

Энергии связи $2p$ электронов кремния в силицидах железа

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Marina.Gomoyunova@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 29 сентября 2009 г.)

Проанализированы и обобщены экспериментальные данные по энергиям связи $Si\ 2p$ электронов в ряде стабильных и метастабильных силицидов железа, сформированных методом твердофазной эпитаксии на двух реконструированных гранях монокристаллического кремния — $Si(100)2 \times 1$ и $Si(111)7 \times 7$. Измерения спектров остовных электронов проводились методом фотоэлектронной спектроскопии высокого энергетического разрешения с использованием синхротронного излучения. Показано, что значения энергии связи $Si\ 2p$ электронов в стабильных силицидах, а также в твердом растворе кремния в железе, возрастают с увеличением содержания в них кремния. Это обусловлено ослаблением роли межатомной релаксации в акте возбуждения фотоэлектрона.

Фотоэлектронная спектроскопия остовных уровней широко используется для анализа химического состава поверхности твердого тела. С ее помощью, в частности, можно идентифицировать различные фазы силицидов железа и изучать процессы их синтеза на поверхности кремния. В ходе таких исследований, как правило, анализируются значения энергии связи (E) остовных $Si\ 2p$ электронов. Однако различия в значениях E для разных силицидов не превышают десятых долей электрон-вольта, и для надежного их определения требуются эксперименты, в которых возбуждение фотоэлектронов осуществляется с помощью монохроматизированного синхротронного излучения. Такие исследования проводились лишь в работах [1–6], в то время как авторы других известных нам публикаций использовали источники рентгеновского излучения (Al и $Mg\ K\alpha$), не обеспечивающие необходимого энергетического разрешения [7–10]. В целом результаты всех этих работ плохо согласуются друг с другом. Например, значения E , полученные для моносилицида $\epsilon\text{-FeSi}$, лежат в диапазоне 98.75–99.7 eV [3–6,8]. Кроме того, большинство работ содержат результаты лишь для двух-трех силицидов железа, сформированных на какой-либо одной грани кремния, так что приводимые данные в целом носят разрозненный характер. Поэтому представляется целесообразным провести систематическое исследование возможно большего числа силицидов железа, сформированных в идентичных экспериментальных условиях на двух основных поверхностях кремния — $Si(100)2 \times 1$ и $Si(111)7 \times 7$. Результаты этих экспериментов, выполненных с использованием синхротронного излучения, описаны в работах [11–15]. В них раскрыты основные закономерности поведения изученных систем и установлены области существования ряда стабильных и метастабильных фаз силицидов железа, а также твердого раствора кремния в железе.

В настоящей работе проанализирован весь комплекс полученных данных, и на этой основе выявлена зависимость энергии связи остовных $Si\ 2p$ электронов от содержания кремния в синтезированном соединении.

Основные эксперименты проводились в Российско-Германской лаборатории на синхротроне BESSY (Берлин). Формирование и исследование разных фаз силицидов железа проводилось *in situ* в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-10} mbar). Синтез силицидов осуществлялся с помощью широко распространенного метода твердофазной эпитаксии. Толщина исходных пленок железа, наносившихся на поверхность кремния, варьировалась в диапазоне от 1 до 50 монослоев. Энергия фотонов обычно составляла 135 eV, что соответствует максимальной чувствительности линии $Si\ 2p$ фотоэлектронного спектра к состоянию поверхности образца. Спектры $Si\ 2p$ электронов, полученные для атомно-чистых поверхностей $Si(100)2 \times 1$ и $Si(111)7 \times 7$, хорошо согласуются с литературными данными [16–18]. Так как на реконструированной поверхности кремния разные атомы имеют различное локальное окружение, отличающееся от окружения атомов в объеме кристалла, измеренные спектры наряду с объемной модой содержат и поверхностные составляющие, соответствующие атомам Si в различных поверхностных состояниях.

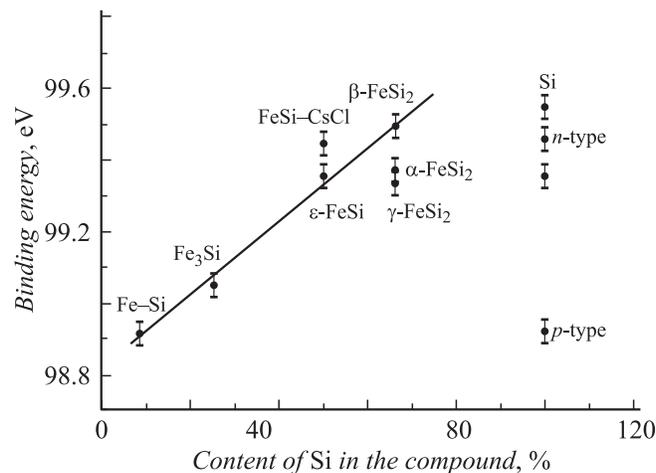
Значения энергии связи различных мод $Si\ 2p$ спектров определялись с помощью стандартной процедуры разложения измеренных спектров на элементарные составляющие [19]. Для трех исследованных образцов кремния n -типа значения энергии связи E объемной моды лежали в диапазоне 99.25–99.45 eV. Для кристалла кремния p -типа энергия E была заметно меньше — 98.9 eV. Различия в значениях E для кристаллов n - и p -типа обусловлены тем, что в твердом теле энергия связи остовных электронов отсчитывается от уровня Ферми, а в полупроводниках, и в том числе в кремнии, его положение зависит от типа проводимости кристалла и степени его легирования. Кроме того, в приповерхностной области полупроводника дополнительное влияние может оказывать загиб зон. В кристаллах n -типа зоны загибаются вверх, что уменьшает значение энергии связи, а в кристаллах p -типа зоны загибаются вниз, и величина E , наоборот, возрастает.

В результате различия в энергиях связи 2*p* остовных электронов в разных образцах кремния могут достигать примерно ширины запрещенной зоны. Действительно, как показано в [20], экспериментально найденные в разных работах значения *E* для кристаллов *n*-типа лежат в диапазоне 99.3–99.8 eV, а для кристалла *p*-типа — в интервале 98.78–98.90 eV. Приведенные выше значения *E* вполне удовлетворительно согласуются с этими результатами. В хорошем согласии с литературными данными находятся и полученные нами значения поверхностных мод для обеих реконструированных поверхностей кремния.

Обратимся теперь к результатам, относящимся непосредственно к силицидам железа. При этом следует подчеркнуть, что в металлах, в отличие от полупроводников, энергия связи остовных электронов фиксирована. А поскольку почти все силициды железа являются металлами, то значения энергии связи Si 2*p* электронов для них должны быть также фиксированными и не зависеть от условий формирования соединения. В ростовых экспериментах, проведенных с использованием подложки Si(100)2 × 1, авторам удалось синтезировать три стабильных силицида железа (Fe₃Si, ε-FeSi, β-FeSi₂), три фазы метастабильных силицидов (FeSi с CsCl структурой, γ-FeSi₂ и α-FeSi₂) и твердый раствор Fe–Si [11–13,15]. При этом богатый железом силицид Fe₃Si образовывался как в аморфном состоянии (при комнатной температуре подложки), так и в виде кристаллической фазы, возникшей в процессе отжига образца, и значения энергий связи Si 2*p* электронов несколько различались.

В опытах, выполненных с использованием подложек Si(111)7 × 7, были получены только две стабильные фазы — ε-FeSi и β-FeSi₂ и одна метастабильная — FeSi со структурой типа CsCl [14,15]. Также на этой грани кремния наблюдалось формирование твердого раствора кремния в железе. Анализ всей совокупности измеренных спектров показал, что значения энергий связи Si 2*p* электронов, полученные для каждой из перечисленных выше фаз силицидов железа в различных экспериментах, различаются между собой не более чем на 0.06 eV. Это позволяет утверждать, что каждое из синтезированных соединений вне зависимости от условий его формирования и типа использованной подложки, действительно, характеризуется вполне определенной энергией связи *E*.

Результаты, полученные для всех сформированных силицидов, в обобщенном виде представлены на рисунке. На этом графике точки, определяющие значения *E* для разных силицидов, для наглядности представления данных разнесены по оси абсцисс в соответствии с химическим составом силицида (процентным содержанием в нем кремния). При этом для силицида железа Fe₃Si приведены данные, полученные для кристаллической фазы. Из рисунка видно, что для стабильных фаз силицидов железа увеличение содержания кремния приводит к возрастанию значений *E* от 99.02 eV для Fe₃Si до 99.5 eV для β-FeSi₂. В эту же закономерность вписываются и



Зависимость энергии связи Si 2*p* электронов в ряду силицидов железа от их элементного состава (содержания кремния в соединении). Представлены также данные для твердого раствора Fe–Si и различных образцов монокристаллического кремния.

данные, полученные для твердого раствора кремния в железе, если принять, что содержание кремния в формирующемся растворе составляет, согласно [21], примерно 10%. Отмеченная зависимость, как видно из рисунка, близка к линейной. Природа ее, по-видимому, обусловлена тем, что в ряду Fe–Si → Fe₃Si → ε-FeSi → β-FeSi₂ происходит постепенный переход от металла к полупроводнику. Действительно, если твердый раствор Fe–Si является типичным металлом, то богатый железом силицид Fe₃Si — „плохим“ металлом, а моносилицид ε-FeSi — полуметаллом с энергетическим зазором на уровне Ферми, равным 0.05 eV. Что же касается дисилицида β-FeSi₂, то он — типичный полупроводник.

Поскольку межатомная релаксация в акте фотовозбуждения остовного электрона наиболее сильно выражена для металлов, вклад ее в данном ряду убывает [22]. Это должно приводить к возрастанию энергии связи Si 2*p* электронов, что и наблюдается в эксперименте. В пользу приведенной трактовки свидетельствуют также данные, полученные для энергий связи остовных электронов Fe 3*p*. Энергии связи для них в данном ряду силицидов также возрастают. Заметим, что если бы наблюдаемый эффект был связан с начальными состояниями атомов железа и кремния и был бы обусловлен изменением их эффективных зарядов, то изменения значений энергий связи электронов в атомах Fe и Si имели бы противоположный знак. Но, как указано выше, обе энергии связи возрастают, что может происходить лишь в случае, когда определяющую роль играют эффекты, связанные с конечным состоянием атомов, а именно — с ослаблением влияния релаксационных процессов, протекающих при появлении дырки на остовном уровне атома. Слабая выраженность эффектов, связанных с начальными состояниями атомов Fe и Si в разных силицидах, может быть объяснена тем, что данные элементы характеризуются близкими значениями электроотрицательности.

Что же касается метастабильных силицидов железа, то данные, полученные для них, не вписываются в рассмотренную выше закономерность. Так, например, величина энергии связи Si $2p$ электронов в моносилициде FeSi со структурой типа CsCl заметно превышает соответствующее значение, полученное для стабильного силицида ϵ -FeSi. В работах [7,23] было высказано предположение о том, что в метастабильных силицидах с решеткой типа CsCl имеется небольшая составляющая ионной связи. Если это справедливо, то возрастание E для FeSi с CsCl структурой, по сравнению с ϵ -FeSi, можно связать с изменением начального состояния атомов Si, обусловленным незначительной передачей заряда атомам железа. Меньшие значения энергий связи электронов в метастабильных дисилицидах γ -FeSi₂ и α -FeSi₂ по сравнению с β -FeSi₂ можно объяснить тем, что они являются металлами и в них большую роль играют релаксационные эффекты.

Таким образом, данные, полученные для стабильных фаз силицидов железа, синтезированных методом твердофазной эпитаксии на разных гранях монокристаллического кремния, свидетельствуют о том, что энергия связи Si $2p$ электронов в этих соединениях возрастает с увеличением содержания в них кремния, и это обусловлено эффектом межатомной релаксации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-02-01009) и Российско-Германской лаборатории на установке BESSY.

Список литературы

- [1] Gallego J.M., Garefa J.M., Alvarez J., Miranda R. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 20. P. 3339.
- [2] Sirotti F., De Santis M., Rossi G. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 11. P. 8299.
- [3] Sirotti F., De Santis M., Jin V., Rossi G. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 16. P. 11 134.
- [4] Probst M., Denecke R., Whelan C., Kinne M., Borgman D., Steinruck H.-P. // Surf. Interface Anal. 2002. Vol. 34. P. 744.
- [5] Egert B., Panzner G. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 4. P. 2091.
- [6] Satto T., Yamamoto H., Asaoka H., Hasaharu M., Imamura M., Matsubayashi N., Tanaka T., Shimada H., Hojou K. // Analytical Sci. 2001. Vol. 17. Suppl. P. 11 073.
- [7] Hong S., Wetzel P., Gewinner G., Bolmont D., Pirri C.J. // Appl. Phys. 1995. Vol. 78. N 9. P. 5404.
- [8] Hong S., Kafader U., Wetzel P., Gewinner G., Pirri C. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. N 24. P. 17 667.
- [9] Hong S., Pirri C., Wetzel P., Gewinner G. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 19. P. 13 040.
- [10] Ruhrnschopf K., Bogmann D., Wedler G. // Thin Solid Films. 1996. Vol. 280. N 1–2. P. 171.
- [11] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е. // ЖТФ. 2005. Т. 75. № 9. С. 106.
- [12] Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 10. С. 1898.

- [13] Gomoynova M.V., Pronin I.I., Malygin D.E., Voronchikhin A.S., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L. // Surf. Sci. 2007. Vol. 601. P. 5069.
- [14] Гомоюнова М.В., Малыгин Д.Е., Пронин И.И. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 8. С. 1518.
- [15] Pronin I.I., Gomoynova M.V., Malygin D.E., Vyalikh D.V., Dedkov Yu.S., Molodtsov S.L. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 104. N 10. P. 104914.
- [16] Pi T.-W., Hong I.-H., Cheng C.-P., Wertheim G.K. // J. Electron Spectroscopy. Related. Phenomena. 2000. Vol. 107. P. 163.
- [17] Koh H., Kim J.W., Choi W.H., Yeom H.W. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 67. N 7. P. 073 306.
- [18] Uhrberg R.I.G., Kaurila T., Chao Y.-C. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N 4. P. R1730.
- [19] Гомоюнова М.В., Пронин И.И. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1.
- [20] Himpsel F.J., Hollinger G., Pollak R.A. // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 28. N 12. P. 7014.
- [21] Alvarez J., Vazquez de Parga A.L., Hinarejos J.J. et al. // Rev. B. 1993. V. 47. N 23. P. 16 048.
- [22] Гомоюнова М.В. // УФН. 1982. Т. 136. № 1. С. 105.
- [23] Mader K., von Kanel H., Baldereschi A. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. N 7. P. 4364.