

УДК 538.915

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

© 2002 г. С. И. Курганский, Е. В. Левицкая, Н. С. Переславцева

Воронежский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Дисилицид молибдена известен с 1907 года, с тех пор он используется в качестве антикоррозионного покрытия в условиях высоких температур [1]. Активное развитие новых, микро- и нанотехнологий существенно расширило область его применения. Такую важную характеристику кремниевых интегральных схем как высокая их устойчивость к царапанью обеспечивает MoSi_2 , обладающий большой микротвердостью 1200, 7 кг/мм² (груз 100 г) [2]. Напыление этого вещества на электроды высокотемпературных термопар обусловлено независимой от температуры абсолютной термо-э.д.с. (при температуре выше 500 °С) [3]. Жидкая фаза MoSi_2 хорошо смачивает и связывает тугоплавкие металлы и выступает в качестве высокотемпературного припоя [4]. Изучение поведения этого соединения при атмосферном и пониженном (66.5 Па) давлениях показало перспективность использования MoSi_2 в качестве покрытий на авиационных конструкциях в условиях пониженного давления при высоких температурах [5]. Значительная стойкость к окислению MoSi_2 при нагревании, как на воздухе, так и в токе кислорода [2] позволила ему обеспечивать защитные покрытия на интерметаллических соединениях в условиях повышенной температуры [6]. Интенсивное применение MoSi_2 потребовало детального изучения таких его свойств как электрофизических [7—13], оптических [14, 15], коррозионных [16], спектральных характеристик [17—21], а также электронной структуры [22—26], эластичных констант [27]. Проведенный в данной работе теоретический расчет спектральных характеристик MoSi_2 и сравнение полученных результатов с известными экспериментальными данными [17, 18, 20] должны способствовать лучшему пониманию электронных свойств этого соединения.

МЕТОД РАСЧЕТА

Самосогласованный расчет спектральных характеристик кристалла MoSi_2 проводился в рамках метода линейризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ). Формулировка метода и основные принципы подробно изложены в [28]. Спектральные характеристики вычислялись в локальном приближении функционала плотности с использованием обменного корреляционного потенциала в аппроксимации [29] и скалярного релятивистского приближения [30], которое учитывает все релятивистские эффекты, кроме спин-орбитального расщепления. Детали реализации метода ЛППВ подробно описаны нами в [31]. Соединение MoSi_2 претерпевает аллотропическое превращение в температурном интервале 1700—1850 °С [32]. Низкотемпературный α - MoSi_2 кристаллизуется в объемноцентрированную тетрагональную структуру (рис. 1) (пространственная группа $D_{4h}^{17} - I4/mmm$) с параметрами $a = b = 0.3202$ нм, $c = 0.7852$ нм, $c/a = 2.452$ [33]. Другая разновидность, β - MoSi_2 , имеет гексагональную структуру ($D_{6h}^4 - P6_22$) с параметрами $a = 0.4642 \pm 0.0005$ нм, $c = 0.6529 \pm 0.0005$ нм, $c/a = 1.406$ [32]. Расчет α - MoSi_2 проводился на базе 176 ЛППВ, причем разложение базисной функции по сферическим гармоникам проводилось вплоть до $l = 7$.

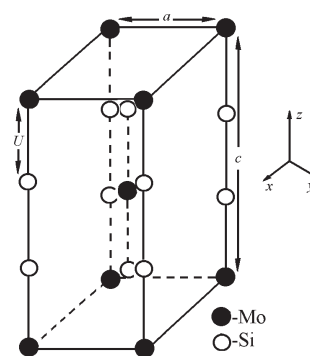


Рис. 1. Объемноцентрированная ячейка MoSi_2

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

$M_{4,5}$ -спектр Mo (рис. 2 (a)) отражает распределение электронов p - и f -симметрии. Согласно расчету, спектр практически полностью обусловлен p -состояниями Mo, поскольку вклад f -состояний незначителен. Главный максимум $M_{4,5}$ полосы Mo приходится на 2.2 эВ ниже уровня Ферми (E_F). Вторая достаточно интенсивная особенность находится в области от -8 до -10 эВ. В области 5—6 эВ ниже E_F в валентной зоне наблюдается слабо различимый наплыв. Энергетическое положение этих характерных особенностей соответствует максимумам плотности p -состояний Mo и экспериментальному спектру [18]. Кроме того, как видно из рисунка 2 (a), вблизи уровня Ферми в области от -0.5 до -1 эВ в эксперименте [18] наблюдается слабый наплыв, присутствующий также в расчете. Его возникновение авторы [18] объясняют спин-дублетным расщеплением основного $3d$ -уровня. В работе [18] расщепление составляет 1.1 эВ, а в исследованиях [21] и [20] получены другие значения этой величины: ~2 и 2.1 эВ соответственно. Однако проведенный нами полурелятивист-

ский расчет не учитывает спин-орбитального расщепления основных уровней. Другими словами, рассчитанная полоса не является наложением M_4 и M_5 -полос, наблюдаемых экспериментально, а M_5 -эмиссионной полосой. Тем не менее, упомянутый выше наплыв в прифермиевской области присутствует в расчетном спектре, поэтому он вполне может быть интерпретирован как обычный переход.

$N_{2,3}$ -эмиссионная полоса Mo (рис. 2 (a)) формируется электронами s - и d -симметрии. Рассчитанный нами спектр имеет одну характерную особенность, расположенную на расстоянии 2.1 эВ ниже E_F и соответствующую d -состояниям, поскольку s -состояния существенного вклада в формирование спектра не вносят. Как видно из рисунка 2 (a), расчет достаточно хорошо согласуется с экспериментом [18], но в структуре спектра [18] наблюдается слабый наплыв в области 8—9 эВ ниже уровня Ферми. Согласно вычислениям, отсутствие этой особенности в нашем спектре связано с низкой плотностью состояний s - и d -электронов в этой области энергий, таким образом, мы, как и авторы [18], не можем интерпретировать механизм образования этой особенности.

На рисунке 2 (b) представлены рассчитанные нами рентгеновские эмиссионные K - и $L_{2,3}$ -спектры Si. K -спектр обусловлен распределением электронов p -симметрии в валентной зоне. Согласно нашему расчету эта полоса имеет две характерные особенности. Главный максимум приходится на -2.2 эВ и имеет симметричную форму. Другая менее интенсивная особенность расположена при энергии связи 5.5 эВ. Энергетическое положение этих характерных пиков совпадает с экспериментальными данными [17, 18], но также имеются небольшие несоответствия. Эти различия проявляются в асимметричности главного максимума экспериментального спектра и в величине отношения интенсивностей этих характерных особенностей в [17, 18] и расчете. Кроме того, в области от -8 до -11 эВ в спектре авторов [18] имеется два слабых наплыва (рис. 2 (b)), которые в нашем расчете проявляются не столь четко.

$L_{2,3}$ -полоса Si (рис. 2 (b)) отражает состояния s - и d -симметрии. На рисунке 2 (b) представлены $L_{2,3}$ -спектр и вклады в него от s - и

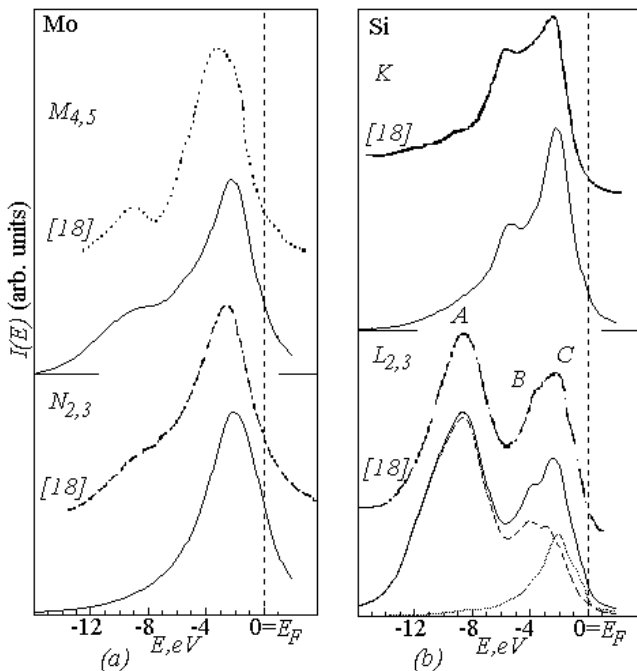


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные расчетные и экспериментальные [18] спектры MoSi2 различных серий: (a) $M_{4,5}$ - и $N_{2,3}$ -спектры Mo, (b) K - и $L_{2,3}$ -спектры Si, вклады s - и d -состояний в $L_{2,3}$ -спектр обозначены точечной и пунктирной линиями соответственно

d -состояний Si, обозначенные сплошной, штриховой и точечной линиями, соответственно. Как видно из рисунка 2 (b), в структуре спектра наблюдается три характерные особенности, энергетическое положение и форма которых соответствует экспериментальным данным [17, 18]. Основной максимум A имеет почти симметричную форму и находится на расстоянии 8.8 эВ ниже уровня Ферми. Его полуширина составляет 5.4 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 5.1 эВ [18]. В соответствии с расчетом, этот пик полностью обусловлен s -состояниями. Вторая характерная особенность C, по интенсивности несколько меньше A, расположена при -2.3 эВ и образована в равной мере s - и d -состояниями. Третий по интенсивности пик B, расположенный на расстоянии -3.8 эВ от уровня Ферми, обусловлен преимущественно s -состояниями с небольшой примесью d -состояний (рис. 2 (b)).

Мы провели расчет фотоэлектронных спектров MoSi_2 при различных энергиях возбуждающего пучка ($h\nu = 12\text{—}1486$ эВ) и сравнили с известным экспериментом [20] (рис. 3). При энергии возбуждения $12\text{—}34$ эВ спектр обусловлен преимущественно p - и d -состояниями молибдена. Состояния кремния дают лишь незначительный вклад в главный максимум при 2.1 эВ ниже уровня Ферми. При этом относительная доля p - и d -состояний молибдена в структуру спектра возрастает с увеличением энергии возбуждающих фотонов. Однако, как видно из рис. 3, при $h\nu = 52\text{—}100$ эВ роль электронов кремния s - и p -симметрии существенно больше, чем при более низких энергиях возбуждения. Спектр у дна валентной зоны отражает распределение s -состояний кремния, а главный максимум сформирован p -состояниями кремния и d -состояниями молибдена. При дальнейшем возрастании энергии возбуждения до $h\nu = 120$ эВ вклад электронов d -симметрии молибдена в главный пик вновь становится доминирующим, но структура спектра у дна валентной зоны, так же как и при более низких энергиях возбуждающих фотонов, отражает распределение s -состояний кремния. При $h\nu = 1486$ эВ спектр почти полностью обусловлен d -состояниями молибдена, хотя s -состояния кремния дают заметный вклад в спектр у дна валентной зоны.

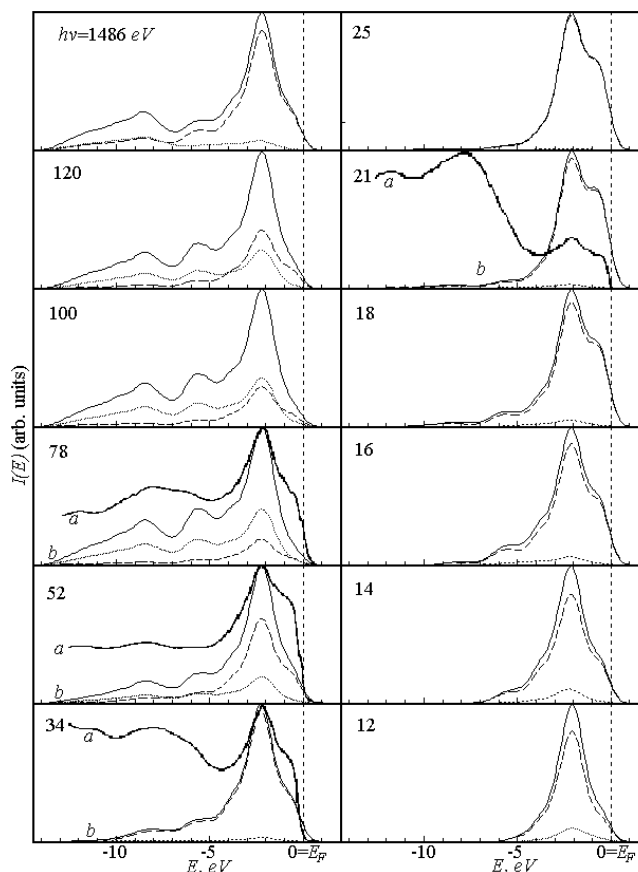


Рис. 3 Фотоэлектронные спектры MoSi_2 : а — настоящий расчет (вклады в спектр от состояний Mo и Si обозначены штриховой и пунктирной линиями соответственно), б — эксперимент [20]

ВЫВОДЫ

Рентгеновские эмиссионные M_5 - и $N_{2,3}$ -спектры Mo имеют один главный максимум, приходящийся на -2.2 эВ. Энергетическое положение пиков этих спектров соответствует максимумам плотности p - и d -состояний Mo. K -спектр Si представляет собой двугорбую структуру (пики при -2.2 эВ и -5.5 эВ), отражающую p -состояния Si. Главный максимум $L_{2,3}$ -полосы Si обусловлен преимущественно вкладами s -состояний кремния. В прифермиевской области спектр в равной степени обусловлен s - и d -электронами Si.

Анализ фотоэлектронных спектров показал, что при малых ($12\text{—}34$ эВ) и при больших ($120\text{—}1486$ эВ) энергиях возбуждения основной вклад в структуру спектра дают d -состояния Mo, а при промежуточных энергиях в формировании спектра участвуют также p - и s -состояния Si.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hoenigschmid O.* // *Monatsh. Chem.* 1907. V. 28. P. 1017.
2. *Мьюрарка III.* Силициды для СБИС. М. Мир. 1986.
3. *Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М.* Силициды. М. Металлургия. 1979.
4. *Cherniak G. B., Elliot A. G.* // *J. Amer. Ceram. Soc. Bul.* 1964. V. 47. № 3. P. 136—139.
5. *Regan R. E., Baginski W. A., Krier C. A.* // *J. Amer. Ceram. Soc. Bul.* 1976. V. 46. № 5. P. 502.
6. *Ignat S., Sallamand P., Nichici A., Vannes A.B., Grevey D., Cicala E.* // *Optics & Laser Technology.* 2001. V. 33. P. 461.
7. *Laborde O., Thomas O., Senateur J. P., Madar R.* // *J. Phys. F.* 1986. V. 16. № 11. P. 1745.
8. *Machizuki T., Shibata K., Inoue T., Ohuchi K.* // *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 1978. V. 17. № 1. P. 37.
9. *Crowder B.L., Zirinsky S.* // *IEEE J. Solid State Cir.* 1979. sc-14. P. 291.
10. *Murarka S. P., Fraser D. B., Retajczyk T. F., Sheng T. T.* // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. № 9. P. 5380.
11. *Crow T. P., Steckl A. J.* *Technical Digest. New York. IEEE.* 1979.
12. *Saraswat K. C.* *Technical Digest. New York. IEEE.* 1979.
13. *Lasjaunias J.C., Saint-Paul M., Laborde O., Thomas O., Senateur P., Madar R.* // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. № 17. P. 10364.
14. *Murarka S. P.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1980. V. 17. P. 775.
15. *Nava F., Tu K. N., Thomas O., Senateur J. P., Madar R., Borghesi A., Guizzetti G., Gottlieb U., Laborde O., Bisi O.* // *Mater. Sci. Rep.* 1993. V. 9. P. 141.
16. *Petrovic J. J.* // *Mat. Res. Soc. Bul.* 1993. V. 18. P. 35.
17. *Немошкаленко В.В., Шпак А.П., Кривицкий В.П., Николаев Л.И., Юнко Л.М.* // *Изв. АН СССР сер. физ.* 1974. Т. 38. 3. С. 639.
18. *Шулаков А. С., Зимкина Т. М., Фомичев В. А., Нешпор В.С.* // *Изв. АН СССР сер. физ.* 1977. Т. 41. № 1. С. 216.
19. *Domashevskaya E. P., Yurakov Yu. A.* // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1998. V. 96. P. 195.
20. *Weaver J. H., Moruzzi V. L., Schmidt F. A.* // *Phys. Rev. B.* 1981. V. 23. № 6. P. 2916.
21. *Spier W., v. Leuken E., Fuggle J. C., Sarma D. D., Kumar L., Dauth B., Buschow K. H.* // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. № 9. P. 6008.
22. *Bhattacharyya B.K., Bylander D.M., Kleinman L.* // *Phys. Rev. B.* 1985. V. 32. № 12. P. 7973.
23. *Shaoping Tang and Zhang Kaiming.* // *J. Phys. C.* 1988. V. 21. № 8. P. 1496.
24. *Antonov V. N., Yavorsky B. Yu., Shpak A. P., Perlov A. Yu.* // *Физика низких температур.* 1994. Т. 20. № 9. С. 934.
25. *McMahan A. K., Klepeis J. E., van Schilfgaard M., Methfessel M.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 50. P. 10742.
26. *Andersen O. K., Jepsen O., Antonov V. N., Antonov V. N., Yavorsky B. Yu., Perlov A. Yu., Shpak A.P.* // *Physica B.* 1995. V. 204. P. 65.
27. *Alouani M., Albers R.C., Methfessel M.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. № 8. P. 6500.
28. *Vosko S.N., Wilk L., Nusair M.* // *Can. J. Phys.* 1980. V. 58. № 8. P. 1200.
29. *Koelling D. D., Arbman G. O.* // *J. Phys. F.* 1975. V. 5. № 11. P. 2041.
30. *MacDonald A. H., Pickett W. E., Koelling D. D.* // *J. Phys. C.* 1980. V. 13. № 14. P. 2675.
31. *Курганский С. И., Переславцева Н. С.* // *Конденсированные среды и межфазные границы.* Т. 3, 3, 251 (2001).
32. *Свечников В. Н., Кочержинский Ю. А., Юнко Л. М.* // *ДАН УССР. сер. А.* 1970. № 6. С. 553.
33. *Goldschmidt H. J.* *Interstitial Compounds.* Plenum. New York 1967.