

## Исследование дисилицида железа методами электронной спектроскопии

© А.С. Паршин,<sup>1</sup> А.Ю. Игуменов,<sup>1</sup> Ю.Л. Михлин,<sup>2</sup> О.П. Пчеляков,<sup>1,3</sup> В.С. Жигалов<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева, 660014 Красноярск, Россия

<sup>2</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

<sup>3</sup> Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия  
e-mail: aparshin2010@mail.ru

(Поступило в Редакцию 26 октября 2015 г.)

Представлены результаты комплексного исследования дисилицида железа  $\text{FeSi}_2$  методами спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, сечения неупругого рассеяния электронов и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что основной пик в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов  $\text{FeSi}_2$  представляет собой суперпозицию двух неразрешенных пиков — поверхностного и объемного плазмонов. Исследование тонкой структуры спектров сечения неупругого рассеяния электронов посредством их разложения на лоренцево-подобные пики Тоугаарда позволило количественно оценить вклады отдельных процессов потерь энергии в результирующий спектр, определить их природу и энергии.

### Введение

Дисилицид железа  $\text{FeSi}_2$  представляет большой интерес как для фундаментальных, так и для прикладных исследований [1–4]. Получение дисилицида железа осуществляется методами молекулярно-лучевой эпитаксии [5], термического испарения [6–9], твердофазной и реактивной эпитаксии [7,10,11]. Для контроля физико-химических свойств системы  $\text{Fe/Si}$  распространены методы электронной спектроскопии: ожэ-электронная спектроскопия (ОЭС) [4,7,8,10–13], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [1,2,6,9,10,14] и спектроскопия характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) [4,5–8,10–13,15–17].

В спектроскопии ХПЭЭ для идентификации различных фаз силицидов используется энергия объемного плазмона. По разным источникам энергия объемного плазмона для  $\text{FeSi}_2$  составляет 20.4–21.3 eV [7,11–13,16,17].

Наряду со спектроскопией ХПЭЭ для исследования процессов неупругого взаимодействия электронов с веществом в последнее время наиболее часто используют спектроскопию сечения неупругого рассеяния электронов ( $K\lambda$ -спектроскопия).  $K\lambda$ -спектры рассчитываются из экспериментальных спектров ХПЭЭ по алгоритму Тоугаарда–Чоркендорфа [18] и содержат только однократные потери энергии, интенсивность которых определяется в абсолютных единицах. Спектроскопия сечения неупругого рассеяния электронов находит применение для исследования различных материалов [15,18–32], в работах [26–28] отмечены преимущества  $K\lambda$ -спектров по сравнению со спектрами ХПЭЭ. Комплексное исследование системы  $\text{Fe/Si}$  методами СХПЭЭ и спектроскопии

сечения неупругого рассеяния электронов проведено в работах [15,29,30].

В настоящей работе представлены результаты комплексного исследования дисилицида железа методами СХПЭЭ,  $K\lambda$ -спектроскопии, РФЭС. Разложение экспериментальных  $K\lambda$ -спектров на лоренцево-подобные функции Тоугаарда позволило разделить пики потерь объемной и поверхностной природы [31, 32].

### Методика эксперимента

Образец  $\text{FeSi}_2$  был изготовлен сплавлением смеси кремния и железа в атомном соотношении 2:1 в вакууме не хуже  $10^{-4}$  Па. Рентгеноструктурные исследования подтвердили однофазность полученного сплава. Из полученного сплава вырезали шайбу толщиной приблизительно 1 mm и после шлифовки проводили спектроскопические исследования.

Измерения фотоэлектронных спектров и интегральных спектров потерь энергии отраженных электронов выполнены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре SPECS (Германия). Спектрометр укомплектован сферическим энергоанализатором PNOIBOS MCD9, рентгеновской трубкой с двойным анодом как источником рентгеновского излучения  $\text{Mg } K_{\alpha}$ , электронной пушкой Microfocus EK-12-M (STAIB Instruments) для возбуждения спектров потерь энергии электронов. Для удаления поверхностных загрязнений использовали травление ионами аргона  $\text{Ar}^+$  (ускоряющее напряжение 2.5 kV, ионный ток  $15 \mu\text{A}$ ) с помощью растровой ионной пушки PU-IQE-12/38 (SPECS) непосредственно в камере спектрометра перед регистрацией электронных спектров.

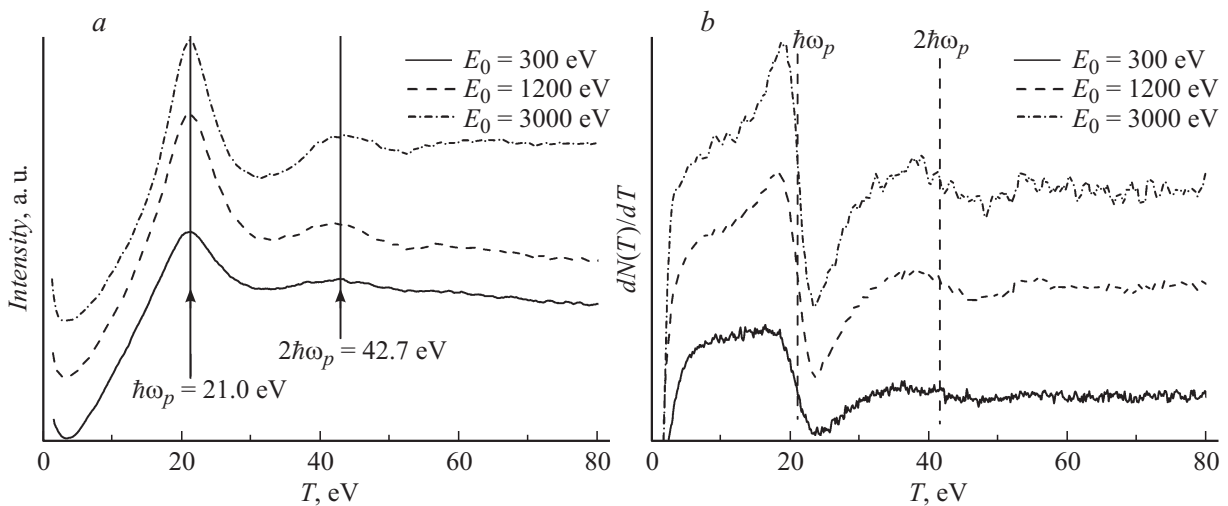


Рис. 1. Интегральные (а) и дифференциальные (б) спектры ХПЭЭ FeSi<sub>2</sub> при разных энергиях первичных электронов.

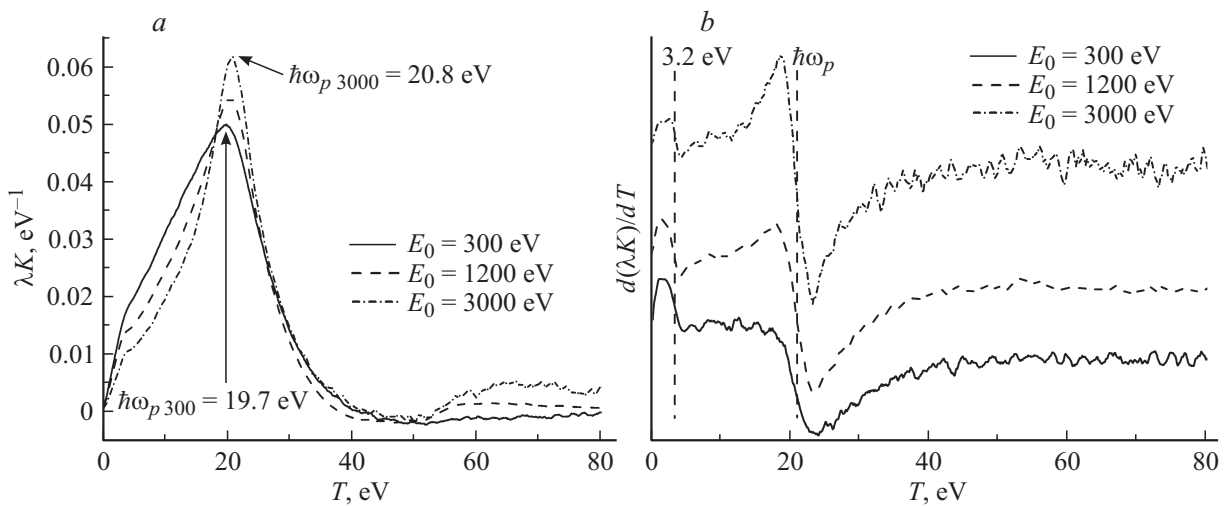


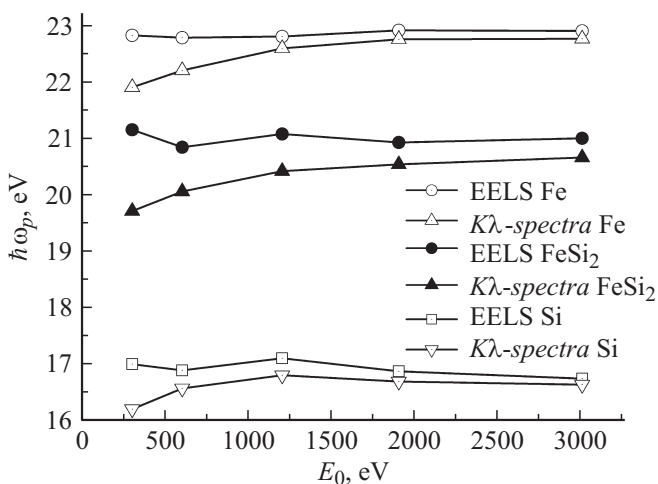
Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) спектры сечения неупругого рассеяния электронов FeSi<sub>2</sub>.

## Экспериментальные результаты

Рентгеновские фотоэлектронные спектры дисилицида железа получены с использованием Mg  $K_{\alpha}$  излучения с энергией 1253.6 eV. Из обзорных спектров методом коэффициентов элементной чувствительности после вычитания фона по методу Ширли определены атомные концентрации Si, Fe и примесных атомов углерода и кислорода. Суммарная концентрация примесей после очистки поверхности ионным травлением не превышала 15%. Отношение атомных концентраций кремния и железа составило 0.66:0.34, что близко к составу исходной смеси сплава. Определены энергии связи фотоэлектронных линий Si 2*p* и Fe 2*p*. Калибровка осуществлялась по 1*s*-линии углерода с энергией 285.0 eV. Энергия связи Si 2*p* составила 99.7 eV. Энергии связи дуплетной линия Fe 2*p*<sub>3/2</sub> и Fe 2*p*<sub>1/2</sub> составили соответственно 707.1 eV и 720.0 eV. Полученные значения энергий связи согласуются с литературными данными для силицидов железа [1,2,16].

Экспериментальные спектры потерь энергии отраженных электронов в интегральном виде  $N(T)$  (рис. 1, а) (где  $N$  — количество отраженных электронов, потерявших энергию  $T$ ) получены в интервале 150 eV с шагом 0.1 eV. Энергия потерь  $T$  рассчитывалась как разность между энергией первичных электронов  $E_0$  (нулевые потери) и энергией отраженных электронов  $E$ ,  $T = E_0 - E$ . Энергии первичных электронов составляли 300, 600, 1200, 1900, 3000 eV.

На интегральных спектрах ХПЭЭ FeSi<sub>2</sub> (рис. 1, а) наблюдаются два пика: интенсивный пик с энергией 21 eV и менее интенсивный с энергией 42.7 eV, соответствующие возбуждению однократного и двукратного объемного плазмона в дисилициде железа [7,11–13,16,17]. Объемная природа этих пиков проявляется в возрастании их относительной интенсивности при увеличении энергии первичных электронов. Для более точного определения энергии пиков потерь и уменьшения влияния бесструктурного фона проведено численное дифференцирование экспериментальных кривых  $N(T)$  (рис. 1, б).



**Рис. 3.** Зависимости энергий объемного плазмона, определенных по спектрам ХПЭЭ и спектрам сечения неупругого рассеяния электронов, от энергии первичных электронов Si, Fe и FeSi<sub>2</sub>.

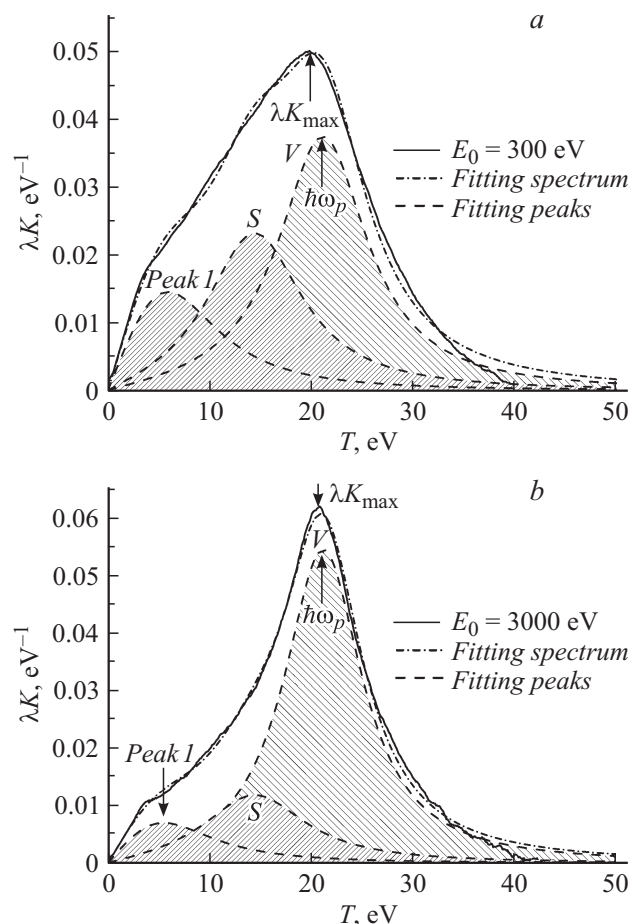
Из экспериментальных спектров потерь энергии отраженных электронов с помощью программного пакета QUASES™XS REELS (Quantitative Analysis of Surfaces by Electron Spectroscopy cross section determined by REELS) [33], согласно алгоритму, предложенному в [18], получены спектры сечения неупругого рассеяния электронов — произведение средней длины неупругого пробега электронов  $\lambda$  и дифференциального сечения неупругого рассеяния  $K(E_0, T)$  (рис. 2, *a*). Спектры сечения неупругого рассеяния электронов отражают вероятность потери энергии  $T$  электроном при однократном рассеянии на средней длине неупругого пробега, отнесенную к единице энергии. Значения максимумов этих спектров определяют вероятности однократных потерь энергии на поверхностные или объемные возбуждения. Абсолютные величины интенсивности потерь энергии в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов позволяют проводить сравнение и анализ спектров разных материалов (в том числе полученных разными авторами) без какой-либо предварительной обработки и нормировки.

Основной пик в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов FeSi<sub>2</sub> (рис. 2, *a*) представляет собой два неразрешенных пика — поверхностный и объемный плазмоны. Об этом свидетельствует уменьшающаяся ширина спектра на половине высоты от 19.1 до 12.5 eV при увеличении энергии первичных электронов от 300 до 3000 eV. При увеличении энергии первичных электронов интенсивность объемного плазмона возрастает относительно поверхностного плазмона и вследствие этого, интенсивность низкоэнергетической области уменьшается.

Дифференциальные  $K\lambda$ -спектры представлены на рис. 2, *b*. Помимо основного пика на  $K\lambda$ -спектрах FeSi<sub>2</sub> в виде  $d(\lambda K)/dT$  отчетливо наблюдается особенность с энергией 3.2 eV, близкой к энергии межзонного перехода в спектрах ХПЭЭ FeSi<sub>2</sub> [8,17].

Энергии пиков, определенные по дифференциальным спектрам ХПЭЭ и сечения неупругого рассеяния электронов FeSi<sub>2</sub>, представлены на рис. 3. Энергия объемного плазмона практически не зависит от энергии первичных электронов в спектрах ХПЭЭ и монотонно возрастает с увеличением энергии первичных электронов в спектрах сечения неупругого рассеяния электронов. При увеличении энергии первичных электронов возрастает глубина выхода отраженных электронов, в результате чего происходит увеличение интенсивности объемноподобных возбуждений и уменьшение интенсивности поверхностноподобных, что и вызывает изменение формы и положения максимума спектров сечения неупругого рассеяния электронов.

Из сравнения спектров ХПЭЭ и спектров сечения неупругого рассеяния электронов следует, что форма  $K\lambda$ -спектров более подвержена изменению с возрастанием энергии первичных электронов. Данный результат может быть связан с вычитанием фона многократных процессов неупругого рассеяния при расчете  $K\lambda$ -спектров, из-за чего возрастает интенсивность поверхностноподобных возбуждений и их влияние на энергию максимума  $K\lambda$ -спектра. На рис. 3 представле-



**Рис. 4.** Спектры сечения неупругого рассеяния электронов FeSi<sub>2</sub> при энергиях первичных электронов 300 (*a*) и 3000 eV (*b*), аппроксимированные лоренцево-подобными функциями Тоугаарда.

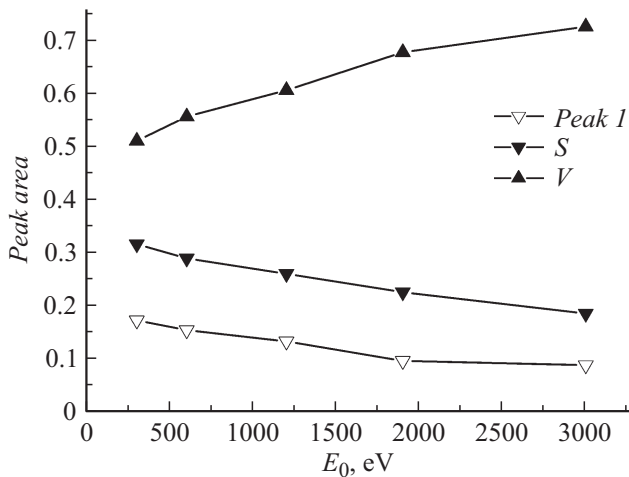


Рис. 5. Зависимости площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов.

ны также зависимости энергии объемного плазмона в СХПЭЭ и КЛ-спектрах от энергии первичных электронов для Si и Fe.

Таким образом, при определении энергии пиков в КЛ-спектрах на полученные значения может оказывать влияние интенсивность поверхностных возбуждений.

Для количественной оценки вкладов различной природы в спектр сечения неупругого рассеяния электронов и достоверного определения их энергий проведена аппроксимация спектров FeSi<sub>2</sub> трехпараметрическими лоренцево-подобными функциями Тоугаарда [21,31,32]:

$$\lambda K = \frac{BT}{(C - T^2)^2 + DT^2}.$$

Параметр  $B$  определяет интенсивность пика, параметр  $C$  — положение, параметр  $D$  — ширину и косвенно влияет на положение и интенсивность пика. Описание спектров сечения неупругого рассеяния электронов с помощью лоренцево-подобных функций (универсальные классы сечения неупругого рассеяния электронов) было предложено Тоугаардом [21].

Исследование процессов потерь энергии электронов путем выделения из спектров сечения неупругого рассеяния вкладов разной природы является одной из актуальных задач электронной спектроскопии, которая может быть использована для оценки влияния поверхностных возбуждений на спектры ХПЭЭ, РФЭС и ОЭС [23–25,26–28].

На рис. 4 показан результат аппроксимации спектров сечения неупругого рассеяния FeSi<sub>2</sub> при энергиях первичных электронов 300 и 3000 эВ. Поскольку анализ КЛ-спектров FeSi<sub>2</sub> выявил вклады трех пиков: объемного, поверхностного и слабого низкоэнергетического, для аппроксимации использовались три пика: Peak 1, S и V (рис. 4). Параметры пиков Тоугаарда подбирались для достижения минимального среднеквадратичного отклонения между подгоночным и экспериментальным спектрами. Средние энергии подгоночных пиков составили 5.5, 14.4 и 21.1 эВ. Отношение энергий объемного

и поверхностного плазмонов составило 1.47, что близко к  $\sqrt{2}$ , соответствующему приближению свободного электронного газа [34]. Низкоэнергетический пик 1 близок по энергии к межзонному переходу в спектрах ХПЭЭ FeSi<sub>2</sub> [8,17].

На рис. 5 приведена зависимость площадей подгоночных пиков, определяющих интенсивность возбуждений, от энергии первичных электронов. Монотонно убывающие зависимости площадей пика S и пика 1 отражают их поверхностную природу, противоположная зависимость площади пика V — его объемную природу.

Метод разложения спектров сечения неупругого рассеяния электронов на пики потерь позволяет количественно оценить вклады отдельных процессов потерь в результирующий КЛ-спектр и более точно определить энергию потерь характеристических пиков, исключив влияние сложения интенсивностей неразрешенных пиков на положение результирующего максимума.

## Заключение

Исследованы спектры характеристических потерь энергии электронов и спектры сечения неупругого рассеяния электронов FeSi<sub>2</sub>. Определены энергии пиков потерь в спектрах ХПЭЭ и сечения неупругого рассеяния: энергия максимума спектров ХПЭЭ практически не зависит от энергии первичных электронов, а энергия максимума КЛ-спектров возрастает при увеличении энергии первичных электронов, что может быть связано с вычитанием фона многократных потерь энергии при расчете КЛ-спектров. Исследование механизмов рассеяния электронов и количественная оценка вкладов отдельных процессов рассеяния в КЛ-спектры FeSi<sub>2</sub> проведены посредством анализа тонкой структуры спектров сечения неупругого рассеяния электронов. По зависимостям площадей подгоночных пиков от энергии первичных электронов идентифицированы пики поверхностной и объемной природы.

## Список литературы

- [1] Ohtsu N., Oku M., Satoh K., Wagatsuma K. // Appl. Surf. Sci. 2013. Vol. 264. P. 219–224.
- [2] Ohtsu N., Oku M., Nomura A., Sugawara T., Shishido T., Wagatsuma K. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 3288–3294.
- [3] Galkin N.G., Goroshko D.L., Chusovitin E.A., Galkin K.N., Dotsenko S.A. // Phys. Stat. Sol. C. 2013. Vol. 10. N 12. P. 1670–1676.
- [4] Galkin N.G., Polyarnyi V.O., Gouralnik A.S. // Thin Solid Films. 2004. Vol. 464–465. P. 199–203.
- [5] Zhang Q., Tanaka M., Takeguchi M., Han M., Furuya K. // Jpn. J. Appl. Phys. 2003. Vol. 42. P. 4667–4670.
- [6] Гомоюнова М.В., Пронин И.И., Малыгин Д.Е., Соловьев С.М., Вялых Д.В., Молодцов С.И. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 9. С. 106–110.
- [7] Gallego J.M., Miranda R. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69. P. 1377–1383.

- [8] Gallego J.M., Garcia J.V., Alvarez J., Miranda R. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 63. N 20. P. 13 339–13 344.
- [9] Ayache R., Bouabellou A., Eichhorn F., Kermiche F. // J. Nano. Adv. Mat. 2014. Vol. 2. N 2. P. 51–55.
- [10] Moritz H., Rösen B., Popovi S., Rizzi A., Lüth H. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1992. Vol. 10. P. 1704–1709.
- [11] Alvarez J., Hinarejos J.J., Michel E.G., Gallego J.M., Vazquez de Parga A.L., de la Figuera J., Ocal C., Miranda R. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59. P. 99–101.
- [12] Rizzi A., Moritz H., Lüth H. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1991. Vol. 9. P. 912–916.
- [13] Wallart X., Nys J.P., Tetelin C. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 48. N 8. P. 5714–5717.
- [14] Nikolaeva M., Sendova-Vassileva M., Dimova-Malinovska D., Karpuzov D., Pivin J.C., Beshkov G. // Vacuum. 2003. Vol. 69. P. 221–225.
- [15] Prieto P., Hofmann S., Elizalde E., Sanz J.M. // Surf. Interface Anal. 2004. Vol. 36. P. 1392–1401.
- [16] Egert B., Panzner G. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 4. P. 2091–2101.
- [17] Луфшиц В.Г., Луняков Ю.В. Спектры ХПЭЭ поверхностных фаз на кремнии. Владивосток: Дальнаука, 2004. С. 142.
- [18] Tougaard S., Chorkendorff I. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 13. P. 6570–6577.
- [19] Tougaard S. // Surf. Interface Anal. 1988. Vol. 11. P. 453–472.
- [20] Tougaard S., Kraaer J. // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. N 2. P. 1651–1661.
- [21] Tougaard S. // Surf. Interface Anal. 1997. Vol. 25. P. 137–154.
- [22] Gergely G., Menyhard M., Gurban S., Sulyok A., Toth J., Varga D., Tougaard S. // Solid State Ionics. 2001. Vol. 47. P. 141–142.
- [23] Gergely G. // Prog. Surf. Sci. 2002. Vol. 71. P. 31–38.
- [24] Gergely G., Menyhard M., Gurban S., Sulyok A., Toth J., Varga D., Tougaard S. // Surf. Interface Anal. 2002. Vol. 33. P. 410–413.
- [25] Orosz G.T., Gergely G., Gurban S., Menyhard M., Toth J., Varga D., Tougaard S. // Vacuum. 2003. Vol. 71. P. 147–152.
- [26] Jin H., Yoshikawa H., Iwai H., Tanuma S., Tougaard S. // J. Surf. Anal. 2009. Vol. 15. N 3. P. 321–324.
- [27] Jin H., Shinotsuka H., Yoshikawa H., Iwai H., Tanuma S., Tougaard S. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 107. P. 083 709.
- [28] Jin H., Shinotsuka H., Yoshikawa H., Iwai H., Arai M., Tanuma S., Tougaard S. // Surf. Interface Anal. 2013. Vol. 45. P. 985–992.
- [29] Паршин А.С., Александрова Г.А., Долбак А.Е., Пчеляков О.П., Ольшанецкий Б.З., Овчинников С.Г., Кущенко С.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 9. С. 41–48.
- [30] Паршин А.С., Кущенко С.А., Александрова Г.А., Овчинников С.Г. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 69–74.
- [31] Паршин А.С., Игуменов А.Ю., Михлин Ю.Л., Пчеляков О.П., Никифоров А.И., Тимофеев В.А. // ФТП. 2015. Т. 49. Вып. 4. С. 435–439.
- [32] Игуменов А.Ю., Паршин А.С., Михлин Ю.Л., Пчеляков О.П., Никифоров А.И., Тимофеев В.А. // Вестник СибГАУ. 2014. Т. 4. Вып. 56. С. 230–235.
- [33] [http:// www.quases.com](http://www.quases.com).
- [34] Raether H. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings. Springer, 1988. 140 p.