

УДК 538.915

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСИЛИЦИДОВ РУТЕНИЯ И ОСМИЯ

© 2004 С. И. Курганский, Е. В. Бабушкина, Н. С. Переславцева*

Воронежский государственный университет

**Воронежская государственная технологическая академия*

Теоретическое исследование электронной структуры RuSi и OsSi проводилось в рамках самосогласованного метода линеаризованных присоединенных плоских волн. Согласно расчету зонной структуры и плотностей электронных состояний (ПЭС) в строении валентной зоны изоструктурных соединений много общего. Анализ рентгеновских эмиссионных спектров показал наличие слабой ковалентной связи Si–Si в RuSi и OsSi.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий с каждым годом научный интерес к силицидам переходных металлов (ПМ) обусловлен необходимостью поиска новых материалов для космической, атомной и полупроводниковой техники, энергетики. Силициды ПМ представляют обширный класс соединений, обладающих многими технически необходимыми свойствами, такими как химическая и температурная стабильность, низкое сопротивление и технологичность. Эти свойства делают силициды ПМ перспективными неорганическими материалами для развивающихся новых областей техники, связанных с использованием высоких температур, скоростей, нагрузок, агрессивных сред. К ряду таких соединений относятся моносилициды рутения и осмия. Особый интерес для ученых представляет изучение не только полезных в практическом отношении свойств силицидов, но и электронной структуры материалов, во многом обуславливающей эти свойства. Поскольку понимание механизма образования химических связей и взаимодействий на границе раздела металл–кремний является одной из важнейших задач современной науки, используются новейшие методы рентгеновской эмиссионной спектроскопии для анализа твердофазных реакций, протекающих на границе металл–кремний. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия применяется для установления взаимодействий происходящих на поверхности. Тем не менее, изучению электронной структуры моносилицидов рутения и

осмия исследователи не уделили должного внимания, несмотря на широкие возможности современных методов исследования.

В данной работе представлены результаты прямого самосогласованного теоретического исследования объемных образцов RuSi и OsSi. Были рассчитаны зонная структура, полная и локальные парциальные плотности электронных состояний. Проведено моделирование рентгеновских эмиссионных спектров различных серий атомов и фотоэлектронных спектров для энергий возбуждающего пучка 12–1487 эВ. Проинтерпретированы особенности спектральных характеристик в сопоставлении с известными экспериментальными данными [1–4].

МЕТОД РАСЧЕТА

Моносилициды рутения и осмия имеют две кристаллические модификации типа FeSi и CsCl, принадлежащие к кубической сингонии. Соединения в структуре FeSi стабильны при низких температурах (до 1300 °C [5]), модификация с CsCl — при высоких температурах. Соединения, кристаллизующиеся в структуру типа FeSi, являются узкозонными проводниками, а в CsCl — металлами [6]. Был проведен самосогласованный расчет электронной структуры методом линеаризованных присоединенных плоских волн [7] RuSi и OsSi, кристаллизующихся в структурный тип CsCl (пространственная группа — Pm3m) с параметрами решетки $a = 0.2914$ [2] и 0.2963 нм [5], соответственно. Краткое описание вычислительных проце-

дур спектральных характеристик приведено в [8]. Близость параметров решеток и изоструктурность этих материалов позволяет установить закономерности формирования их электронного строения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка 1, на котором представлены зонные структуры RuSi и OsSi, валентные зоны формируются из семи энергетических зон, отражающих преимущественно *d*-состояния металла (Me) с примесью *p*- и *s*-состояний Si. Согласно расчету, ширина валентной зоны соединений состав-

ляет 13.53 и 13.95 эВ для RuSi и OsSi соответственно. Уровень Ферми пересекают две энергетические зоны: шестая и седьмая по счету от дна валентной зоны. Шестая энергетическая зона пересекает уровень Ферми (E_F) в окрестности точки R и является зоной свободных состояний в этой области. Седьмая зона проходит через E_F по направлениям ΓR и RM , образуя две небольшие области занятых состояний (рис. 1). Как видно из рис. 1 и 2, формы кривых зонного расчета соединений и распределения ПЭС по валентной зоне почти идентичны. Наибольший вклад в полную ПЭС вносят *d*-состояния Me в интервале от -1эВ до -6.5 эВ в RuSi и от -0.5 эВ до -6.5 эВ в OsSi. Согласно нашим данным, состояния Me *s*-симметрии вносят незначительный вклад при энергии связи 7 эВ, вклад *p*-состояний Me неощутим по сравнению с вкладами других состояний металла. В области от дна валентной зоны до -9 эВ преобладают *s*-состояния Si. В окрестности 2 эВ ниже E_F наблюдается значительная примесь *d*-состояний Si. В области 7 эВ ниже уровня Ферми вклад электронов Si *p*-симметрии сопоставим с *d*-состояний Me. Идентичная форма строения энергетических зон моносилицидов может быть объяснена в рамках модели жестких зон [9, 10]. Согласно данной модели, различия в электронном строении близких по кристаллической структуре соединений проявляется в виде сдвига уровня Ферми относительно дна валентной зоны. Направление и величина этого сдвига определяется числом валентных электронов и минимальным расстоянием между атомами. Поскольку число валентных электронов у RuSi и OsSi одинаковое, а минимальное расстояние мало отличается (0.0043 нм), то сдвиг уровня Ферми незначителен.

На рисунке 3 проведено сопоставление рассчитанных рентгеновских эмиссионных спектров различных серий для атомов кремния RuSi и OsSi с известными экспериментальными данными [1—3].

Согласно дипольным правилам отбора K и L_1 -спектры Si отражают распределение *p*-состояний Si по валентной зоне (рис. 3). K - и L_1 -спектры Si имеют двугорбую структуру, главный пик расположен при энергии связи 5.8 эВ, вторая по интенсивности особенность при 3 эВ ниже E_F . Как видно из рис. 3, рас-

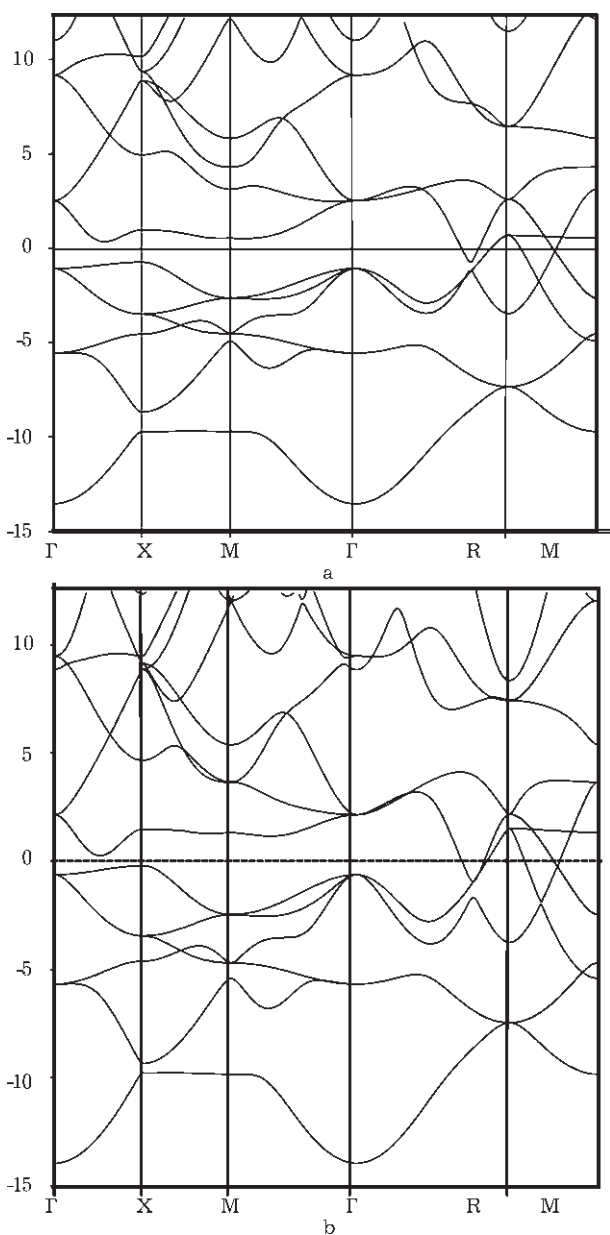


Рис. 1. Зонные структуры: *a* — RuSi и *b* — OsSi

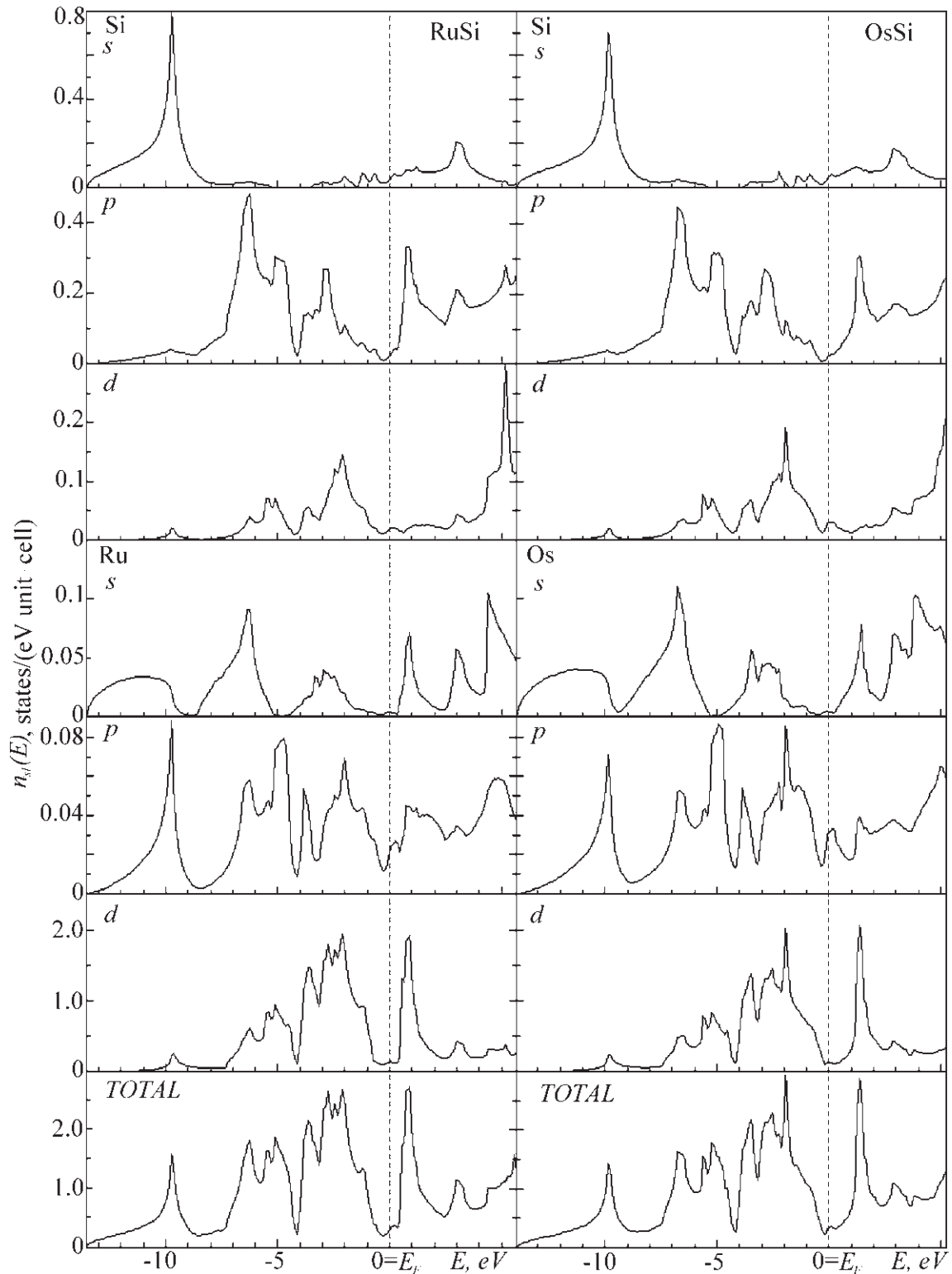


Рис. 2. Полные и локальные парциальные ПЭС: *a* — RuSi и *b* — OsSi

считанные спектры по форме хорошо согласуются с экспериментом [2]. Однако существует различие в энергетическом положении особенностей расчетных полос и экспериментальной [2]. Экспериментальный спектр сдвинут на 1.5 эВ к E_F по сравнению

с расчетом, что не коррелирует с данными расчета распределения *p*-состояний по валентной зоне как авторов [2], так и с нашими. По мнению авторов [2], смещение особенностей спектра к уровню Ферми обусловлено гибридизацией *3p*-состояний Si и *5d*-Me.

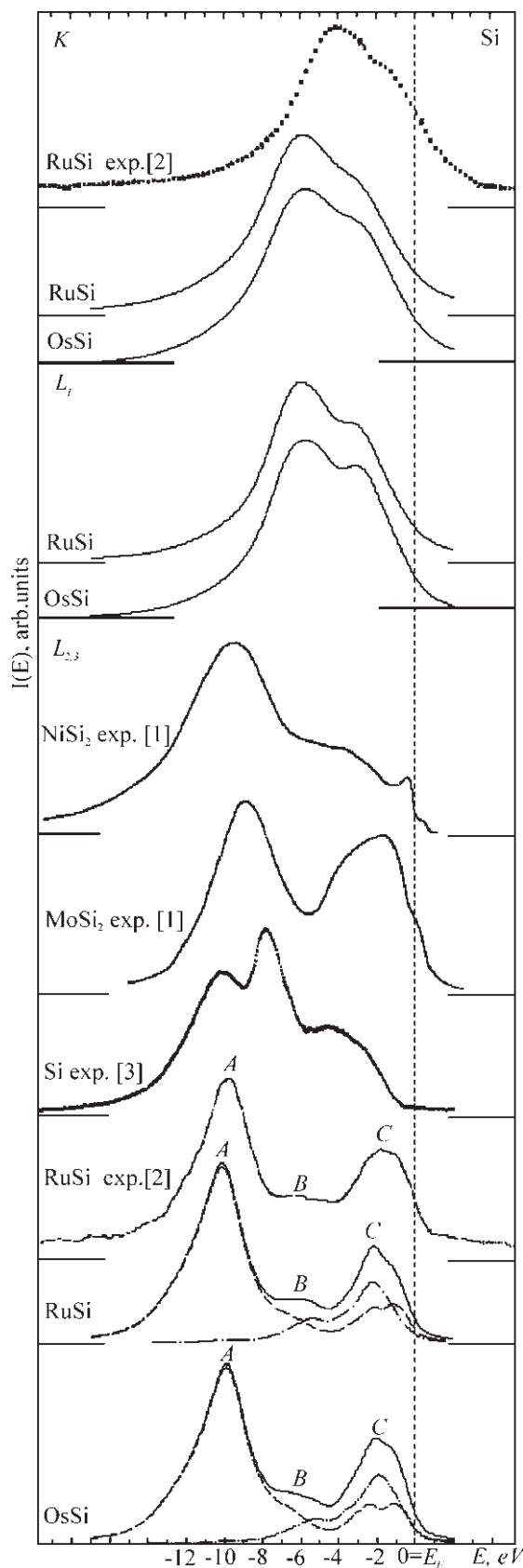


Рис. 3. K -, L_3 -, $L_{2,3}$ -рентгеновские эмиссионные спектры $RuSi$ и $OsSi$. Вклады в s - и d -состояний в $L_{2,3}$ -спектр обозначены пунктирной и штрихпунктирной линиями соответственно

$L_{2,3}$ -спектр Si (рис. 3) отражает распределение s -, d -состояний кремния по валентной зоне (вклад s - и d -состояний обозначен пунктирной и штрихпунктирной линией соответственно). $L_{2,3}$ -полоса Si имеет три характерные особенности энергетическое положение, которых приведено в таблице. Главный максимум A обусловлен практически только s -состояниями. Второй по интенсивности пик C и особенность B сформированы в равной степени как электронами d -, так и s -симметрии. Как видно из рис. 3, рассчитанные и экспериментальный [2] спектр $RuSi$ довольно хорошо согласуются. Поскольку ранее моносилициды довольно мало исследовались как на экспериментальном, так и на теоретическом уровне, данных о характере химической связи и закономерностях ее формирования недостаточно. Для дополнения исследования было проведено сопоставление результатов расчета с известными экспериментами для соединений, близких по составу, структуре и характеру химической связи: $NiSi_2$ [1], $MoSi_2$ [1] и монокристаллическим кремнием [3]. Сравнение показало, что в экспериментальных [1, 2] и расчетных спектрах силицидов расщепления главной особенности спектра, имеющегося в чистом монокристаллическом кремнии и обусловленного ковалентными связями $Si-Si$ [3], не наблюдается. Главный пик $L_{2,3}$ -спектров Si моносилицидов (рис. 3) значительно уже, чем в дисилицидах. Согласно расчету, его полуширина составляет 3.2 эВ, тогда как в дисилицидах — 5.1 эВ. Наличие такого узкого максимума в моносилицидах свидетельствует об ослаблении ковалентной связи $Si-Si$, тогда как в дисилицидах (и тем более чистом монокристаллическом кремнии) это взаимодействие играет ведущую роль в процессе образования химической связи.

На рис. 4 приведены рассчитанные фотоэлектронные спектры моносилицидов ру-

Таблица
Энергетическое положение главных особенностей $L_{2,3}$ -спектра Si $RuSi$ и $OsSi$ (эВ)

Соединение	A	B	C
$RuSi$ [3]*	-9.5	-5.9	-1.7
$RuSi$ [расчет]	-9.9	-5.6	-2.0
$OsSi$ [расчет]	-9.9	-5.6	-2.0

* Данные взяты из рис. 1 в работе [2].

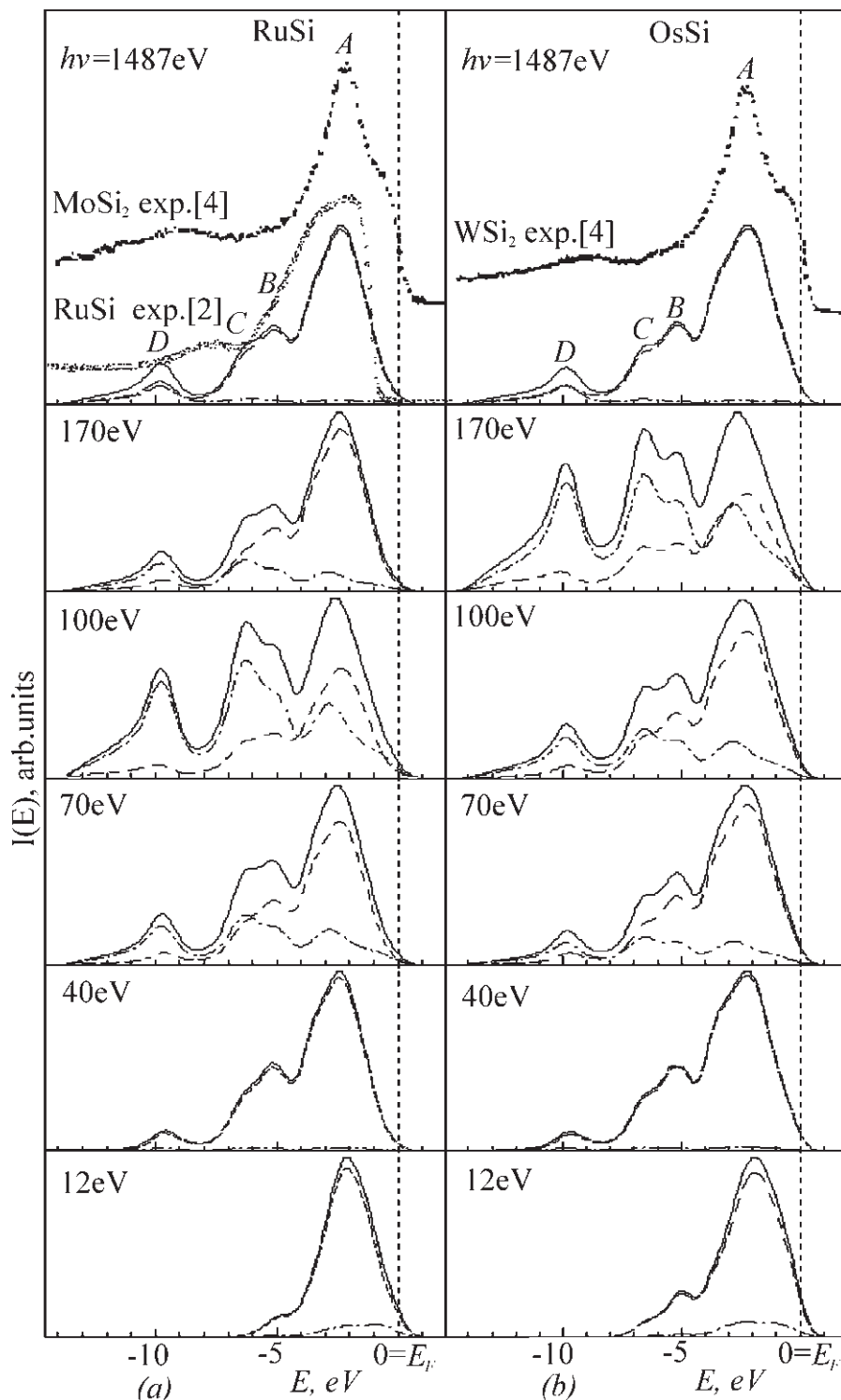


Рис. 4. Теоретические фотоэлектронные спектры RuSi и OsSi. Вклады атомов Me и Si в общий спектр обозначены пунктирной и штрих пунктирной линиями соответственно

тения и осмия для различных значений энергий возбуждения ($h\nu$). Главный максимум A всех спектров обусловлен преимущественно d -состояниями атома металла. С увеличением энергии возбуждения с 12 эВ до 1487 эВ происходит небольшой энергетический сдвиг этого пика с -2.1 до -2.35 эВ в спектрах

RuSi и -1.88 до -2.24 эВ для OsSi. С увеличением энергии квантов от 17 эВ до 25 эВ интенсивность особенности B, расположенной в области -5 эВ, в возрастает и появляется дополнительная структура C, расположенная при -6.4 эВ для RuSi и -6.7 эВ для OsSi. Одновременно с этим в структуре спек-

тров возникает особенность D в области 10 эВ ниже E_F , обусловленная s -состояниями. Как видно из рис. 4, спектры соединений очень схожи по форме, однако в характере трансформации спектров с возрастанием энергии возбуждения существует небольшое отличие. При увеличении энергии возбуждения (70—120 эВ) возрастает вклад s -состояний Si в спектр моносилцида рутения, что проявляется в росте относительной интенсивности пиков D и C (рис. 4 (а)). В спектрах OsSi подобная ситуация наблюдается при более высоких энергиях $h\nu = 100$ —170 эВ. С дальнейшим увеличением энергии возбуждения, относительная интенсивность этих особенностей вновь убывает и форма спектров мало отличается от картины при $h\nu = 40$ эВ.

Согласно расчету ПЭС, пики плотности d -состояния Me расщеплены в довольно широкой области от -1 до -7 эВ (рис. 2), тогда как в MoSi_2 и WSi_2 — от 0 до 3 эВ [11]. Сравнение с экспериментом [2] показало, что структура рассчитанных нами и экспериментальных спектров очень похожа. Однако экспериментальный фотоэлектронный спектр сдвинут относительно расчетного, приблизительно на 1.5 эВ к уровню Ферми. Как уже говорилось выше, это смещение не коррелирует как с нашими расчетами распределения плотности электронных состояний по валентной зоне, так и с расчетом самих авторов [2]. Как уже упоминалось выше, данных о закономерностях формирования валентной зоны моносилцидов довольно мало, поэтому мы провели сравнение рассчитанных спектров RuSi и OsSi с экспериментом для соединений с хорошо изученной валентной зоной и характером химической связи MoSi_2 и WSi_2 [4]. Как видно из рис. 4, основным отличием эксперимента [4] для MoSi_2 и

эксперимента для моносилцида рутения является интенсивный пик в прифермиевской области, согласно [4] преимущественно обусловленный d -состояниями Me. Значительный вклад состояний d -симметрии в структуру фотоэлектронного спектра дисилцидов определяется высокой интенсивностью этих состояний в прифермиевской области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domashevskaya E.P., Yurakov Yu.A. // J. Electron. Spec. and Rel. Phenom. — 1998. — V. 96. — P. 195—208.
2. Yarmoshenko Yu.M., Shamin S.N., Elokhi-na L.V., Dolgih V.E., Kurmaev E.Z., Bartkowski S., Neumann M., Ederer D.L., Goransson K., Nolang B., Engstrom I. // J. Phys.: Condens Matters. — 1997. — V. 9. — P. 9403—9414.
3. Nakamura H., Ivami M., Kusaka M., Akae F., Watabe H. // Phys. Rev. B. — 1990. — V. 41. — P. 12092—12095.
4. Spier W., Kumar L., Sarma D.D., Fuggle J., de Groot R.A. // Phys. Rev. B. — 1989. — V. 39. — P. 6008.
5. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силциды. — М.: Металлургия. — 1979. — 272 с.
6. Goransson K., Engstrom I., Nolang B. // J. Alloys and Compounds. — 1995. — V. 219. — P. 107—110.
7. Koelling D.T., Arbman J.O. // J. Phys. F. — 1975. — V. 5. — № 11. — P. 2041—2054.
8. Kurganskii S.I., Pereslavl'tseva N.S. // Phys. Stat. Sol. — 2000. — V. 218. — P. 431.
9. Animalu A O E 1977 Intermediate Quantum Theory of Crystalline Solids. — New Jersey, Englewood Cliffs: Prentice-Hall. — 574 p.
10. Heine V., Cohen M. L., Weaire D. The Pseudopotential Concept. 1970. — New York — London: Academic Press. — 557 p.
11. Kurganskii S.I., Pereslavl'tseva N.S., Levitskaya E.V., Yurakov Yu.A. // Phys. Stat. Sol. — 2002. — B 233. — P. 306.