

УДК 539:26

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Т. Н. БОНДАРЕНКО, Е. А. ЖУРАКОВСКИЙ

**$L_{\alpha}$ -ПОЛОСА КРЕМНИЯ В СИЛИЦИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 29 XI 1973)

В настоящей работе проведено систематическое исследование  $L_{\alpha}$ -полосы кремния в соединениях  $Me_xSi_y$  различных металлов. Целью работы было установить, изменяется ли  $L_{\alpha}$ -полоса Si, которая, согласно правилам отбора, отображает занятые 3s-состояния Si при переходе от чистого Si к силицидам  $Me_xSi_y$ , и, если эти изменения существенны, выяснить следующие вопросы: как влияет на распределение 3s-занятых состояний Si:

1) изменение концентрации Si в пределах одного соединения в силицидах различных металлов;

2) появление у атома Me 3d-электронов и увеличение их числа у переходных металлов в соединениях  $Me_xSi_y$  (Me от Ca до Fe);

3) увеличение числа 4d-электронов в соединениях  $Me_xSi_y$  (Me=Zr, Nb<sup>-</sup>, Mo), 5d-электронов в дисилицидах  $MeSi_2$  (Me=Hf, Ta, W) и 4f-электронов в дисилицидах  $SmSi_2$ ,  $EuSi_2$ ;

4) изменение атомного номера Me в пределах одной подгруппы таблицы Менделеева в силицидах одинакового состава (как изоструктурных, так и не изоструктурных).

Кроме того представляло интерес построение энергетических схем силицидов (например, силицидов железа) по оригинальным и имеющимся литературным данным с целью выяснения строения валентной зоны этих силицидов.

$L_{\alpha}$ -полосы Si, представленные на рис. 1, получены на спектрометре РСМ-500 при аппаратурном искажении не более 0,3 эв по методике, описанной в (1). Из рис. 1 видно, что ширина  $SiL_{\alpha}$ -полосы по основанию в силицидах практически не меняется и близка к таковой для чистого Si, охватывая область от 85 до 100 эв, т. е. занятые 3s-подобные состояния Si в силицидах и чистом Si распределены примерно в одном и том же энергетическом интервале. При переходе от чистого Si к  $Me_xSi_y$  форма  $SiL_{\alpha}$ -полосы изменяется. Для всех соединений, кроме силицидов Ca, для которых форма  $SiL_{\alpha}$ -полос близка к форме полос в чистом Si, характерно наличие яркого длинноволнового максимума и одного (двух) коротковолновых максимумов меньшей интенсивности. В пределах каждого соединения (кроме  $Ca_xSi_y$ ), независимо от атомного номера Me, при увеличении концентрации кремния происходит увеличение общей интенсивности коротковолновой части полосы, заметнее всего той части, которая отвечает максимуму B у полосы  $SiL_{\alpha}$  в чистом Si (рис. 1a).  $L_{\alpha}$ -полоса в дисилицидах всех упомянутых металлов, кроме высших силицидов Ca и Sc ( $CaSi_2$  и  $Sc_3Si_5$ ) имеет два максимума одинаковой либо сравнимой интенсивности.

Сопоставление  $SiL_{\alpha}$ -полосы в соединениях  $Me_xSi_y$  (Me от Ca до Fe) показывает, что концентрационные зависимости изменений формы полосы в  $Ca_xSi_y$  и силицидов  $Sc_xSi_y$ — $Fe_xSi_y$  заметно различаются. Главный максимум B  $SiL_{\alpha}$ -полосы в  $Ca_xSi_y$  имеет практически ту же энергию, что и максимум B полосы в чистом Si, а увеличение концентрации Si в  $Ca_xSi_y$

приводит к появлению у полосы длинноволнового максимума *C*, что придает ей большое сходство с полосой Si в чистом Si.

В соединении  $Sc_xSi_y$  положение главного максимума *B*  $SiL_\alpha$ -полосы и максимума *B* полосы в чистом Si также близко, но увеличение концентрации Si вызывает возрастание интенсивности коротковолновой части полосы (рис. 2). Для соединений  $Ti_xSi_y - Fe_xSi_y$  характерно, что главный максимум  $SiL_\alpha$ -полосы в силицидах низших составов расположен ближе

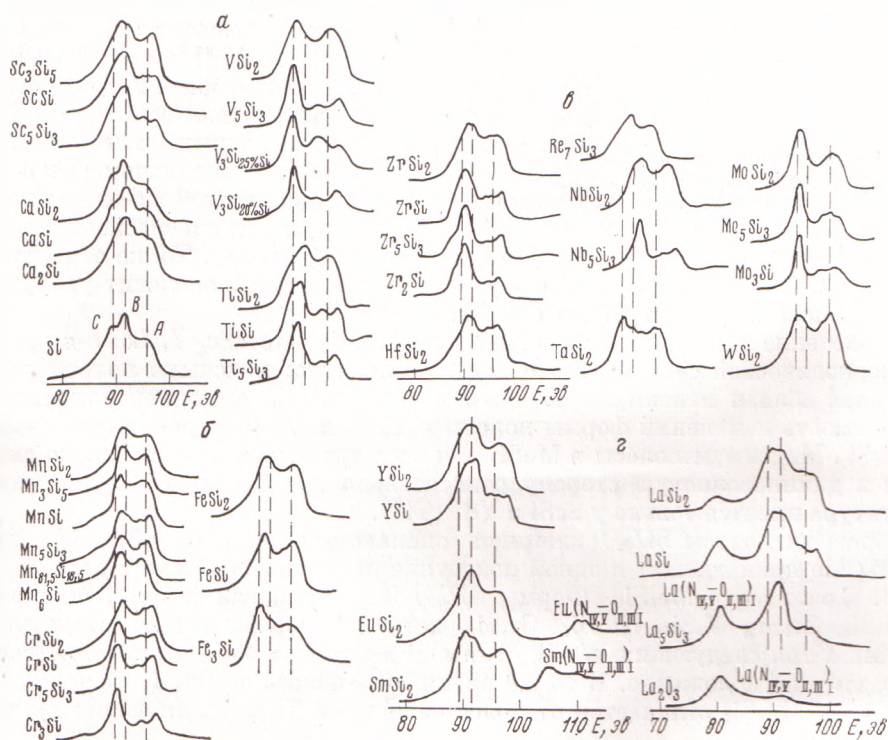


Рис. 1.  $L_\alpha$ -полосы в соединениях  $Me_xSi_y$

к максимуму *C* той же полосы в чистом Si, а у дисилицидов максимум смещается по полосе ближе к максимуму *B* полосы в чистом Si.

Тенденция увеличения интенсивности коротковолновой части полосы, намечившаяся в полосе  $Sc_xSi_y$ , ярко выражена в  $Ti_xSi_y$ ,  $V_xSi_y$ ,  $Cr_xSi_y$  и несколько менее заметно — в  $Mn_xSi_y$  и  $Fe_xSi_y$ .

Особенности в поведении  $SiL_\alpha$ -полосы в  $Ca_xSi_y$  по сравнению с  $Me_xSi_y$  ( $Me$  — от Sc до Fe) объясняются, по-видимому, тем, что изолированный атом Ca не имеет  $3d$ -электронов и взаимодействие  $Me-Si$  в  $Ca_xSi_y$ , вероятно, слабее, чем в рассматриваемых  $Me_xSi_y$ . Изменения  $SiL_\alpha$ -полосы в  $Sc_xSi_y$ , промежуточные между ее изменениями в  $Ca_xSi_y$  и  $Me_xSi_y$  ( $Me=Ti-Fe$ ), объясняются наличием у изолированного атома Sc одного электрона, тогда как у Ti, V, Cr несколько  $d$ -электронов и они обладают высокой химической активностью. Упомянувшееся отличие в поведении  $SiL_\alpha$ -полосы в  $Mn_xSi_y$  и  $Fe_xSi_y$  от аналогичного в  $Ti_xSi_y - Cr_xSi_y$ , возможно, связано с тем, что у металлов второй половины первого большого периода  $d$ -полоса начинает сужаться и опускаться и участие  $d$ -электронов в формировании валентной зоны и зоны проводимости становится менее заметным.

Для соединений  $Me_xSi_y$  ( $Me=Zr, Nb, Mo$ ) характерно, в общем, то же расположение максимумов  $SiL_\alpha$ -полосы чистого Si, что у  $3d$ -переходных

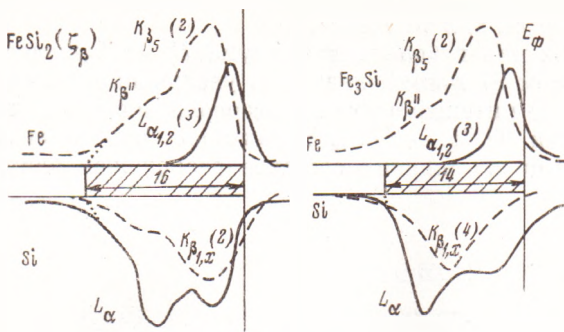


Рис. 2. Энергетические схемы  $\text{FeSi}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$ . Показана ширина занятой части валентной зоны и зоны проводимости (в электронвольтах)

к  $\text{SmSi}_2$  и  $\text{EuSi}_2$  (рис. 1а); при переходе от Sm к Eu происходит увеличение количества 4f-электронов от 5 до 6.

Поведение  $\text{Si}L_\alpha$ -полосы в соединениях  $\text{Me}_x\text{Si}_y$  ( $\text{Me}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$ ; 3-я группа периодической системы элементов) аналогично: максимум полосы расположен вблизи максимума  $B$  полосы чистого Si, а концентрационная зависимость изменений формы полосы в  $\text{Y}_x\text{Si}_y$  и  $\text{La}_x\text{Si}_y$  подобна описанной в  $\text{Sc}_x\text{Si}_y$ . Максимум полосы в  $\text{MeSi}_2$  для всех трех металлов несколько смещен в длинноволновую сторону относительно максимума  $B$ . Одинаковая структура имеется только у  $\text{ScSi}$  и  $\text{YSi}$  (ТЛЖ).

Сравним полосы  $\text{Si}L_\alpha$  силицидов одинаковых составов ( $\text{Me}_x\text{Si}_y$ ), где атомы Me принадлежат к одной подгруппе периодической системы.

1. Составы  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ . Форма  $\text{Si}L_\alpha$ -полос приближенно одинакова у  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Zr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{V}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ , хотя два первых имеют структуру  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , а три следующих  $\text{W}_5\text{Si}_3$ , атомы Si в которых занимают существенно различное положение. В то же время  $\text{Si}L_\alpha$ -полоса в  $\text{Sc}_5\text{Si}_3$  (структура  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ ) и  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$  отличается от полос силицидов Ti и Zr, имеющих ту же структуру.

2. Составы  $\text{MeSi}_2$ . Заметное сходство формы  $\text{Si}L_\alpha$ -полосы имеется в изоструктурных силицидах V, Nb, Ta (структура  $\text{CrSi}_2$ ), что справедливо и для  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{HfSi}_2$  (структура  $\text{ZrSi}_2$ ). Полосы всех пяти силицидов сходны несмотря на различное положение атомов Si в кристаллической решетке. В то же время форма полос  $\text{MoSi}_2$  и  $\text{WSi}_2$  (изоструктурны, структура  $\text{MoSi}_2$ ) заметно различается (рис. 1з).

Таким образом, форма  $\text{Si}L_\alpha$ -полосы в силицидах всех рассмотренных металлов мало зависит от кристаллической структуры вещества и определяется в основном процентным содержанием Si в силицидах и атомным номером металла.

Проведенный анализ формы  $\text{Si}L_\alpha$ -полосы указывает на близкое, несмотря на разницу структур силицидов и Si, строение полосы 3s-подобных состояний Si во всех перечисленных соединениях и чистом Si (особенно ярко проявляющееся в системе  $\text{Ca}_x\text{Si}_y$ ). По-видимому, область главного максимума  $\text{Si}L_\alpha$ -полосы в силицидах переходных металлов отображает в основном связи Si—Me, а коротковолновая часть полосы — связи Si—Si. Тогда наблюдаемое увеличение интенсивности коротковолновой части  $\text{Si}L_\alpha$ -полосы в силицидах при увеличении концентрации Si можно объяснить увеличением количества связей Si—Si, что действительно следует из расчета (8) и закономерностей в строении этих силицидов.

Более полную информацию об электронном строении силицидов дает сопоставление спектров разных серий Me и Si. Энергетические схемы  $\text{FeSi}_2$  и  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (рис. 2) построены по данным настоящей работы и работ (2-7). Видно, что ширина занятой части валентной зоны и зоны проводимости

металлов, и та же тенденция к возрастанию интенсивности коротковолнового максимума полосы с увеличением концентрации Si. Возрастание атомного номера Me существенных изменений в форму полосы не вносит.  $\text{Si}L_\alpha$ -полоса в  $\text{MeSi}_2$  ( $\text{Me}=\text{Hf}, \text{Ta}-\text{W}$ ) имеет форму, характерную для дисилицидов 3d- и 4d-переходных металлов, и при номинальном увеличении числа 5d-электронов изменяется незначительно (рис. 1в). То же относится

$\text{Fe}_3\text{Si}$  составляет величину около 14 эв, а  $\text{FeSi}_2$  14–16 эв \*. Близкая ширина и наличие двух максимумов  $y$  (энергетическое положение которых, согласно схеме, близко)  $\text{Si}L_{\alpha}$ - и  $\text{Si}K_{\beta_{1,x}}$ -полос  $\text{FeSi}_2$  может указывать на значительную  $sp$ -гибридизацию волновых функций, генетически связанных с атомами Si. Занятые  $d$ -состояния Fe сосредоточены у потолка валентной зоны, а  $p$ -состояния Fe присутствуют во всей валентной зоне, имея максимум примерно на 3 эв ниже уровня Ферми, т. е. там же, где наблюдаются коротковолновые максимумы эмиссионных полос Si. Относительное расположение и форма спектров Si и  $K_{\beta_{\alpha,\beta}}$ -полосы Fe позволяют предполагать сильное перекрытие  $s, p$ -волновых функций Si и  $p$ -волновых функций Fe, а близость энергий длинноволнового максимума  $\text{Si}L_{\alpha}$ -полосы и  $\text{Fe}K_{\beta_{\alpha,\beta}}$ -полосы — генетическую связь  $\text{Fe}K_{\beta_{\alpha,\beta}}$ -полосы с  $s$ -состояниями Si. Таким образом, электронное строение  $\text{FeSi}_2$  близко к строению  $\text{FeSi}$ , исследованного в (6).

В  $\text{Fe}_3\text{Si}$  (использованы данные (4)) максимум  $K_{\beta_{1,x}}$ -полосы Si опускается относительно уровня Ферми ниже, чем аналогичный максимум той же полосы в  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ . В остальном электронное строение этого силицида сходно со строением  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$ .

На некоторых этапах в работе принимали участие В. П. Дзегановский и П. В. Гель.

Институт проблем материаловедения  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
26 XI 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Ершов, А. П. Лукирский, ФТТ, т. 8, № 7, 2137 (1966). <sup>2</sup> К. М. Колобова, С. А. Немнов, Физ. мет. и металловед., т. 26, № 4, 634 (1968). <sup>3</sup> А. В. Калениченко, Кандидатская диссертация, Львов, 1971. <sup>4</sup> В. П. Цветков, Н. Д. Савченко, М. Е. Радченко, Сборн. Исследование электронных свойств металлов и сплавов, Киев, 1967, стр. 97. <sup>5</sup> И. Н. Шабанова, Н. П. Сергушин и др., Физ. мет. и металловед., т. 34, № 6, 1187 (1972). <sup>6</sup> Н. П. Сергушин, И. Н. Шабанова и др., Там же, т. 35, № 5, 945 (1973). <sup>7</sup> С. А. Немнов, М. Ф. Сорокина и др., Там же, т. 14, № 5, 666 (1962). <sup>8</sup> Е. А. Жураковский, В. П. Дзегановский, Там же, т. 22, № 2, 193 (1966).

\* Если использовать при определении энергий связи уровней значение энергии связи  $1s$ -уровня углерода  $E_{\text{вс}1s}=284$  эв,  $E_{\text{ф}}$  «опустится» на 1 эв и приблизится к максимуму  $\text{Fe}L_{\alpha_{1,2}}$ -полосы. Тогда ширина занятой части валентной зоны и зоны проводимости  $\text{Fe}_3\text{Si}$  будет равна 12–13 эв, а  $\text{FeSi}$ ,  $\text{FeSi}_2$  — 13–15 эв.