

08,10

## Электронное состояние атомов железа при их легировании в германии

© Т.Т. Магкоев<sup>1</sup>, Y. Men<sup>2</sup>, R. Behjatmanesh-Ardakani<sup>3</sup>, M. Elahifard<sup>3</sup>, О.Г. Ашхотов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО „Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова“, Владикавказ, Россия

<sup>2</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P.R. China

<sup>3</sup> Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ardakan University, P.O. Box 184, Ardakan, I.R. Iran

<sup>4</sup> ФГБОУ ВО „Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова“, Нальчик, Россия

E-mail: t\_magkoev@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 7 июля 2024 г.

Принята к публикации 8 июля 2024 г.

Для изучения электронного состояния атомов железа при их легировании в германии, в условиях сверхвысокого вакуума формировалась двойная пленочная система Fe-Ge, получаемая отжигом пленки Fe, нанесенной на пленку Ge, осажденной на поверхности кристалла Mo(110). Полученные результаты на основе использования сочетания методов спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), дифракции медленных электронов (ДМЭ), измерения работы выхода в варианте Андерсона указывают на то, что сформированная таким образом двойная пленка Fe-Ge характеризуется равномерным распределением атомов Fe и Ge по объему пленки. Показано, что изменение относительного содержания атомов Fe приводит к существенному изменению их электронного состояния. Первые проведенные измерения величины абсолютного заряда атомов Fe, приобретаемого ими при их легировании в германии, свидетельствуют о том, что по мере роста содержания Fe величина заряда планомерно уменьшается от значения 0.34e для одиночного атома до 0.07e для одинакового соотношения Fe и Ge. Это сопровождается изменением длины межатомной связи  $Fe^+-Ge^-$  в пределах от 0.141 nm до 0.118 nm. Последнее, являясь свидетельством структурных превращений Ge, характеризуемых изменением длин и углов связей решетки, может быть использовано для идентификации структурных единиц легированного германия при различных концентрациях легирующего компонента.

**Ключевые слова:** тонкие пленки, легирование, германий, железо, электронное состояние, методы анализа поверхности.

DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58783.108

### 1. Введение

Легирование германия атомами металлов является одним из эффективных способов модификации его параметров, в особенности, в случае наноразмерных структур: геометрии нанокластера, его стабильности, энергии связи, потенциалов ионизации, электронного сродства, переноса заряда, поляризуемости и др. [1–11]. Эти параметры важны для тонкой настройки свойств полупроводника и получения новых материалов, в частности, формируемых за счет самоорганизации наноразмерных кластеров, для чего собственный германий, как правило, неприемлем в силу ряда присущих ему свойств [12,13]. В случае Ge при соответствующем подборе легирующего металла и его концентрации имеется возможность формирования как полупроводниковых, так и металлических структур с тонко настраиваемыми свойствами [14]. В этом отношении весьма привлекательными являются переходные металлы (ПМ), вследствие разнообразия эффектов, обусловленных  $d \leftrightarrow p$  гибридизацией атомных

орбиталей. Например, Лу и Нагаси [15] и Кумар и Кавацо [16] на основе теоретических исследований нанокластерных структур германия и кремния, легированных атомами переходных металлов, показали, что такая гибридизация орбиталей приводит к увеличению энергии между высшей занятой и низшей незанятой молекулярными орбиталями ( $\Delta E$ ). Как следствие, происходит ослабление взаимодействия между кластерами германия и повышение его химической стабильности, существенно более высокое, чем в случае Si, что делает наноструктуры Ge более привлекательными для контролируемой сборки наноматериалов. Исследуя электронное состояние легированного переходными металлами германия квантово-химическими методами Хью и др. [2] показали, что в случае Cr гибридизация орбиталей происходит в результате переноса заряда от Cr к Ge и конкурирующего обратного переноса заряда  $Cr(d) \leftarrow Ge(p)$ . Последнее является менее эффективным, вследствие чего Cr приобретает положительный заряд. Особенностью всех

исследованных структур Ge с внедренными атомами Ст является то, что в основном состоянии они обладают высоким спиновым и магнитным моментом. По данным Чжан и Ван [3], подобная ситуация наблюдается и для Fe в Ge. На основе расчетов методом функционала плотности кластеров  $FeGe_n$  ( $n = 9-16$ ) они показали, что результирующий перенос заряда происходит от Fe к Ge, и несмотря на то, что Fe внедрен в кластер  $Ge_n$ , его магнитный момент не претерпевает изменений. При этом ширина энергетической зоны между высшей заполненной и низшей незаполненной молекулярными орбиталями в кластере  $FeGe_n$  уменьшается. Также показано, что добавление Fe в решетку  $Ge_n$  повышает ее стабильность.

Качественно подобная ситуация наблюдается и для атомов Cu и Ni, внедренных в нанорешетку Ge, о чем свидетельствуют результаты, полученные Ван и Хань на основе расчетов методом функционала плотности [7,9]. Показано, что для легированных атомами Cu кластеров Ge наблюдается довольно сильная корреляция между трансформацией молекулярных орбиталей и структурой кластеров  $CuGe_n$ . По аналогии с Fe, энергетический зазор между высшей заполненной и низшей незаполненной молекулярными орбиталями кластеров  $CuGe_n$  уменьшается по сравнению со случаем нелегированных кластеров  $Ge_n$ . Показано, что для всех исследованных систем  $CuGe_n$  происходит перенос заряда от Cu к Ge, а также то, что при добавлении Cu происходит нарушение корреляции между поляризуемостью и величиной  $\Delta E$ , характерной для нелегированного кластера  $Ge_n$ . В отличие от Cu, для атомов Ni, внедренных в кластер  $Ge_n$ , направление переноса заряда зависит от размера кластера  $NiGe_n$ . Для  $n < 7$  заряд смещается от Ni к Ge, при значениях  $7 < n < 12$  имеет место обратный перенос заряда, а при значении  $n > 12$  смещение заряда снова меняет свое направление от Ni к Ge. При этом, независимо от направления переноса заряда, внедрение атомов Ni в решетку Ge, по аналогии со случаем  $FeGe_n$ , приводит к повышению ее стабильности за счет увеличения усредненной межатомной энергии связи.

Другой 3d-металл, ванадий, как легирующий элемент нанокластера Ge, был подробно исследован Денгом и др. [5] методами анионной фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности. Показано, что по мере увеличения размера кластера от 3 до 12 атомов происходит трансформация структуры кластера в последовательности экзоэдральная—полуэндоэдральная ладьевидная — искаженная структура шестиугольной призмы. Во всех исследованных случаях происходит смещение заряда от Ge к V, причем величина этого смещения уменьшается по мере роста размера кластера. Такая же тенденция наблюдается и для величины магнитного момента. Проведена корреляция между структурными трансформациями кластера  $VGe_n$  и особенностями процесса переноса заряда  $Ge \rightarrow V$ .

Таким образом, принимая во внимание ключевую роль процесса переноса заряда для эволюции свойств

германия, легированного переходными металлами, интересно было бы определить абсолютную величину переносимого заряда. В связи с этим, целью настоящей работы являлось экспериментально установить величину электронного заряда, которую приобретают атомы Fe в решетке Ge. Как следует из вышеприведенного рассмотрения, изменение относительного соотношения концентрации атомов переходного металла и германия в структурах ПМ-Ge, приводит к кардинальному изменению параметров системы. Поэтому интересно проследить, как меняется величина заряда по мере изменения концентрации железа, начиная со случая одиночного атома в решетке германия. Последнее является довольно проблематичной задачей вследствие ограниченной чувствительности экспериментальных методов исследования. Тем не менее, в настоящей работе удалось оценить абсолютную величину заряда одиночного атома Fe посредством подбора способа формирования системы Fe-Ge и соответствующей адаптации методов анализа.

## 2. Методы исследований

Исследования проведены в контролируемых условиях сверхвысокого вакуума (давление остаточных газов  $2 \cdot 10^{-10}$  Torr) в системе анализа поверхности VG Escalab MkII методами электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), спектроскопии обратного рассеяния ионов низкой энергии (СОРИНЭ), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и контактной разности потенциалов в варианте Андерсона для измерения работы выхода. Для ЭОС использован однокаскадный электронный анализатор цилиндрического зеркала с коаксиальной электронной пушкой с энергией первичных электронов 3 keV и плотностью тока 10 mA/cm<sup>2</sup>. Спектры регистрировались в виде  $dN(E)/dE$ , общепринято принимаемая расстояние „от пика до пика“ в качестве интенсивности (I) соответствующего Оже-перехода. При этом не применялась процедура коррекции фона Оже-сигнала. Это вполне оправдано, поскольку, основное внимание в настоящей работе уделялось определению не абсолютного значения интенсивности Оже-сигнала, когда важна корректировка фона, а его относительной вариации в процессе измерений [17]. Для получения усредненной информации с поверхности исследуемого образца первичный электронный луч был расфокусирован с эффективным размером кроссовера порядка 2 nm.

Атомная структура поверхности исследована с помощью метода ДМЭ с применением 4-х сеточной электронной оптики с коаксиальной электронной пушкой Varian 981. Для оптимизации дифракционной картины, наблюдаемой на люминесцентном экране, расположенном с тыльной стороны электронной пушки, энергия первичных электронов варьировалась в пределах от 60 до 100 eV. Данная методика чувствительна к определению структуры дальнего атомного порядка в области размером, сопоставимом с длиной волны первичных

электронов, что при используемой энергии электронов составляет 10–15 nm [18]. С методической точки зрения данная электронная пушка довольно часто используется и для измерения контактной разности потенциалов в варианте Андерсона для определения работы выхода ( $\phi$ ) [18]. При этом, однако, имеется недостаток, связанный с тем, что применение данной электронной пушки не позволяет определять величину работы выхода с высокой точностью, поскольку энергия электронов не может быть контролируемо снижена до энергии, меньшей 10 eV [19]. В связи с этим, в настоящей работе для более точного определения работы выхода в вакуумной камере была смонтирована отдельная электронная пушка, функционирующая в области энергии первичных электронов от 0 до 10 eV. Кривые задержки, регистрируемые в данном случае в процессе изменения работы выхода системы, измерялись во всей области доступных потенциалов задержки от  $-5$  V до  $+5$  V. Следует отметить, что метод Андерсона не позволяет определить абсолютное значение работы выхода. Он чувствителен лишь к изменению величины работы выхода. Для того, чтобы иметь возможность измерения абсолютных значений  $\phi$ , необходима реперная точка, в качестве которой выбран Mo(110), работа выхода которого составляет 5.0 eV [19]. Спектры СОРИНЭ регистрировались с помощью стандартного полусферического анализатора системы Escalab с применением ионов  $\text{He}^+$  с первичной энергией 1 keV. Особенностью данного метода является его чувствительность к самому верхнему атомному слою образца [19].

Германий, легированный атомами Fe, формировался *in-situ* в условиях сверхвысокого вакуума для исключения неконтролируемого влияния чужеродных примесей следующим образом. Вначале пленка Ge определенной толщины формировалась посредством электронно-лучевого напыления на поверхность кристалла молибдена с ориентацией (110)–Mo(110), поддерживаемой при температуре 600 K для достижения состояния равновесия. Для этого использован нелегированный (собственный) Ge чистотой 99.998%. Преимущество выбора тонкой пленки германия на поверхности металла по сравнению с массивным Ge обусловлено тем, что в последнем случае возможно проявление т.н. „эффекта зарядки“, когда применение методов электронной и ионной спектроскопии может приводить к неконтролируемому накоплению заряда в образце, искажающему результаты измерений [19]. В случае же тонкой пленки на поверхности металлического образца избыточный заряд, возникающий на поверхности вследствие воздействия первичных электронных и ионных лучей, нивелируется за счет туннелирования в проводящую подложку. Скорость напыления пленки и количество нанесенных атомов Ge определялись с помощью установленного в СВВ камере аксиально-симметрично исследуемому образцу кварцевого резонатора и контролировались посредством регистрации ослабления интенсивности Оже-сигнала подложки, Mo MNV (188 eV) в субмонослойной

области. Точность измерения поверхностной концентрации атомов, обеспечиваемая кварцевым резонатором, составляет 15%. Принимая во внимание соотношение атомных радиусов Mo (0.145 nm) и Ge (0.125 nm) и предполагая плотную упаковку двумерной решетки Ge на поверхности Mo(110), количество осажденных атомов Ge и, следовательно, толщина пленки или покрытие ( $\theta$ ), может быть для удобства выражена в монослоях (ML). С учетом того, что поверхностная концентрация атомов грани Mo(110) равна  $1.45 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  [20], количество атомов Ge, соответствующих одному монослою, составляет  $1.68 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  ( $\theta = 1 \text{ ML}$ ). Измеренное с помощью кварцевого резонатора количество атомов Ge, осажденных на квадратный сантиметр поверхности Mo(110), составляет  $5.08 \cdot 10^{16}$ , что соответствует толщине пленки порядка 7.5 nm или покрытию  $\theta = 30 \text{ ML}$ .

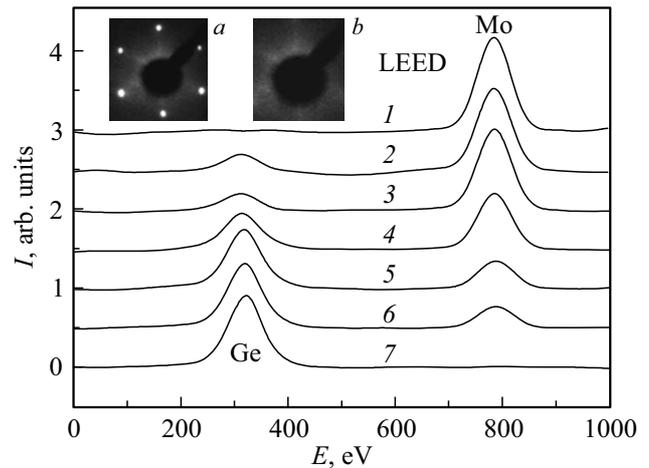
Атомы Fe наносились на поверхность сформированной таким образом пленки Ge термическим напылением из ячейки Кнудсена. Температура подложки при этом соответствовала комнатной. Толщина пленки Fe и ее покрытие определялись аналогичным вышеприведенному способу для Ge, с учетом соответствующего значения атомного радиуса Fe (0.140 nm). Сформированы и исследованы четыре системы, отличающиеся количеством нанесенных на поверхность пленки Ge (30 ML) атомов Fe, соответствующих покрытию 30 ML, 21 ML, 12 ML и 6 ML, что соответствует следующим значениям отношения концентраций атомов Fe к концентрации атомов Ge ( $n^*$ ): 1.0, 0.7, 0.4 и 0.2, соответственно. Для формирования смешанной системы Fe/Ge, двойная пленочная система Fe-Ge подвергалась термической обработке, в результате чего происходит интердиффузия атомов Fe и Ge. Для выяснения характера взаимного перемешивания слоев железа и германия регистрировалось распределение атомов Fe и Ge по глубине двойного слоя. Для этого осуществлялось ионное травление слоя ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 5 keV в перпендикулярном плоскости поверхности направлении. Перед реализацией процедур формирования пленок Ge и Fe подложка Mo(110) подвергалась *in-situ* очистке с целью удаления чужеродных примесей. Для этого была реализована стандартная процедура отжига Mo(110) при температуре 1600 K в атмосфере кислорода, напускаемого в СВВ камеру до парциального давления  $10^{-6} \text{ Torr}$ , и последующего высокотемпературного отжига („вспышки“) при температуре 3000 K и давлении  $2 \cdot 10^{-10} \text{ Torr}$  [19].

### 3. Результаты и их обсуждение

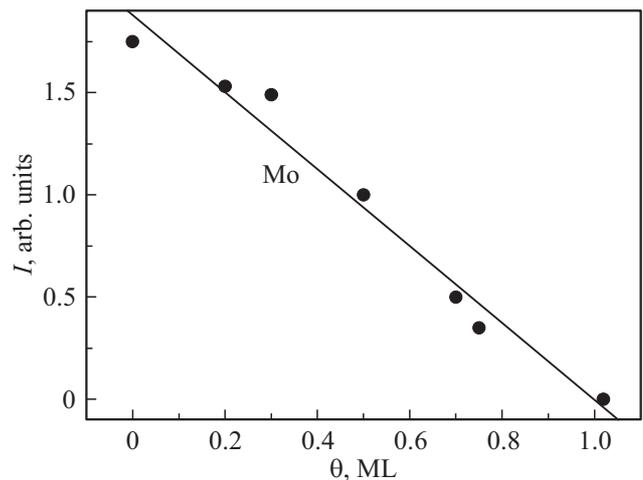
На начальном этапе формирования двойной системы Fe-Ge пленка германия толщиной 7.5 nm ( $\theta = 30 \text{ ML}$ ) наносилась на поверхность Mo(110), поддерживаемой при температуре 600 K для достижения равновесного состояния. При этом важно знать механизм роста пленки Ge, его морфологию и атомную структуру, поскольку

свойства напыляемой на ее поверхность пленки Fe кардинальным образом зависят от этих параметров.

Одним из наиболее эффективных методов исследования механизма роста пленки, в особенности, в субмонослойной области, является СОРИНЭ, вследствие его высокой чувствительности к самому внешнему атомному слою образца [19,21]. Трансформация спектров СОРИНЭ в процессе роста покрытия пленки Ge на поверхности Mo(110) в субмонослойной области приведена на рис. 1. Видно, что интенсивность наиболее высокоэнергетической линии, соответствующей рассеянию ионов He<sup>+</sup> от атомов Mo, уменьшается, в то время как интенсивность низкоэнергетической линии, соответствующей Ge, растет, стабилизируясь при покрытии  $\theta = 1$  ML. Тот факт, что при этом покрытии не наблюдается линия, соответствующая Mo, свидетельствует о том, что формируется сплошная монослойная пленка Ge на поверхности Mo(110). Зависимость интенсивности линии Mo от покрытия атомов Ge в субмонослойной области может быть аппроксимирована прямой линией, как показано на рис. 2. Такая зависимость указывает на то, что по мере роста поверхностной концентрации атомов Ge происходит рост двумерной пленки, полностью покрывающей поверхность подложки при покрытии  $\theta = 1$  ML. Такое поведение согласуется и с результатами измерения концентрационной зависимости работы выхода ( $\phi$ ) по мере роста пленки Ge на поверхности Mo(110), приведенной на рис. 3. Характерной особенностью этой зависимости является то, что величина работы выхода стабилизируется на уровне 4.6 eV при покрытии, близком к монослойному. В случае, если бы имело место формирование трехмерных кластеров Ge в субмонослойной области, работа выхода стабилизировалась бы при существенно больших значениях покрытия, когда происходило бы слияние этих трехмерных островков, приводя к полному покрытию поверхности подложки. Другим следствием данной зависимости  $\phi(\theta)$ , наряду с поведением спектров СОРИНЭ (рис. 1), является то, что атомы Ge при адсорбции на поверхности Mo(110) не диффундируют в подложку. Это указывает на формирование резкой межфазной границы раздела Ge/Mo(110), что согласуется, в частности, с результатами Агеева и др. [22]. Близкое соответствие параметров решетки Mo и Ge, а также повышенная температура подложки, стимулирующая поверхностную миграцию атомов Ge, способствуют формированию равновесной атомной структуры пленки, соответствующей Ge(111). Согласно результатам ДМЭ, такая структура формируется, начиная с покрытия 2 ML и сохраняется до значения  $\theta = 30$  ML. Соответствующая этому картина ДМЭ, приведенная на рис. 1, *a*, близка к той, которая получена Осецки и Урбергом для массивного кристалла Ge(111) [23]. Как видно из рис. 1, *a*, для пленки толщиной 30 ML имеет место дифракционный фон и полосы между рефlekсами (00)  $\leftrightarrow$  (11), что свидетельствует о реконструкции поверхности, приписываемой формированию структуры с (2 × 8) [23].

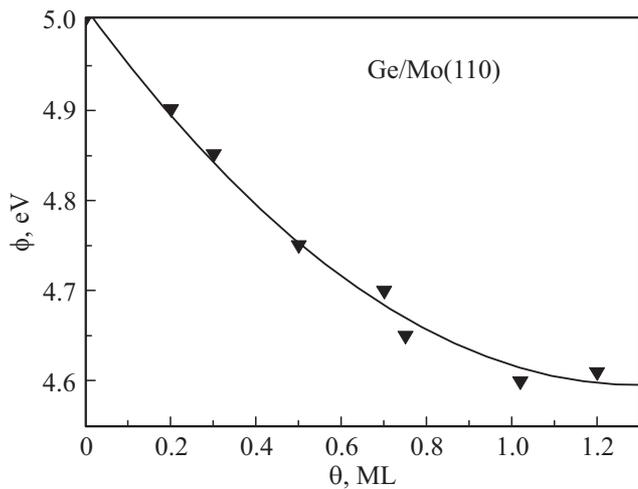


**Рис. 1.** Спектры обратного рассеяния ионов низкой энергии при повышении покрытия атомов Ge на поверхности Mo(110), поддерживаемой при температуре 600 К. Покрытие Ge, ML: 1—0; 2—0.2; 3—0.3; 4—0.5; 5—0.7; 6—0.75; 7—1.0. Картины ДМЭ, соответствующие пленке Ge при покрытии 30 ML (*a*) и смешанной двойной пленке Fe/Ge (*b*).

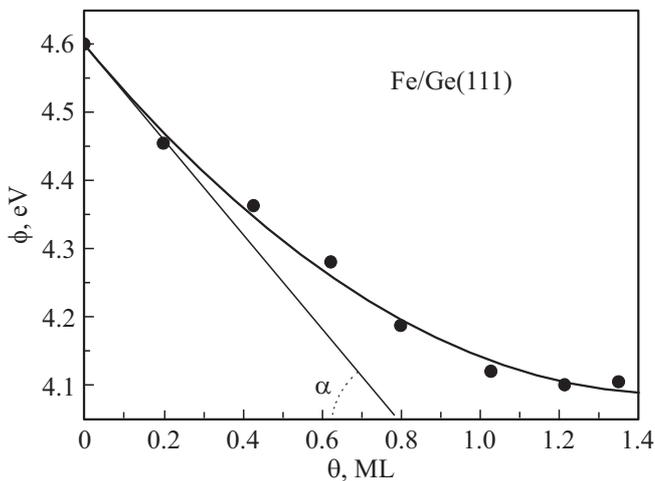


**Рис. 2.** Зависимость интенсивности сигнала СОРИНЭ Mo от покрытия атомов Ge в субмонослойной области.

Атомы Fe наносились *in-situ* термическим напылением из ячейки Кнудсена на поверхность сформированной пленки Ge(111) толщиной 30 ML, поддерживаемой при комнатной температуре. Как и в случае Ge, результаты СОРИНЭ указывают на двумерный рост пленки Fe в субмонослойной области. Об этом свидетельствует и характерная для такой ситуации концентрационная зависимость работы выхода — закономерное снижение, сопровождаемое стабилизацией величины  $\phi$  при покрытии, близком к монослойному (рис. 4). В отличие от упорядоченного роста пленки Ge на поверхности Mo(110), на картине ДМЭ, соответствующей пленке Fe (рис. 1, *b*), наблюдается лишь диффузный фон без явных дифракци-



**Рис. 3.** Зависимость работы выхода ( $\phi$ ) от покрытия атомов Ge на поверхности Mo(110), поддерживаемой при температуре 600 К.

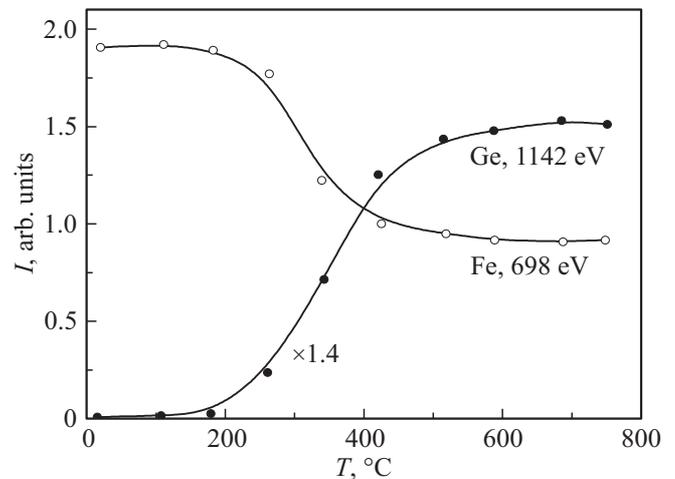


**Рис. 4.** Зависимость работы выхода ( $\phi$ ) от покрытия атомов Fe на поверхности пленки Ge(111) при температуре 300 К. Угол наклона ( $\alpha$ ) определяет величину дипольного момента хемосорбционной связи Fe-Ge в соответствующей точке.

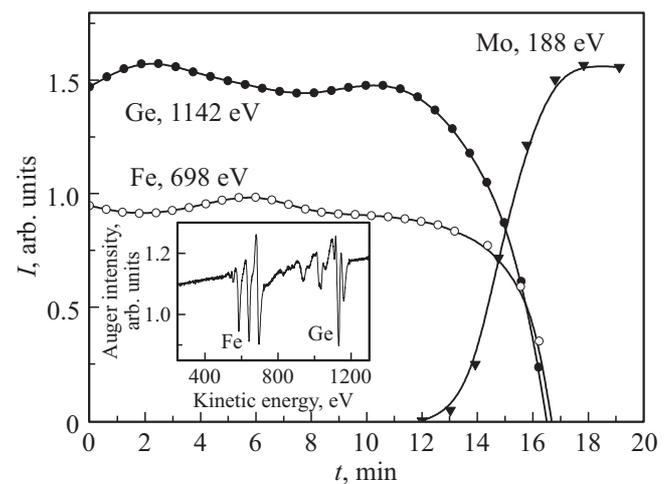
онных рефлексов. Это указывает на отсутствие атомного упорядочения пленки Fe на поверхности Ge(111).

Для изучения систем, характеризующихся различным соотношением концентраций атомов Fe и Ge ( $n^*$ ), формировались четыре системы Fe/Ge(111), характеризующиеся разным покрытием атомов Fe на поверхности 30 монослойной пленки Ge(111), а именно:  $\theta_{Fe} = 6, 12, 21, 30$  ML, что соответствует величине  $n^*$ , равной 0,2, 0,4, 0,7 и 1,0, соответственно. Для установления характера взаимодействия и взаимной диффузии слоев Fe и Ge, осуществлялась регистрация Оже-сигналов в процессе термической обработки первоначально сформированных двойных пленок. На рис. 5 приведена зависимость интенсивностей Оже-линий Fe и Ge от температуры термической обработки для слу-

чая  $n^* = 1.0$ . Время отжига при каждой температуре составляет 3 min, предположительно достаточное для достижения равновесного состояния для систем рассматриваемого типа. Видно, что в температурной области 300–450°C начинается интенсивное перемешивание Fe и Ge, стабилизирующееся при температуре порядка 550°C. Для установления характера распределения атомов Fe и Ge по глубине двойной пленки, осуществлялось ее *in-situ* травление ионами аргона с синхронизированной с этим регистрацией интенсивностей Оже-сигналов Fe и Ge. Соответствующая зависимость приведена на рис. 6. Пренебрегая незначительной модуля-



**Рис. 5.** Зависимость интенсивностей Оже-сигналов Fe и Ge от температуры отжига первоначально сформированной двойной пленки при покрытии пленок Fe и Ge в 30 ML. Длительность отжига при каждой температуре составляет 3 min. Спектры регистрировались при температуре, близкой к комнатной.



**Рис. 6.** Зависимость интенсивностей Оже-сигналов Fe, Ge, Mo от времени  $Ar^+$ -ионного травления отожженной двойной системы Fe(30 ML)-Ge(30 ML). Энергия ионов  $Ar^+$  составляет 5 keV. На вставке приведен Оже-спектр, полученный после 7 min. ионного травления и соответствующий середине смешанной двойной пленки Fe/Ge.

цией интенсивностей Оже-сигналов, можно заключить, что имеет место довольно равномерное распределение элементов по глубине двойного слоя. В пользу этого свидетельствует и приведенный на вставке Оже-спектр, соответствующий середине двойного слоя и характеризующийся довольно интенсивными линиями как Fe, так и Ge. Формирование слоя с равномерным распределением элементов по его глубине характерно для всех исследованных значений  $n^*$ . В пользу формирования таких однородных двойных слоев Fe/Ge указывают и результаты Оттавиано [6], Шабановой и др. [8] и Шлебергера [10], свидетельствующие о высокой растворимости атомов Fe и других 3d-металлов в германии.

Принимая во внимание характер изменения работы выхода при нанесении атомов Fe на поверхность пленки Ge(111) в субмонослойной области (рис. 4), можно предположить, что при этом происходит поляризация заряда валентной оболочки Fe в сторону подложки. В результате этого образуется поверхностный дипольный слой, ориентированный положительным полюсом в сторону вакуума, что в соответствии с общепринятой точкой зрения [19,24] и приводит к наблюдаемому уменьшению работы выхода. Величина образующегося дипольного момента ( $\mu$ ) может быть определена из уравнения Гельмгольца  $\phi = 4\pi\theta\mu e$  [19]. С учетом этого, величина  $\mu$  для определенного покрытия поверхности атомами Fe характеризуется углом наклона ( $\alpha$ ) кривой  $\phi(\theta)$  при соответствующем значении  $\theta$ . Значение величины  $\mu$  при  $\theta \rightarrow 0$  соответствует величине дипольного момента одиночного атома Fe, адсорбированного на поверхности Ge(111), и составляет 0.5D. С увеличением поверхностной концентрации величина дипольного момента снижается, достигая пренебрежимо малого значения при покрытии, близком к монослойному. Это связано с перераспределением заряда с хемосорбционных связей на латеральные связи между атомами Fe по мере того, как их концентрация растет.

Наряду с величиной дипольного момента, важным параметром, определяющим разнообразие физико-химических свойств, является величина абсолютного заряда, приобретаемого атомами легирующего компонента. С точки зрения экспериментального подхода к решению этого вопроса, набор методов, позволяющих провести такие измерения, крайне ограничен, в особенности, в случае сверхмалых концентраций легирующего компонента, тем более для одиночного атома. Одним из методов, позволяющих это реализовать, по крайней мере в особых случаях, является ЭОС. В частности, для 3d-металлов соотношение интенсивностей компонент LMM-триплета ( $R$ ) следующим образом зависит от величины валентного заряда атома металла ( $q$ ) [25]:

$$R = I(L_{23}M_{45}M_{45})/I(L_{23}M_{23}M_{23}) = Cq(q - 1), \quad (1)$$

где  $I(L_{23}M_{45}M_{45})$  и  $I(L_{23}M_{23}M_{23})$  интенсивности соответствующих линий,  $q$  величина заряда (количество электронов) на валентном уровне атома,  $C$  — константа.

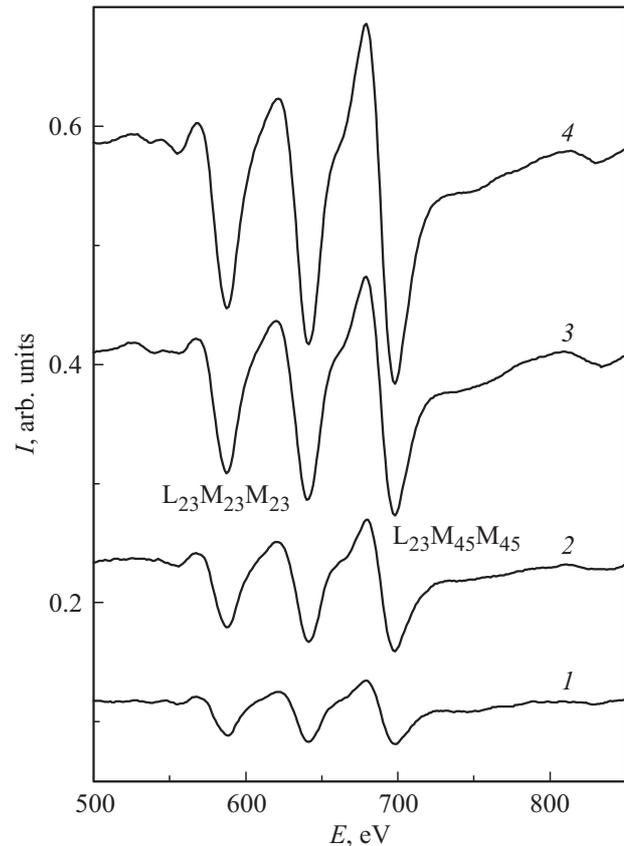


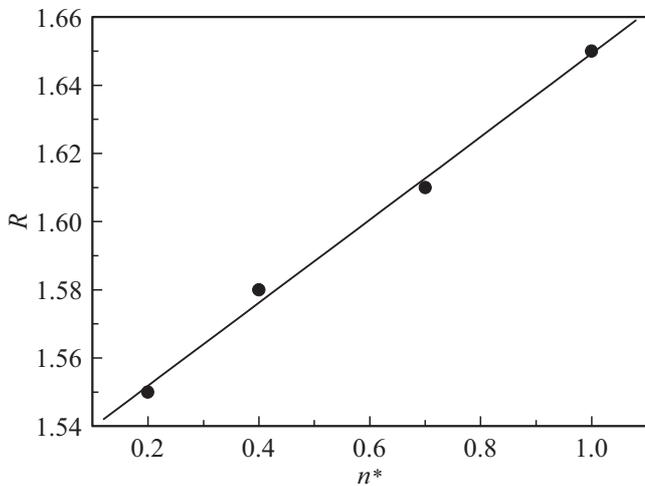
Рис. 7. Fe LMM Оже-спектры, соответствующие середине двойной смешанной пленке Fe/Ge для значений  $n^*$ : 1–0.2; 2–0.4; 3–0.7; 4–1.0.

Величина  $C$ , определяемая из соотношения (1) для свободного атома Fe, составляет 0.03. Данный подход использован ранее для определения абсолютных значений величин зарядов ряда 3d-металлов, приобретаемых ими при хемосорбции на поверхности Mo(110) [26,27]. С учетом этого, для вышеуказанных четырех типов образцов, характеризующихся различным значением соотношения концентраций Fe и Ge ( $n^* = 0.2, 0.4, 0.7$  и 1.0) зарегистрированы Оже-спектры Fe в области переходов LMM (рис. 7). Эти спектры соответствуют центральной по глубине части смешанной двойной пленки Fe/Ge, ставшей доступной после ионного травления. Зависимость отношения интенсивностей Оже-линий  $R = I(L_{23}M_{45}M_{45})/I(L_{23}M_{23}M_{23})$  от значения  $n^*$  приведена на рис. 8. Из этой зависимости следует, что чем меньше содержание атомов Fe в Ge, тем меньше величина электронного заряда на его валентном уровне, очевидно, за счет его переноса к Ge. В этом случае соотношение (1) переписывается в виде

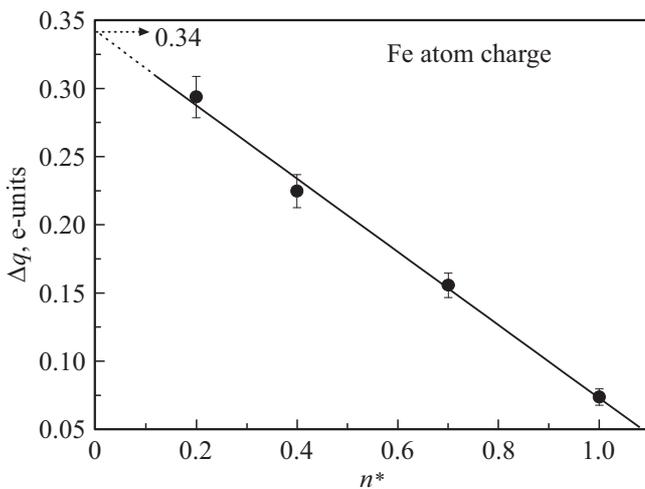
$$R = I(L_{23}M_{45}M_{45})/I(L_{23}M_{23}M_{23}) = C(q - \Delta q)(q - \Delta q - 1), \quad (2)$$

где  $\Delta q$  это величина абсолютного заряда, перенесенного от Fe к Ge. С учетом этого, представленная на рис. 8

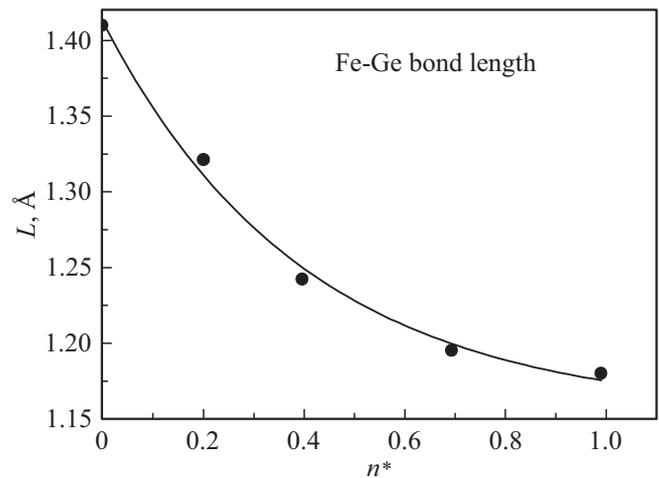
зависимость, перестроенная в координатах  $\Delta q$  и  $n^*$ , приведена на рис. 9. Она характеризует, какова величина заряда, передаваемая от Fe к Ge в зависимости от относительного содержания атомов Fe в Ge. Экстраполяция этой зависимости к  $n^* \rightarrow 0$  позволяет оценить величину заряда одиночного атома Fe в германии, которая, как видно из рис. 9, составляет  $+0.34 \pm 0.06$  в единицах заряда электрона. Тенденция переноса заряда в системе 3d-металл–Ge продемонстрирована рядом теоретических исследований, согласно которым d-орбитали различной симметрии поляризуются в сторону гибридных 4s4p орбиталей Ge [1,2,5]. Как видно из рис. 9, по мере роста относительного содержания Fe в Ge величина заряда атома Fe уменьшается от  $+0.34e$



**Рис. 8.** Зависимость отношения ( $R$ ) интенсивностей Оже-переходов Fe  $I(L_{23}M_{45}M_{45})/I(L_{23}M_{23}M_{23})$  от величины  $n^*$  — соотношения концентраций атомов Fe и Ge.



**Рис. 9.** Зависимость абсолютной величины заряда ( $\Delta q$ ) атома Fe в Ge от величины  $n^*$ . Экстраполяция этой зависимости к  $n^* \rightarrow 0$  позволяет оценить величину заряда одиночного атома Fe, легированного в германии, которая составляет  $+0.34e \pm 0.06e$  (в единицах заряда электрона).



**Рис. 10.** Зависимость длины связи Fe ↔ Ge в двойной смешанной пленке от соотношения концентраций атомов Fe и Ge.

при  $n^* = 0$  до значения  $+0.07e$  при  $n^* = 1$ . Столь значительное изменение величины  $\Delta q$  указывает на то, что характер связи между атомами Fe и Ge существенно зависит от относительной концентрации легирующего компонента (Fe).

Сопоставляя результаты, приведенные на рис. 9 и рис. 4, можно предположить, что по мере изменения относительной концентрации Fe происходит изменение не только величины заряда атома Fe, но и длины связи Fe ↔ Ge (плечо диполя  $L$ ). Зависимость величины  $L$ , определяемой как  $L = \mu/\Delta q$ , от относительной концентрации атомов Fe ( $n^*$ ) приведена на рис. 10. Изменение степени поляризации заряда и длины связи по мере изменения величины  $n^*$ , вероятно, ответственны за структурные превращения в решетке Ge при увеличении концентрации легирующих атомов Fe. Несмотря на то, что результаты метода ДМЭ, который чувствителен к дальнему атомному порядку, не демонстрируют появление сверхструктурных рефлексов (рис. 1, *b*), нельзя исключить формирование упорядоченных структур в наноразмерных блоках легированного германия размером, меньшим длины когерентности ДМЭ. Такая ситуация наблюдается, например, при легировании германия атомами других 3d-металлов — Cr, Ni, Cu [2,7,9]. Во всех этих случаях наблюдается прямая корреляция между величиной переноса заряда в системе ПМ-Ge и рядом структурных превращений соответствующих нанокластеров, происходящими даже при незначительном (в пределах единиц процента) изменении относительной концентрации атомов металла. В настоящем случае, как видно из рис. 10, длина связи Fe-Ge, которая максимальна при  $n^* = 0$  и составляет 0.141 nm, по мере роста относительной концентрации Fe закономерно уменьшается до стационарного значения 0.118 nm при одинаковом содержании Fe и Ge. Данное обстоятельство является свидетельством структурных превращений Ge, характеризующихся изменением длин и углов связей, при

изменении относительного содержания Fe. Это позволяет использовать измеренные значения  $L$  для возможной идентификации структурных единиц легированного германия при различных концентрациях легирующего компонента.

#### 4. Заключение

В результате исследования пленок германия, легированных атомами железа в широком интервале относительных концентраций Fe/Ge, *in-situ* формируемых в условиях сверхвысокого вакуума, показано формирование поляризованной в сторону Ge межатомной связи Fe → Ge. На основе анализа тонкой структуры Fe LMM Оже-триплета в исследованном интервале относительных концентраций Fe/Ge впервые проведена оценка абсолютной величины заряда атома Fe как параметра, определяющего разнообразие свойств легированного Ge. По мере роста концентрации железа заряд атома Fe закономерно уменьшается от значений +0.34e для одиночного атома до значения +0.07e для случая одинаковой концентрации атомов Fe и Ge. Следствием трансформации электронного состояния атомов Fe в Ge является изменение длины межатомной связи Fe<sup>+</sup>-Ge<sup>-</sup>, которая в этой же концентрационной области варьируется в довольно широких пределах: от 0.141 nm до 0.118 nm. Полученные значения могут представлять интерес для установления и настройки электронных, магнитных и структурных свойств дозированно легированного железом германия как объекта современных технологий соответствующего профиля.

#### Благодарности

Работа выполнена в рамках научной части госзадания Минобрнауки РФ СОГУ (код научной темы FEFN-2024-0002). Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории физики адсорбционных явлений СОГУ, действующей в рамках госзадания, за помощь в выполнении работы.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] X.-Q. Liang, X.-J. Deng, S.-J. Lu, X.-M. Huang, J.-J. Zhao, H.-G. Xu, W.-J. Zheng, X.-C. Zeng. *J. Phys. Chem. C* **121**, 7037 (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00943>
- [2] X.-J. Hou, G. Gopakumar, P. Lievens, M.T. Nguyen. *J. Phys. Chem. A* **111**, 13544 (2007). DOI: 10.1021/jp0773233
- [3] W.-J. Zhao, Y.-X. Wang. *Chem. Phys.* **352**, 291 (2008). DOI: 10.1016/j.chemphys.2008.07.006
- [4] F. Abyar, F. Bamdadi, R. Behjatmanesh-Ardakani. *Comp. Theor. Chem.* **1214**, 113782 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113783>
- [5] X.-J. Deng, X.-Y. Kong, H.-G. Xu, X.-L. Xu, G. Feng, W.-J. Zheng. *J. Phys. Chem. C* **119**, 11048 (2015). <https://doi.org/10.1021/jp511694c>
- [6] L. Ottaviano, P. Parisse, M. Passacantando, S. Picozzi, A. Verna, G. Impellizzeri, F. Priolo. *Surf. Sci.* **600**, 4723 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.07.042
- [7] J. Wang, J.-G. Han. *J. Phys. Chem. B* **110**, 7820 (2006). DOI: 10.1021/jp0571675
- [8] I.N. Shabanova, V.I. Kormilets, L.D. Zagrebin, N.S. Terebova. *Surf. Sci.* **447**, 112 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)01152-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(99)01152-8)
- [9] J. Wang, J.-G. Han. *J. Chem. Phys.* **123**, 244303 (2005). DOI: 10.1063/1.2148949
- [10] M. Schleberger. *Surf. Sci.* **445**, 71 (2000). DOI: 10.1016/S0039-6028(99)01041-9
- [11] Y. Jin, S. Lu, A. Hermann, X. Kuang, C. Zhang, C. Lu, H. Xu, W. Zheng. *Sci. Rep.* **6**, 30116 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep30116>
- [12] R. Pillarisetty. *Nature* **479**, 324 (2011). <https://doi.org/10.1038/nature10678>
- [13] M.F. Jarrold, J.E. Bower. *J. Chem. Phys.* **96**, 9180 (1992). <https://doi.org/10.1063/1.462228>
- [14] A.K. Singh, V. Kumar, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. B* **71**, 075312 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.075312>
- [15] J. Lu, S. Nagase. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 394 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00415-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00415-9)
- [16] V. Kumar, Y. Kawazoe. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 235504 (2002). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.235504>
- [17] C. Argile, G.E. Rhead. *Surf. Sci. Rep.* **10**, 277 (1989). [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(89\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0167-5729(89)90001-0)
- [18] J.B. Pendry. *Surf. Sci. Rep.* **19**, 87 (1993). [https://doi.org/10.1016/0167-5729\(93\)90006-B](https://doi.org/10.1016/0167-5729(93)90006-B)
- [19] J.T. Yates, Jr. *Experimental Innovations in Surface Science*. Springer, 2015. 655 p. ISBN 978-3-319-17667-3
- [20] S.H. Payne, H.J. Kreuzer, A. Pavlovska, E. Bauer. *Surf. Sci.* **345**, L1 (1996). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00969-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00969-8)
- [21] S. Ossicini, R. Memeo, F. Ciccacci. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3**, 387 (1985). <https://doi.org/10.1116/1.573226>
- [22] V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov, T.E. Madey. *Surf. Sci.* **600**, 2163 (2006). DOI: 10.1016/j.susc.2006.03.022
- [23] J.R. Osiecki, R.I.G. Uhrberg. *Surf. Sci.* **603**, 2532 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2009.05.028>
- [24] I. Brodie, S.H. Chou, H. Yuan. *Surf. Sci.* **625**, 112 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.03.002>
- [25] G.C. Allen, P.M. Tucker, R.K. Wild. *Surf. Sci.* **68**, 469 (1977). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90240-0](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90240-0)
- [26] T.T. Magkoev, K. Christmann, P. Lecante, A.M.C. Moutinho. *J. Phys.: Condens. Matter.* **14**, L273 (2002). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/12/107>
- [27] T.T. Magkoev, G.G. Vladimirov, D. Remar, A.M.C. Moutinho. *Solid State Commun.* **122**, 341 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(01\)00511-7](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(01)00511-7)

Редактор Т.Н. Василевская