

Рентгеноэлектронное исследование электронной структуры систем Fe—Si

© И.Н. Шабанова, Н.С. Теребова, В.И. Кормилец

Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук,
426001 Ижевск, Россия

E-mail: xps@fti.udmurtia.su

(Поступила в Редакцию 16 декабря 1999 г.)

Приведены результаты исследования валентных полос сплавов Fe—Si с концентрацией Si 50 и 25 at.%, а также в области концентраций металлоида 2—20 at.%.
Рентгеноэлектронные спектры валентных полос сравниваются с зонными расчетами методом TBLMTO полной и парциальной плотности электронных состояний сплавов стехиометрического состава.

Сплавы Fe—Si отличаются большим разнообразием физических свойств, благодаря чему находят применение в самых различных областях современной техники [1,2]. Электронная структура сплавов, определяющая в конечном счете их характеристики, остается в значительной степени не выясненной.

Цель работы — изучение электронной структуры системы Fe—Si в области концентраций кремния 2—50 at.% для установления влияния изменения числа атомов кремния в окружении атомов железа на вовлечение в связь Fe—Si *d*-электронов железа.

В работе исследована система Fe—Si в области концентраций металлоида ниже 20 at.%, а также образцы с концентрацией металлоида 25 и 50 at.%, представляющие собой упорядоченные соединения со стехиометрическими формулами Fe₃Si и FeSi соответственно.

1. Методика эксперимента

Экспериментальные спектры сняты на рентгеновском магнитном спектрометре [3]. В работе [4] было проведено исследование влияния способа очистки поверхности от загрязнений (нагрев, травление ионами аргона с энергией 500 eV, механическая очистка в камере спектрометра) на содержание кремния в поверхностном слое. Было показано, что ионное травление до глубины 150 Å уменьшает на 20—30% интенсивность линии кремния и железа (пропорциональную содержанию кремния на поверхности образца) по сравнению с этой величиной для образцов, очищенных с помощью механической чистки в вакууме. В данной работе для получения чистой поверхности образцов применялась механическая очистка поверхности образцов непосредственно в камере спектрометра, которая не изменяет состав поверхности. Механическая очистка проводилась устройством, обеспечивающим снятие поверхностных слоев образца вольфрамовой щеткой. Отсутствие загрязнений на поверхности контролировалось по рентгеноэлектронным спектрам внутренних уровней Fe2*p*, O1*s*, C1*s*. Для улучшения разрешения и контрастности спектров использовалась методика работы [4], что позволило

значительно улучшить контрастность тонкой структуры спектров валентных полос. Были проведены зонные расчеты TBLMTO полной и парциальной плотностей электронных состояний компонентов сплавов стехиометрического состава.

Образцы приготавливались путем сплавления в вакуумной печи слитков железа чистоты 99.99% и монокристаллов кремния, чистота которых была не менее чем 99.99%.

2. Результаты и их обсуждение

Как было показано в [5], в случае гибридизации *d*(Fe) и *p*(X) электронов в форме валентной полосы (ВП) сплава, отражающей распределение *d*-электронной плотности железа (из-за большего в несколько десятков раз сечения фотоионизации *d*-электронов по сравнению с *p*-электронами), проявляется структура распределения *p*-электронной плотности второго компонента, т.е. структура ВП сплава формируется сходным образом со структурой ВП второго компонента.

Рассмотрим систему Fe₅₀Si₅₀ (рис. 1). Сравнение расчетов полной и парциальной плотностей *d*- и *p*-электронов и рентгеноэлектронных спектров валентных полос FeSi показывает хорошее согласие по положению и относительной интенсивности максимумов тонкой структуры кривых. Исключение составляет область кривых у *E_f*, где более высокая интенсивность в *d* DOS и полной DOS указывает на то, что, кроме гибридизации *d*- и *p*-состояний, в этой области вносят вклад *d*-состояния Fe, не участвующие в связи Fe—Si. Отличие рентгеноэлектронного спектра ВП FeSi от рентгеноэлектронного спектра, приведенного в работе [6], по нашему мнению, связано с различием методов очистки поверхности образцов.

Интересно отметить наличие запрещенной зоны шириной 0.1 eV в теоретических расчетах. Поскольку у потолка валентной полосы и у дна зоны проводимости подавляющий вклад в плотность состояний вносят *d*-электроны железа, то, следовательно, запрещенная зона в валентной полосе FeSi возникает в результате разрыва *d*-полосы железа на две подзоны. Подобие структуры спектра

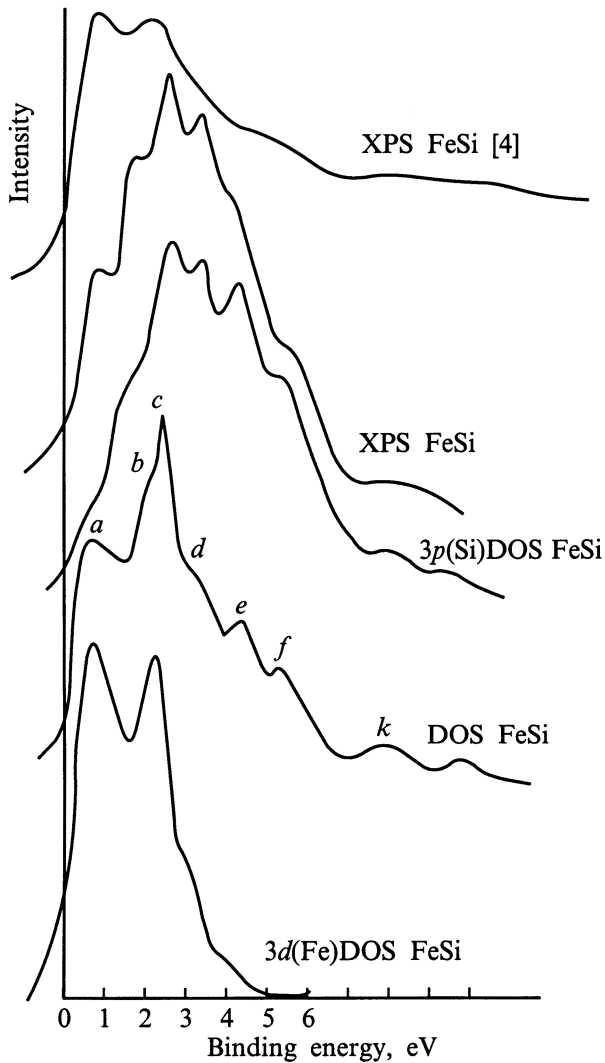


Рис. 1. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос сплава FeSi и результаты расчета полной и парциальной плотностей электронных состояний сплава методом TBLMTO.

ВП зонным расчетам парциальных плотностей $d(\text{Fe})$ и $p(\text{Si})$ состояний свидетельствует о значительной их гибридизации при образовании связи FeSi. На это же указывает появление запрещенной зоны в d -состояниях, характерных для чистого кремния. Это, по-видимому, связано с тем, что в кубической структуре FeSi расстояние между атомами Fe–Si (2.24 Å) гораздо меньше, чем между одноименными атомами Fe–Fe (2.75 Å) и Si–Si (2.27 Å).

При переходе к системе Fe₃Si (рис. 2) структура кривых зонных расчетов и рентгеноэлектронного спектра ВП изменяется: максимум интенсивности сдвигается в сторону E_f на 1–1.3 eV. Наблюдается очень хорошее согласие тонкой структуры зонных расчетов полной плотности состояний и экспериментального спектра валентной полосы. Сравнивая эти кривые с расчетами парциальных кривых плотности состояний $d(\text{Fe})$ и $p(\text{Si})$ в Fe₃Si,

можно видеть, что в области у E_f (максимумы a, b, c) преобладающим остается вклад d -электронов Fe, не участвующих в связи Fe–Si, поэтому и наблюдается смещение максимумов кривых плотностей состояний в область E_f . Значительное уменьшение $d(\text{Fe})$ и $p(\text{Si})$ гибридизации состояний, по-видимому, может быть объяснено увеличением расстояния между атомами Fe–Si (2.43 Å) по сравнению с системой FeSi.

При дальнейшем снижении содержания кремния в системе Fe–Si (21.2; 2.0; 15.0; 11.5 at.%) структура ВП остается сходной со структурой экспериментальной кривой валентной полосы Fe₃Si (рис. 3). Это, по-видимому, связано с сохранением числа атомов кремния в окружении атомов железа. При уменьшении содержания кремния менее 10 at.% структура спектров ВП резко изменяется. Для этих систем наблюдается сходство структуры ВП со структурой спектра ВП чистого железа, т.е. отсутствует гибридизация $d(\text{Fe})$ - и $p(\text{Si})$ -состояний, и связь Fe–Si осуществляется только за счет гибридизации p -состояний железа и p -состояний кремния.

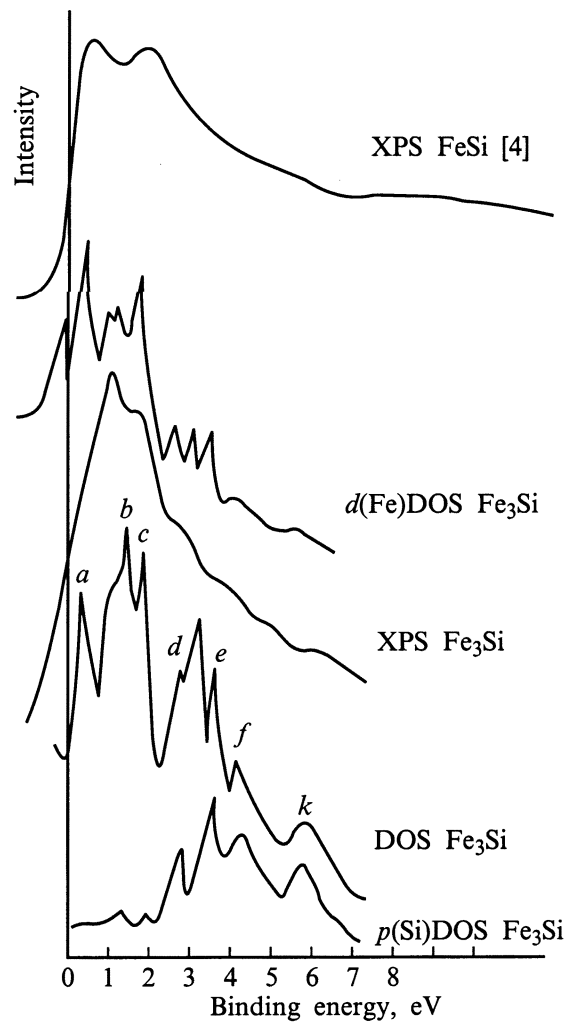


Рис. 2. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос сплава Fe₃Si и результаты расчета полной и парциальной плотностей электронных состояний сплава методом TBLMTO.

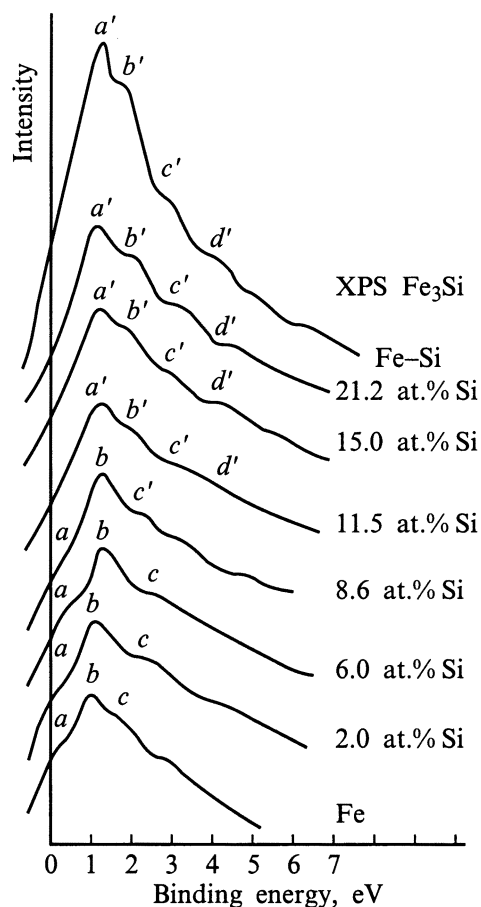


Рис. 3. Рентгеноэлектронные спектры валентных полос сплавов Fe–Si.

Следовательно, для вовлечения в гибридизированную связь d -электронов атомов железа необходимо в окружении определенное число атомов второго компонента (Si). Это число определяется пространственным перекрытием волновых функций валентных электронов обоих компонентов сплава. Это требование выполняется при содержании кремния более 10 at.%, когда в окружении атомов железа находится три атома кремния.

Список литературы

- [1] П.В. Гельд, Р.А. Сидоренко. Силициды переходных металлов четвертого периода. Металлургия, М. (1971).
- [2] Г.В. Самсонов, И.М. Виницкий. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М. (1976).
- [3] И.Н. Шабанова, В.П. Сапожников, В.Я. Баянкин. ПТЭ 5, 38 (1975).
- [4] Е.П. Елсуков, Л.В. Добышева, И.Н. Шабанова. Изв. АН СССР. Сер. Металлы. 3, 170 (1988).
- [5] И.Н. Шабанова. ФММ 79, 6, 79 (1995).
- [6] V.R. Galahov, E.Z. Kurmaev, V.M. Cherkashenko, Yu.M. Yarmoshenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, M. Neumann, Z.W. Lu, V.M. Klein, Zhu-Pei Shi. J. Phys. Condens. Matter. 7, 5529 (1995).