|^2 dE + \lambda \Omega(T(E))$, где I_{LVV}^e — экспериментальная интенсивность оже-спектра после вычета фона, $\Omega(T(E)) = \int |T'(E)|^2 dE$ — регуляризирующая добавка, решалась методом, изложенным в [12].

На рис. 2 показаны "экспериментальные" кривые $T(E)$, полученные обработкой кремниевых LVV-спектров для чистого Si и $TiSi_2$.

Наибольший вклад в "экспериментальные" значения $T(E)$ дает плотность состояний p-электронов. Это связано с тем, что, как было указано выше, значение α в уравнении (3) составляет всего лишь 0,114, что и приводит к занижению вклада s-компоненты в $T(E)$.

Основные изменения кривой плотности состояний происходят в той ее части, которая определяется в основном p-электронными составляющими. Это свидетельствует об изменении заселенности p-состояний — увеличении p-компоненты плотности состояний Si в силициде $TiSi_2$. В то же время s-компонента $T(E)$ в сплаве практически не меняется. Не меняется также и положение пика плотности состояний.

Заметные изменения наблюдаются и в спектрах переходных металлов, записанных в дифференциальной форме. Если в спектрах чистого железа и силицида Fe_3Si отношения интенсивности линий I_{LMM} , I_{LMV} , I_{LVV} составляют $I_{LVV}/I_{LMM} = 1,7$, $I_{LMV}/I_{LMM} = 1,47$, то эти отношения возрастают для $FeSi$ до значений соответственно 1,8; 1,52 и для $FeSi_2$ — 1,94 и 1,54. Таким образом, в этом случае наблюдается увеличение интенсивности линий, соответствующих переходам с участием валентных электронов. В спектре чистого Ti отношение интенсивностей линий $I_{LMV}/I_{LMM} = 1,3$, а в спектре Ti в $TiSi_2$ $I_{LMV}/I_{LMM} = 1,2$, то есть здесь, напротив, происходит уменьшение интенсивности линии, соответствующей переходу с участием валентных электронов.

Для получения достоверной информации относительно особенностей электронной структуры необходимо сопоставить спектроскопические данные по кремнию и металлу. Как следует из проведенных расчетов, в силициде титана происходит перестройка валентной зоны кремния, в результате которой увеличивается доля p-компоненты $T(E)$, а s-компонента плотности состояний практически не меняется. Наряду с этим в спектрах титана наблюдается заметное уменьшение интенсивности линии, соответствующей переходу с участием валентных электронов, что, согласно [13], указывает на уменьшение заселенности 3d-уровня титана в этом соединении по сравнению с заселенностью этого уровня в чистом металле. Таким образом, наблюдаемые изменения в спектрах силицида титана свидетельствуют о заметном перетекании заряда от титана к кремнию. Изменения в спектрах железа, напротив, свидетельствуют о заполнении его 3d-уровня электронами кремния, однако полный анализ спектров в этом случае затруднен вследствие взаимного наложения линий реагирующих компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гершинский А. Е., Ржанов А. В., Черепин Е. И. Поверхность, № 2, 1 (1982).
2. Ottaviani N. J. Vac. Sci. Technol., 16, № 5, 1112 (1979).
3. Ottaviani N. Acta Freqenza, XLVI, № 1, 12 (1977).
4. Ho P. S. et al. Phys. Rev. B, 22, № 10, 4784 (1980).
5. Roth J. A., Crowell C. R. J. Vac. Sci. Technol., 15, 1317 (1978).
6. Andrews J. M., Phillips J. C. Phys. Rev. Lett., 35, 56 (1975).
7. Kuiper A. E., Van der Ligt C., Willenese M. — J. Vac. Sci. Technol., 3, № 3, 830 (1985).
8. Davis L. E. et al. Handbook of Auger electron spectroscopy. PHI, Inc, 1976.
9. Хвостов В. В., Бабаев В. Г., Гусева М. Б. ФТТ, 27, № 3, 887 (1985).
10. Ramaleer D. E., Muoday J. S., Monston J. Phys. Rev. B, 19, 5375 (1979).
11. Martinez V. — J. Electron Spectrosc., 17, 33 (1979).
12. Kirkpatrick S., Gellat C. D. Science, 220, 671 (1983).
13. Дементьев А. П., Джибути Т. М., Раховский В. И. Поверхность, № 3, 96 (1987).