

**РОГАЛЁВ Виктор Алексеевич**

**ЭВОЛЮЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И  
КВАЗИКРИСТАЛЛОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ**

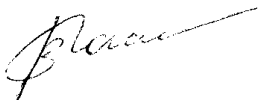
01.04.07 - физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва - 2011

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете  
«МИФИ» (НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук  
**Назин Валерий Георгиевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
**Станкевич Владимир Георгиевич**

доктор физико-математических наук  
**Васильев Андрей Николаевич**

Ведущая организация: Санкт-Петербургский Государственный Университет

Защита состоится « 15 » июня 2011 г. в 15 часов 00 минут

на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 при НИЯУ МИФИ

по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д.31, тел. 323-95-26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан « 10 » мая 2011 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре,  
заверенный печатью организации, по адресу 115409, Москва, Каширское шоссе, д.  
31, НИЯУ МИФИ, диссертационный совет Д 212.130.06.

Ученый секретарь диссертационного совета



В. П. Яковлев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

Исследование процессов, происходящих на поверхности различных материалов, является важной задачей в физике поверхности, материаловедении и во многих современных технологических процессах [1,2]. Среди различных поверхностных процессов, особый интерес вызывает процесс взаимодействия чистой поверхности материала с кислородом, т.к. он играет основную роль при взаимодействии материала с окружающей средой. В последнее время находят все более широкие применения для таких переходных металлов, как гафний, титан, тантал и различных соединений на их основе, а также ряда квазикристаллов. Все переходные металлы относятся к подгруппе d-металлов и имеют в валентной зоне d-электроны. Было бы интересно изучить, как проявляются свойства d-металлов при окислении чистых поверхностей переходных металлов, а также сравнить между собой процессы окисления различных переходных металлов.

В последние несколько лет развитие компьютерных технологий потребовало использование новых материалов для дальнейшего научно-технического прогресса. В частности, диоксид кремния в качестве изолирующего материала в микроэлектронике при изготовлении МОП-структур уже не способен обеспечить необходимые значения токов утечек при дальнейшем увеличении плотности элементов интегральных микросхем. В качестве нового изолирующего материала рассматривались различные оксиды с высоким значением диэлектрической проницаемости:  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  и др. Диоксид гафния оказался наиболее приемлемым материалом, т.к. он обладает высокой диэлектрической проницаемостью и наибольшей термодинамической стабильностью на кремниевой подложке при различных температурах [3]. Константа диэлектрической проницаемости диоксида гафния имеет значение  $k(HfO_2) \approx 15-28$  [4], в то время как у диоксида кремния  $k(SiO_2) \approx 3,9$  [5]. Эти обстоятельства, а также то, что ширина запрещенной щели оксида гафния составляет величину порядка 5,7 эВ [6], обуславливают применение тонких слоев оксида гафния в качестве нового

изолирующего диэлектрического слоя в современной микроэлектронике [7]. Гафний также широко используется в атомной промышленности и при изготовлении прецизионных сплавов. Титан широко применяется в различных областях науки и техники. Хорошо известны «геттерные способности» титана, используемые при изготовлении сверхвысоковакуумных насосов. Открытие фотокаталитических свойств диоксида титана [8] стимулировало устойчивый интерес к исследованиям электронных свойств как идеальных, так и содержащих дефекты поверхностей, а также к пониманию взаимодействия таких поверхностей с адсорбированными молекулами.

Переходные металлы входят в состав многих новых перспективных материалов – квазикристаллов [9]. Квазикристаллы – это материалы, имеющие оси симметрии запрещенного в классической кристаллографии порядка. Они обладают уникальным набором физико-химических свойств, который сулит многочисленные применения в современных технологиях. Предполагается использование квазикристаллов в антифрикционных покрытиях, металлгидридных системах хранения водорода, в качестве армирующего наполнителя для металлических композиционных материалов на основе легких сплавов и в других областях, в том числе в качестве антикоррозионных и антипригарных покрытий [10].

Одним из основных факторов, определяющих физико-химические свойства вещества, является его электронная структура, т.е. распределение электронных состояний по энергетическим уровням вещества [11]. Зная электронную структуру материала можно многое сказать о его различных физических свойствах. Кроме того, поскольку использование материалов в различных технологических процессах предполагает их контакт с окружающей средой, то важно знать, как изменяется их электронная структура при взаимодействии с кислородом, а также каким образом происходит образование окислов на поверхности. Кроме того, представляет интерес сравнить процессы окисления различных переходных металлов и квазикристаллов.

В качестве объектов исследований были выбраны поликристаллические образцы переходных металлов – гафния, титана и тантала, а также образцы

икосаэдрических квазикристаллов  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ ,  $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$  и образцы кристаллической  $\omega$ -фазы такого же состава, что и квазикристаллы системы  $i$ -AlCuFe.

Основной целью проведенной работы являлось экспериментальное изучение электронной структуры чистых поверхностей титана, гафния и тантала и ряда квазикристаллов систем  $i$ -AlCuFe и  $i$ -TiZrNi, а также исследование изменений в электронной структуре этих материалов при их окислении при комнатной температуре. Для достижения этой цели были сформулированы следующие задачи исследований:

1. Экспериментальное исследование электронной структуры чистых поверхностей титана, гафния и тантала, а также квазикристаллов в условиях сверхвысокого вакуума при различных энергиях фотонов в широком диапазоне от 20 эВ до 1,3 кэВ и различных углах эмиссии при комнатной температуре.
2. Экспериментальное исследование электронной структуры титана, гафния и тантала при различных степенях окисления их поверхностей и различных энергиях фотонов при комнатной температуре.
3. Выявление общих закономерностей процессов окисления титана, гафния и тантала.
4. Экспериментальное исследование электронной структуры поверхностей образцов квазикристалла и кристаллической  $\omega$ -фазы одинакового состава  $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ .
5. Экспериментальное исследование электронной структуры поверхности образца квазикристалла состава  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$  при различных степенях окисления поверхности при различных энергиях фотонов и углах эмиссии.

Для выполнения поставленных в данной работе задач в качестве основного метода экспериментальных исследований были выбраны методы фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ). Получить данные об электронной структуре можно

различными методами, но в случае исследования процессов окисления поверхностей необходимо использовать поверхностно-чувствительные методы анализа. Одним из наиболее информативных поверхностно-чувствительных методов является метод ФЭС [12]. Этот метод позволяет получить информацию о заполненных электронных состояниях вещества. Применение метода ФЭС в комбинации с методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов СХПЭЭ [13] может дать информацию, как о заполненных электронных состояниях образца, так и о свободных электронных состояниях, лежащих выше уровня Ферми.

Научная новизна проведенных исследований.

1. Впервые в фотоэлектронных спектрах валентной зоны образца металлического гафния зарегистрированы два пика, позволяющие сделать вывод о положении основных особенностей d-зоны в валентной зоне.
2. Впервые в фотоэлектронных спектрах поверхности титана различных стадий окисления наблюдались пики при энергии связи 30,6 эВ, 31,6 эВ, и 3,6 эВ, объясненные присутствием на поверхности субоксида титана, у которого уровень Ферми находится вблизи дна запрещенной зоны.
3. Впервые методами фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов исследована валентная зона квазикристалла  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$  и определено положение d-электронных состояний титана, циркония и никеля в валентной зоне этого квазикристалла.
4. Проведены сравнительные исследования фотоэлектронных спектров  $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$  квазикристаллической фазы и кристаллической  $\omega$ -фазы. Для квазикристаллической фазы обнаружено увеличение нормированной плотности Fe3d состояний и резонансное увеличение интенсивности фотоэмиссии вблизи Fe2p порога поглощения.

Достоверность представленных результатов обеспечивается тем, что при проведении экспериментов использовалось современное исследовательское оборудование (спектрометры, энергоанализаторы, датчики давления и др. оборудование), предварительно откалиброванное. Калибровка фотоэлектронных спектров проводилась по уровню Ферми. Результаты проведенных экспериментов, в основном, согласуются с экспериментальными результатами ряда других авторов при их наличии.

#### Научная и практическая ценность.

Результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, важны для дальнейшего развития и систематизации представлений об электронной структуре переходных металлов, квазикристаллов и ее изменения в процессе окисления. Полученные в работе формы спектров и значения энергий связи различных энергетических уровней образцов переходных металлов и квазикристаллов могут быть использованы в качестве референтных в различных технологических процессах. Проведенные исследования также будут способствовать решению задачи создания на основе переходных металлов и квазикристаллов новых функциональных материалов с различными свойствами.

#### Основные положения, выносимые на защиту.

1. Определены плотность электронных состояний в валентной зоне и энергии связи основных энергетических уровней для металлических образцов гафния, титана и тантала при комнатной температуре, а также для этих же образцов при различных степенях окисления поверхности.
2. Установлены корреляции между дозой окисления и наличием субоксидов для образцов гафния, титана и тантала. На начальном этапе процесс окисления всех исследованных образцов переходных металлов происходит с образованием промежуточных субоксидов. При больших дозах окисления изменения в электронной структуре образцов титана, гафния и тантала свидетельствуют о различных механизмах процесса окисления.

3. Обнаружены различия в электронной структуре образцов квазикристалла и  $\omega$ -фазы одинаковых составов  $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$  : плотность Fe3d электронных состояний в валентной зоне для квазикристалла выше, чем для  $\omega$ -фазы. Наблюдался эффект резонансного увеличения интенсивности фотоэмиссии вблизи Fe2p порога поглощения для квазикристалла.
4. Определены положения d-электронных состояний титана, циркония и никеля в валентной зоне квазикристалла  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$ .

#### Личный вклад соискателя.

Автор лично принимал участие в экспериментах и обработке результатов экспериментов по изучению электронной структуры образцов переходных металлов и квазикристаллов на фотоэлектронной станции КЦСИ (Москва), российско-германской станции RGBL (Берлин) и фотоэлектронной станции 4.1 в Швеции. Постановка задач исследования и их интерпретация проведена совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка использованной литературы из 168 наименований литературных источников. Общий объем работы составляет 188 страниц и включает в себя 56 рисунков и 1 таблицу.

Основные экспериментальные результаты, приведенные в настоящей работе, были представлены на VI и VII Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ) (Москва, 2007 и 2009 гг.), конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению, посвященный 50-летию исследовательского реактора ИРТ (Москва, 2007 г.), XIV Национальной конференции по росту кристаллов НКРК и IV Международной конференции «кристаллофизика XXI века» (Москва, 2010 г.), научных семинарах ЛИКФС ИСФТТ НИЦ «Курчатовский Институт» (Москва, 2007-2010 гг).



По теме диссертационной работы было опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 статьи в журналах, включенных ВАК РФ в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, и 7 тезисов докладов, опубликованных в сборниках тезисов национальных конференций.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели работы, указана научная новизна и практическая ценность, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен литературный обзор теоретических и экспериментальных исследований электронной структуры переходных металлов гафния, титана и тантала. Рассмотрены и проанализированы результаты экспериментов по изучению электронной структуры как чистых поверхностей этих металлов, так и поверхностей металлов при окислении. Отмечено, что, несмотря на большое количество работ по исследованию электронной структуры гафния, титана и тантала, вопрос изменений в электронной структуре этих веществ в процессе окисления изучен недостаточно, и единого мнения по поводу механизма окисления этих веществ нет.

Вторая глава посвящена литературному обзору исследований электронной структуры квазикристаллов систем AlCuFe и TiZrNi. Приведено краткое описание физических свойств квазикристаллов, описание особенностей электронной структуры икосаэдрических квазикристаллов. Рассмотрены теоретические и экспериментальные работы по исследованию строения валентной зоны и зоны проводимости квазикристаллов систем AlCuFe и TiZrNi. Отмечено, что остаются не выявленными особенности электронной структуры, ответственные за квазикристаллическую фазу. Также отмечено, что данных по строению валентной зоны и зоны проводимости квазикристалла системы TiZrNi в литературе мало, а данные по изменению электронной структуры таких квазикристаллов при окислении отсутствуют.

В третьей главе рассмотрены применявшиеся для исследований методы фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов для изучения электронной структуры твердых тел. Приведено описание физических основ обоих методов, сформулированы основные понятия и термины. Рассмотрены некоторые особенности синхротронного излучения, которое применяется в фотоэлектронной спектроскопии для проведения исследования в ультрамягкой рентгеновской и в ультрафиолетовой областях.

Четвертая глава посвящена описанию экспериментального оборудования, методики измерений, исследуемых образцов и обработки результатов. Приведено описание фотоэлектронных станций, на которых проводились экспериментальные исследования, описана процедура записи спектров и его дальнейшей обработки.

В пятой главе рассмотрены основные результаты измерений фотоэлектронных спектров и спектров ХПЭЭ переходных металлов гафния, титана и тантала и их окислов. Образцы переходных металлов представляли собой массивные поликристаллы высокой чистоты. Перед проведением экспериментов образцы были предварительно прогреты в вакууме при высокой температуре (более  $1000^{\circ}\text{C}$ ) для удаления примесей легколетучих соединений. Очистка поверхности образцов производилась в высоковакуумных условиях механическим способом с помощью вольфрамовой щеточки или щетки из волокон бора.

На всех полученных фотоэлектронных спектрах чистых поверхностей металлов Hf, Ti и Ta хорошо заметны уровень Ферми и эмиссия из валентной зоны, которая обусловлена, в основном, эмиссией из d-зоны при используемых энергиях фотонов. На рис. 1 представлены спектры поверхности титана при различных дозах кислорода. Спектр 1 соответствует свежеоочищенной поверхности титана. В данном спектре, помимо пика при энергии связи порядка 0,8 эВ и плеча при энергии связи порядка 2 эВ, также присутствует пик при энергии связи порядка 3,6 эВ, который ранее не наблюдался в экспериментах по изучению электронной структуры титана.

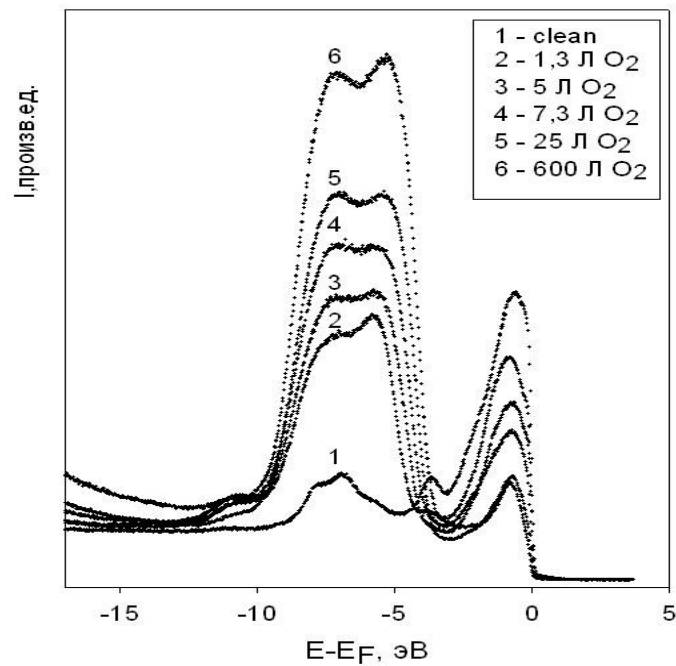


Рис.1. Фотоэлектронные спектры поверхности титана при различных дозах окисления. Энергия фотонов  $E_{h\nu}=150$  эВ, угол эмиссии близок к нормальному.

Согласно теоретическим расчетам [14,15], DOS зоны проводимости ГПУ титана имеет особенности при энергиях связи порядка 0,8 эВ, 1,8 эВ и 2,5 – 2,7 эВ, т.е. пик при энергии связи 3,6 эВ может появляться вследствие эмиссии из d-зоны металлического ГПУ титана. Однако более вероятно то, что данная особенность является следствием эмиссии из валентной зоны оксида титана состава, близкого к диоксиду титана, который мог остаться в поверхностном слое образца после механической очистки. В фотоэлектронных спектрах титана интенсивность эмиссии из валентной зоны металлических атомов титана при энергии связи порядка 0,8 эВ остается значительной даже при больших дозах кислорода (см. спектр 6 на рис.1), при этом глубина выхода фотоэлектронов составляет величину порядка 1 нм. Это означает, что в поверхностном слое титана при окислении дозой порядка 600 Л кислорода остаются области неокисленного металла.

В спектрах валентной зоны поверхности металлического гафния также была обнаружена особенность при энергии связи порядка 1,7 эВ, которая раньше не наблюдалась в экспериментах (см. рис.2). Положение этого пика не сдвигается при изменении энергии падающих фотонов (см. спектр 2 на рис.2), что говорит о том,

что этот пик не является оже-пиком или пиком, соответствующим возбуждению фотоэлектронов из глубоких энергетических уровней от фотонов более высоких порядков дифракции излучения на выходе монохроматора. При скользющем угле эмиссии фотоэлектронов интенсивность пика при энергии связи 1,7 эВ гораздо меньше (см. кривую 3) чем интенсивность пика при энергии связи 0,66 эВ. Это связано с тем, что при такой энергии фотонов (22 эВ) и углу эмиссии, близкому к скользющему, глубина выхода фотоэлектронов меньше 1 нм. В то же время на поверхности образца после механической очистки, возможно, была нарушена кристаллическая структура верхнего слоя, толщиной порядка 1 нм

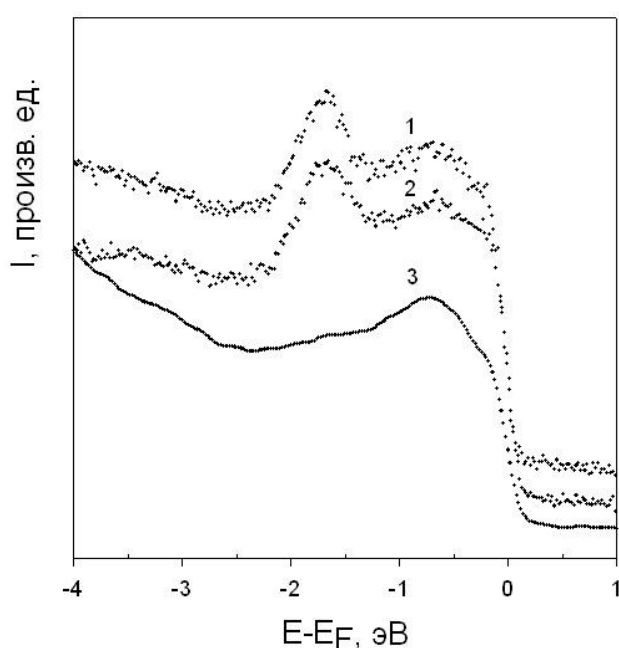


Рис.2. Фотоэлектронные спектры валентной зоны гафния при различных энергиях фотонов и углах эмиссии. Спектр 1 соответствует энергии фотонов  $E_{h\nu}=22$  эВ и углу эмиссии, близкому к нормальному, спектр 2- энергии фотонов  $E_{h\nu}=23$  эВ и углу эмиссии, близкому к нормальному, спектр 3- энергии фотонов  $E_{h\nu}=22$  эВ и углу эмиссии, близкому к скользющему. Спектры сдвинуты вдоль оси ординат.

. В теоретической работе [16] было показано, что плотность состояний валентной зоны ГПУ гафния имеет 2 пика при энергиях связи порядка 0,86 эВ и 2,22 эВ. В другой работе [14] плотность состояний ГПУ гафния имеет пики при энергиях связи 0,5 эВ и 2,1 эВ. По данным настоящей диссертационной работы, в валентной зоне свежеччищенного образца металлического гафния с ГПУ структурой также

присутствуют два пика, энергия связи которых составляет 0,66 эВ и 1,7 эВ. По-видимому, используемые в расчетах модели дают неточные положения особенностей валентной зоны гафния.

По данным фотоэлектронных спектров чистых поверхностей металлов были определены энергии связи уровней  $Hf4f$ ,  $Hf5p$ ,  $Ta4f$ ,  $Ta5p$ ,  $Ti3p$  и  $Ti2p$ . Полученные значения энергий связи в целом хорошо соответствуют данным других авторов, если таковые имеются.

Для того чтобы лучше понять механизм образования окисла на поверхности металлического гафния, было проведено разложение спектров, соответствующих эмиссии из  $4f$ -уровней гафния при различных дозах окисления, на составляющие согласно определенной физической модели. По данным, полученным при разложении пиков фотоэмиссии  $4f$ -уровней образца, были построены зависимости, приведенные на рис.3.

На этом рисунке точками указаны значения площади пиков уровня  $4f_{7/2}$  для металла, субоксидов и оксида гафния, нормированные на площадь всех полученных при разложении пиков  $4f$ -уровней при данной дозе кислорода, в зависимости от этой дозы кислорода. Хорошо заметно, что рост содержания субоксидов происходит до дозы кислорода порядка 10 Л, а далее при увеличении дозы кислорода наблюдается резкий спад содержания субоксидов в зондируемом слое образца, связанный с доокислением образовавшихся на начальных этапах окисления субоксидов гафния. Одновременно с этим растет содержание окиси гафния. По данным работы [17] образование субоксидов в образце происходит до дозы 25 Л кислорода, после чего при увеличении дозы начинается доокисление этих субоксидов. Расхождение полученных данных с работами других авторов связано с различными условиями проведения экспериментов и подготовки образцов. Спектры ХПЭЭ поверхности образца металлического гафния с различными дозами окисления, измеренные при энергиях первичного пучка электронов  $E_0=150$  эВ и  $E_0=1150$  эВ, представлены на рис.4.

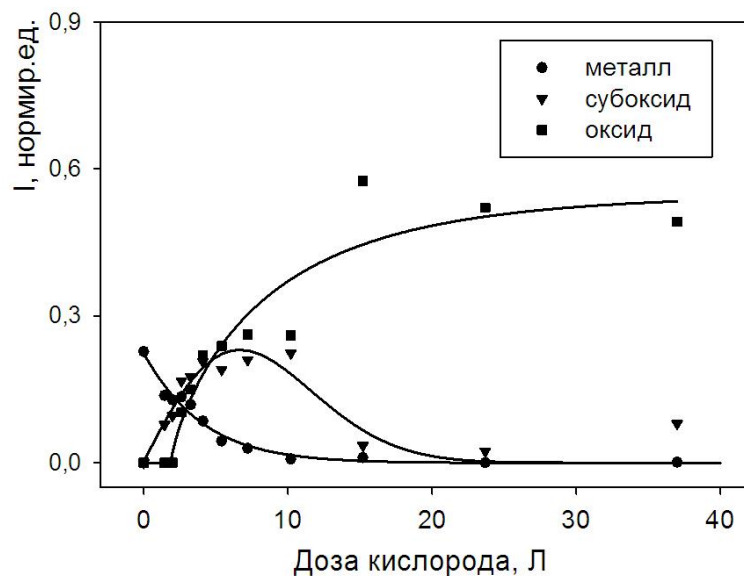


Рис.3. Точками различной формы указаны нормированные площади пика уровня  $4f_{7/2}$  атомов металлического гафния (ромбы), субоксидов гафния (треугольники) и оксида гафния (квадраты) при различных дозах кислорода.

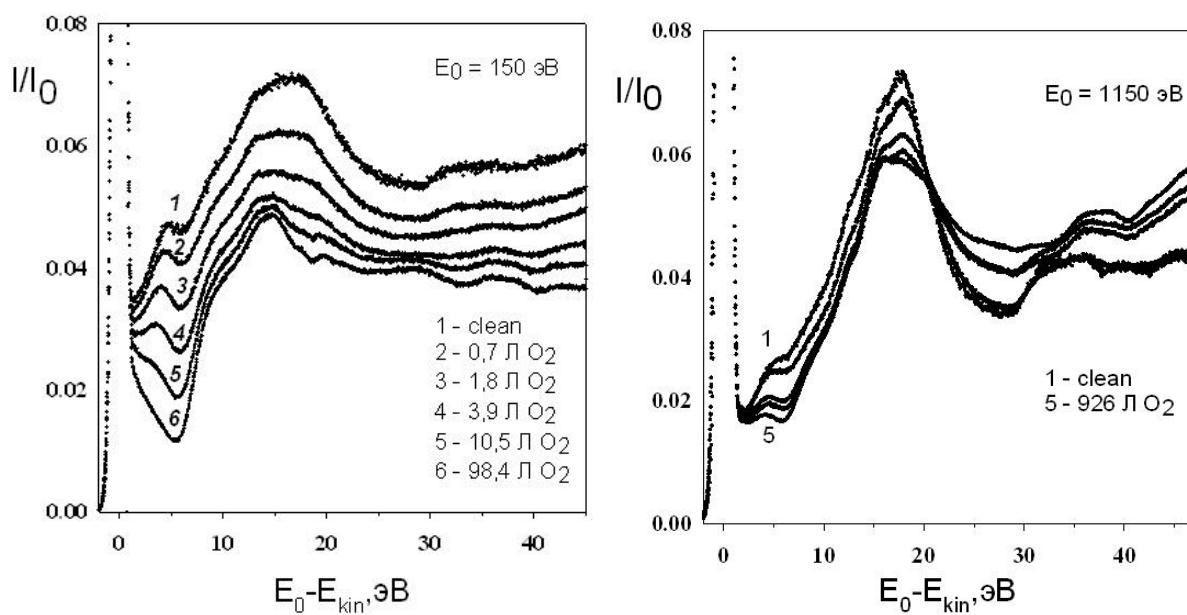


Рис.4. Спектры характеристических потерь энергии электронов образца гафния с различными дозами окисления при энергии первичного пучка  $E_0=150$  эВ (левая панель) и  $E_0=1150$  эВ (правая панель).

При энергии пучка электронов  $E_0=150$  эВ изменения спектров при увеличении дозы окисления свидетельствуют об образовании оксида с запрещенной зоной,

величину которой можно оценить в  $\sim 5,5$  эВ, исходя из спектра при дозе кислорода 98,4 Л, что примерно соответствует результатам работы [18]. Вид спектров ХПЭЭ, измеренных при энергии пучка электронов  $E_p=1150$  эВ при увеличении дозы кислорода изменяется несущественно. Это объясняется тем, что при такой энергии первичного пучка электронов зондируется поверхностный слой образца толщиной порядка 3 нм, и большой вклад в спектр вносят атомы металлического гафния. Таким образом, толщина окисной пленки, образовавшейся на поверхности гафния при окислении, примерно соответствует глубине выхода электронов при энергии первичного пучка  $E_p=150$  эВ, которая составляет величину порядка 1 нм.

В фотоэлектронных спектрах поверхности титана вблизи пика, соответствующего эмиссии из 3p-уровня (пик В на рис.5), был обнаружен пик при энергии связи 30,6 эВ, ранее не упоминавшийся в литературе (пик А на рис.5).

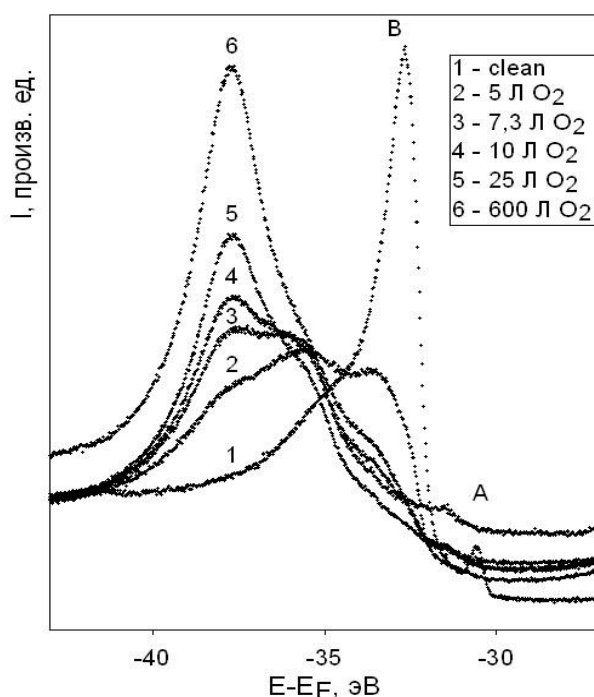


Рис.5. Фотоэлектронные спектры поверхности титана при различных дозах кислорода в области энергий связи Ti 3p уровня. Энергия фотонов  $E_{h\nu}=150$  эВ, угол эмиссии близок к нормальному.

Интенсивность этого пика по мере увеличения дозы кислорода уменьшается, однако одновременно с этим увеличивается эмиссия из состояний при энергии связи

на  $\sim 1$  эВ больше. В теоретической работе [19] было показано, что положение уровня Ферми в окисле титана состава  $TiO_x$  изменяется в зависимости от содержания кислорода  $x$  более чем на 2 эВ. Так, при  $x=1,8$  ширина запрещенной зоны составляет величину 2,5 эВ и уровень Ферми находится на 0,75 эВ выше дна зоны проводимости, а при  $x=2$  – ширина запрещенной зоны составляет величину 1,85 эВ и уровень Ферми находится вблизи дна запрещенной зоны. Согласно полученным в ходе экспериментов данным энергия связи пика А на рис.5 отличается от энергии связи металлического пика В на величину порядка 2 эВ. Пик А может появляться вследствие наличия в очищенном образце в поверхностном слое областей субоксида, по составу близкого к  $TiO_2$ , уровень Ферми которых расположен вблизи дна запрещенной зоны. Наличие таких областей субоксидов со смещенным положением уровня Ферми в поверхностном слое образца должно привести к появлению электрического поля на их границе с окисленными областями различного стехиометрического состава. Такое электрическое поле на поверхности титана может приводить к более интенсивной диссоциации адсорбированных молекул кислорода. По мере увеличения дозы кислорода эти области субоксидов доокисляются и энергия связи пика А увеличивается до 31,46 эВ. Данные области могли оказаться в образце, поскольку для очистки его поверхности использовался механический способ, и поверхность после чистки могла содержать небольшие области, не подвергшиеся очистке.

Пик В на рис.5, соответствующий выходу фотоэлектронов из состояний  $Ti3p$  чистого металла, имеет энергию связи 32,66 эВ. Этот пик имеет небольшое плечо при больших энергиях связи. По мере окисления интенсивность пика В уменьшается, и он сдвигается в область больших энергий связи, при этом хорошо заметно наличие промежуточных состояний, характерных для образования субоксидов. Образование субоксидов проявляется увеличением эмиссии при энергии связи 35,62 эВ. Энергия связи  $Ti3p$  уровня в образце, окисленном наибольшей дозой кислорода (600 Л), составляет величину 37,72 эВ. По данным рис.5 можно четко идентифицировать, по крайней мере, один пик (при энергии связи 35,6 эВ), обусловленный образованием субоксида титана.



В фотоэлектронных спектрах поверхности тантала при различных дозах кислорода (см. рис.6) также заметно образование субоксидов при окислении. Однако анализ полученных данных осложняется тем, что энергии связи дублета уровней Ta4f близки к энергии связи уровня O2s (порядка 23 эВ), интенсивность эмиссии из которого растет с увеличением дозы кислорода. В спектре образца, окисленного дозой 710,4 Л O<sub>2</sub> присутствует небольшая эмиссия из 4f-уровней атомов металлического тантала, при этом глубина выхода фотоэлектронов мала (порядка 1 нм). Поскольку электронная структура тантала близка к электронной структуре гафния, то, возможно, при окислении тантала, так же, как и в случае с гафнием, происходит рост тонкой оксидной пленки на поверхности образца.

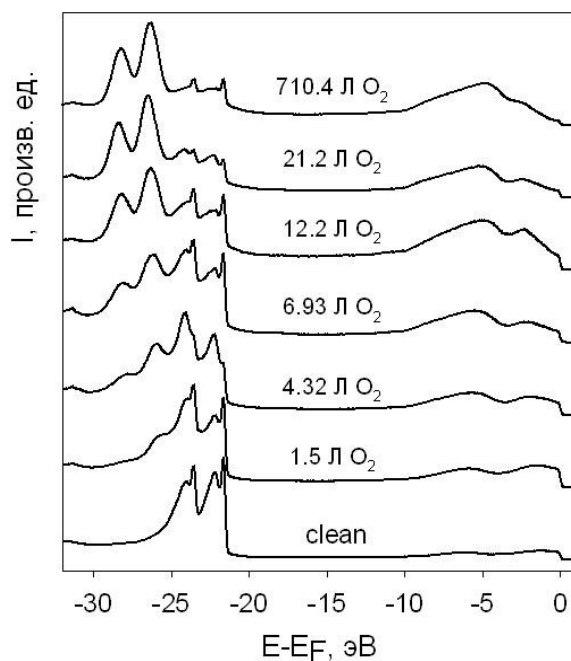


Рис.6. Фотоэлектронные спектры валентной зоны и 4f – уровней образца тантала при различных дозах кислорода. Энергия фотонов  $E_{h\nu}=150$  эВ, угол эмиссии близок к нормальному. Спектры сдвинуты вдоль оси ординат.

Полученные данные указывают на то, что процесс окисления всех исследованных образцов переходных металлов происходит с образованием промежуточных субоксидов. При больших дозах окисления изменения в электронной структуре образцов свидетельствуют о различиях в механизмах окисления. Так, в фотоэлектронных спектрах Ti3p и Ti2p уровней поверхности

титана, окисленной дозой порядка 600 Л  $O_2$  интенсивность пиков, соответствующих эмиссии из энергетических уровней атомов металла мала по сравнению с интенсивностью пиков эмиссии из субоксидов и окислов титана. Это указывает на то, что при такой дозе кислорода на глубине зондирования (порядка 2-3 нм при энергии фотонов 600 эВ) образец титана окислился. В то же время в валентной зоне титана при окислении дозой кислорода порядка 600 Л присутствует значительная эмиссия из d - зоны металлических атомов титана (см. рис.1), находящихся в поверхностном слое образца. В фотоэлектронных спектрах валентной зоны гафния и тантала вблизи уровня Ферми при больших дозах кислорода и небольшой (порядка 1 нм) глубине выхода фотоэлектронов относительная интенсивность эмиссии d – зоны атомов металла мала по сравнению с относительной интенсивностью эмиссии d – зоны атомов металлического титана. Полученные данные указывают на то, что на поверхности гафния и тантала при окислении образуется тонкая пленка (толщиной порядка 1-2 нм) окиси, которая препятствует дальнейшему интенсивному окислению образца вглубь, а в поверхностном слое титана при окислении остаются области металла.

В шестой главе приведены основные результаты измерений фотоэлектронных спектров и спектров ХПЭЭ квазикристаллов состава AlCuFe и TiZrNi. Общий вид валентной зоны по данным фотоэлектронных спектров свежеччищенных поверхностей квазикристаллов Al-Cu-Fe соответствует данным расчетов, представленным в литературе [20]. В ходе проведенных исследований были установлены некоторые различия в строении валентной зоны квазикристалла Al-Cu-Fe и кристаллической фазы такого же состава. К ним можно отнести большую нормированную плотность занятых электронных Fe3d-состояний у квазикристалла (пик А на рис.7) и небольшой сдвиг энергии связи основных особенностей валентной зоны квазикристалла и образца кристаллической фазы (пики А и В на рис.7).

Также в ходе исследований по изучению электронной структуры квазикристалла AlCuFe было обнаружено резонансное увеличение фотоэмиссии в валентной зоне образца вблизи Fe2p порога возбуждения.

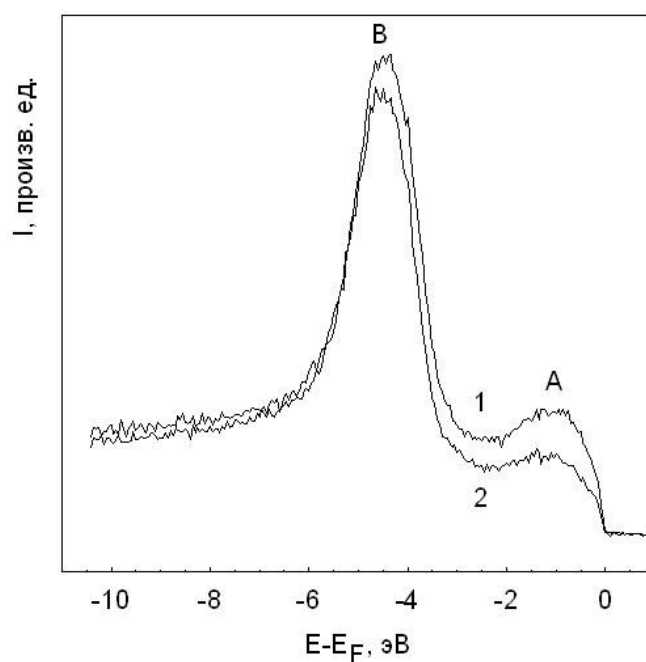


Рис.7. Фотоэлектронные спектры валентной зоны образца квазикристалла и кристаллического образца со структурой  $\omega$ -фазы (кривая 1 и 2 соответственно) для состава  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{22}\text{Fe}_{13}$ , измеренные при энергии фотонов 160 эВ и нормированные на интенсивность пика Al2p.

При окислении квазикристалла (см. левую панель на рис.8) растет эмиссия из кислородных 2p состояний при энергии связи порядка 6,5 эВ, а также изменяется энергия связи Al2p уровня в сторону больших значений (на ~2,5 эВ), что указывает на окисление атомов алюминия в зондируемом слое (порядка 1 нм при энергии фотонов  $E_{\text{h}\nu} = 160$  эВ). В ходе проведенных экспериментов впервые были измерены фотоэлектронные спектры и спектры ХПЭЭ поверхности квазикристалла состава  $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$ . В валентной зоне квазикристалла  $\text{Ti}_{41.5}\text{Zr}_{41.5}\text{Ni}_{17}$  по данным фотоэлектронных спектров (см. правую панель на рис.8) присутствуют пики, соответствующие эмиссии из d-состояний Ti и Zr (максимум при энергии связи ~2,1 эВ), и d-состояний Ni (плечо при энергии связи ~0,7 эВ). Эти данные

подтверждаются расчетами электронной структуры валентной зоны близких по составу аппроксимантов [21].

По данным фотоэлектронных спектров поверхности квазикристалла  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$  (см. рис.8) хорошо заметно, что при окислении дозой порядка 100 Л чистого кислорода увеличиваются энергии связей уровней  $Ti3p$  и  $Zr4p$  по сравнению с неокисленным образцом. Также растет эмиссия из кислородных состояний  $O2p$  и окисной валентной зоны.

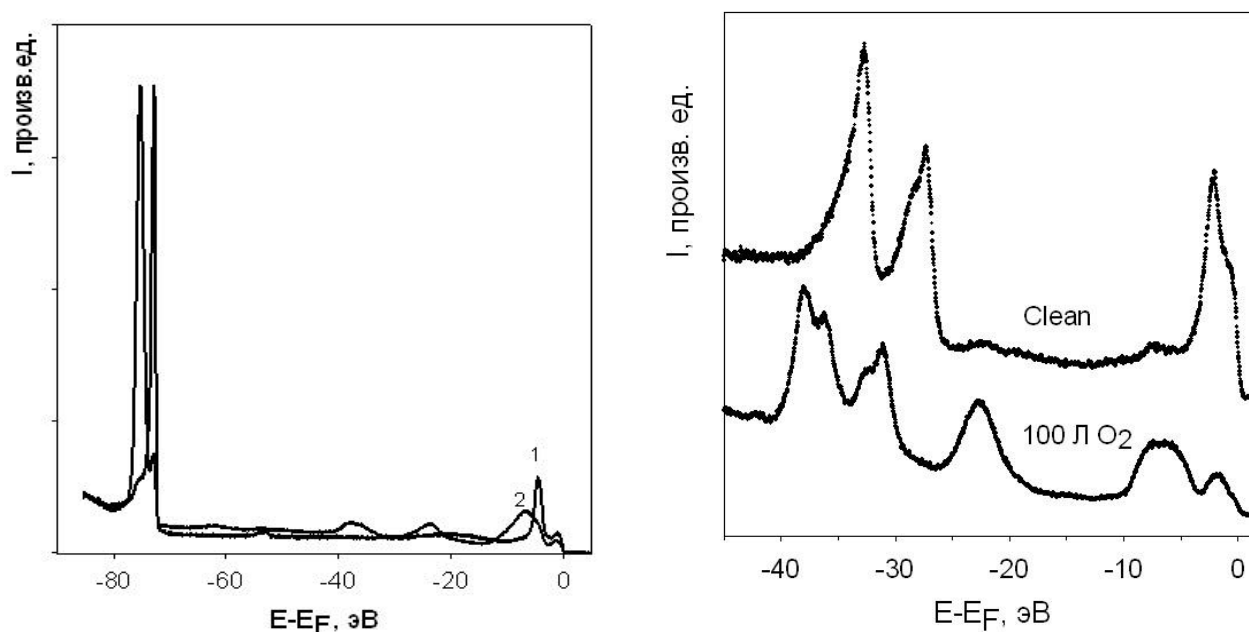


Рис.8. Левая панель – фотоэлектронные спектры валентной зоны и остовных уровней квазикристалла  $Al_{65}Cu_{22}Fe_{13}$ , измеренные при энергии фотонов  $E_{h\nu} = 160$  эВ: 1 – спектр свежечищенного образца, 2 – спектр окисленного образца. Спектры нормированы на интенсивность  $Al2p$  пиков. Правая панель - фотоэлектронные спектры валентной зоны и остовных уровней образца квазикристалла системы  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$  при энергии фотонов  $E_{h\nu} = 600$  эВ и при различных степенях окисления. Спектры сдвинуты вдоль оси ординат.

В заключении сформулированы основные выводы работы.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено экспериментальное исследование электронной структуры поверхностей образцов металлического гафния, титана и тантала при комнатной температуре методом ФЭС и СХПЭЭ. Впервые в фотоэлектронных спектрах валентной зоны свежеочищенного образца гафния были зарегистрированы два пика, позволяющие сделать вывод о положении основных особенностей d-зоны металла в валентной зоне.
2. Проведено экспериментальное исследование изменений электронной структуры поверхности образцов металлических гафния, титана и тантала при окислении различными дозами кислорода методами ФЭС и СХПЭЭ. Определены энергии связей различных энергетических уровней как металлических поверхностей образцов, так и окисленных различными дозами кислорода. Впервые в фотоэлектронных спектрах поверхности титана с различными степенями окисления наблюдались пики при энергии связи 30,6 эВ, 31,6 эВ и 3,6 эВ которые обусловлены наличием в образце областей субоксида титана, у которого уровень Ферми находится вблизи дна запрещенной зоны.
3. Установлено, что окисление поверхностей металлов Ti, Hf и Ta на начальных этапах происходит с образованием субоксидов. По данным разложения 4f уровней гафния рост субоксидов наблюдался до дозы 10 Л кислорода, при дальнейшем увеличении дозы до 15 Л O<sub>2</sub> происходил резкий спад содержания субоксидов в зондируемом слое. При больших дозах окисления изменения в электронной структуре образцов свидетельствуют о различиях в механизмах окисления.
4. Измерены спектры ФЭС и ХПЭЭ поверхностей образцов квазикристалла и ω-фазы одинакового состава Al<sub>65</sub>Cu<sub>22</sub>Fe<sub>13</sub> и проанализированы их различия. Обнаружена большая нормированная плотность Fe3d-состояний у квазикристалла. Также в ходе проведенных исследований наблюдалось

резонансное увеличение эмиссии валентной зоны квазикристалла вблизи Fe2p порога поглощения.

5. Впервые измерены фотоэлектронные спектры и спектры ХПЭЭ поверхности образца квазикристалла состава  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$  при различных энергиях фотонов и углах эмиссии. Было определено положение d-электронных состояний титана, циркония и никеля в валентной зоне этого квазикристалла. Также были измерены спектры ФЭС поверхности образца квазикристалла состава  $Ti_{41.5}Zr_{41.5}Ni_{17}$  при окислении чистым кислородом и определены изменения в электронной структуре данного квазикристалла при окислении.

### Список использованной литературы

- 
- [1] Зенгуил, Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. – М. : Мир, 1990. – 536 С.
- [2] Введение в физику поверхности / К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма – М. : Наука, 2006. – 490 С.
- [3] Lin, Y.–S. Dielectric property and thermal stability of HfO<sub>2</sub> on silicon / Y.–S. Lin, R. Puthenkovilakam, J.P. Chang // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 81. –No. 11. – Pp. 2041 – 2043.
- [4] Fiorentini, V. Theoretical Evaluation of Zirconia and Hafnia as Gate Oxides for Si Microelectronics / V. Fiorentini and G. Gulleri // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – P. 266101.
- [5] Robertson, J. Band offsets of wide–band–gap oxides and implications for future electronic devices / J. Robertson // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2000. – V. 18. – P. 1785.
- [6] Balog, M. Chemical vapor deposition and characterization of HfO<sub>2</sub> films from organo–hafnium compounds / M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai // Thin Solid Films. – 1977. – V. 41. – Issue 3. – Pp. 247–259.
- [7] Komatsu, M. Crystal structures and band offsets of ultrathin HfO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite films studied by photoemission and x–ray absorption spectroscopies / M. Komatsu,

- 
- R. Yasuhara, H. Takahashi, S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, D. Kukuruznyak and T. Chikyow // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – P. 172107.
- [8] Fujishima, A. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode / A. Fujishima, K. Honda // *Nature.* – 1972. – V. 238. – Pp. 37–38.
- [9] Suck, J. – B. Quasicrystals. An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications Series / J.–B. Suck, M. Schreiber, P. Häussler. – Springer Series in Materials Science, 2002. – V. 55. – 561 P.
- [10] Dubois, J.-M. New prospects from potential applications of quasicrystalline materials / J.-M. Dubois // *Materials Science and Engineering A.* – 2000. – V. 294 – 296. – Pp. 4 – 9.
- [11] Ашкрофт, Н. В. Физика твердого тела / Н. В. Ашкрофт, Н. Д. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 399 С.
- [12] Hufner, S. Photoelectron spectroscopy. Principles and applications / S. Hufner. – Springer, 2003. – 669 P.
- [13] Шульман, А.Р. Вторично–эмиссионные методы исследования твердого тела / А.Р. Шульман, С.А. Фридрихов. – М. : Наука, 1977. – 551 С.
- [14] Aguayo, A. Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: A first–principles study /A. Aguayo, G. Murrieta, and R. de Coss // *Phys. Rev. B.*– 2002.– V. 65.– No 9.–Pp.092106.1–4.
- [15] Jafari, M. Role of s and d–electrons in Density of State of Titanium in high pressure / M. Jafari; K. Bayati; A. Jahandoost; N. Zarifi; M. Nobakhti and H. Jamnezhad // *J. of Phys.: Conf. Series.*–2010.–V.215.–Pp.012108.1–3.
- [16] Jepsen, O. Electronic structure of hcp transitions metals / O.Jepsen, O.Krogh Andersen, A.R.Mackintosh // *Phys. Rev. B.*–1975.–V.12.–P.3084.
- [17] Morant, C. An XPS Study of the Initial Stages of Oxidation of Hafnium / C. Morant, L. Galan, and J.M. Sanz // *Surface and Interface Analysis.*–1990.–V. 16.–Pp. 304–308.
- [18] Toyoda, S. Annealing–temperature dependence: Mechanism of Hf silicidation in HfO<sub>2</sub> gate insulators on Si by core–level photoemission spectroscopy / S. Toyoda, J.

- 
- Okabayashi, H. Takahashi, H. Kumigashira, M. Oshima, M. Niwa, K. Usuda, and G. L. Liu // J. Appl. Phys.–2006.–V. 99.–Pp.014901.1–5.
- [19] Lei YiFeng, Theoretical calculation and experimental study of influence of oxygen vacancy on the electronic structure and hemocompatibility of rutile TiO<sub>2</sub> / Lei YiFeng, Leng YongXiang, Yang Ping, Wan GuoJiang and Huang Nan // Sci. China Ser. E–Tech. Sci.–2009.–V.52.–No.9.–Pp.2742–2748.
- [20] Mori, M. Photoemission study of an Al–Cu–Fe icosahedral phase / M. Mori, S. Matsuo, T. Ishimasa, T. Matsuura, K. Kamiya, H. Inokuchi and T. Matsukawa // J. Phys.: Condens. Matt.–1991.–V.3.–No.6.–P.767.
- [21] Belin-Ferre, E. Theoretical and experimental investigation of the electronic structure of Ti–Zr–Ni and Ti–Zr–Ni:H alloys / E. Belin-Ferre, R.G. Hennig, Z. Dankhazi, A. Sadoc, J.Y. Kim and K.F. Kelton // J. of Alloys and Compounds.–2002.–V.342.–Pp.337–342.

## **ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **I. Статьи в журналах, включенных ВАК РФ в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий.**

1. В. Г. Назин, М. Н. Михеева, Л. Л. Лев, В. А. Рогалев, А. М. Брязкало, Д. С. Шайтура, Е. А. Чикина, С. Л. Молодцов, М. В. Пойгин. Исследования электронной структуры квазикристаллической системы Al-Cu-Fe // Кристаллография. - 2007. - Т. 52. - № 6. - С. 1051 - 1057.
2. В. Г. Назин, М. Н. Михеева, Л. Л. Лев, В. А. Рогалев, С. Л. Молодцов, М. М. Бржезинская. Исследования электронной структуры квазикристаллической системы Ti-Zr-Ni // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2010. - № 11. - С. 70 - 75.
3. В. Г. Назин, М. Н. Михеева, Л. Л. Лев, В. А. Рогалев. Исследования начальной стадии процесса окисления титана // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2011. - № 1. - С. 21 - 24.



---

## II. Тезисы докладов, опубликованных в сборниках конференций.

1. В.Г. Назин, В.А. Рогалев, Л.Л. Лев, М.Н. Михеева, С. Виклунд, И. Линдау. Изменения электронной структуры гафния при окислении // Тез. докл. VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов, 12 – 17 ноября 2007 г. – Москва, 2007. – С. 533.
2. В.А. Рогалев, Л.Л. Лев, М.Н. Михеева, В.Г. Назин, С. Виклунд, И. Линдау. Исследование начальной стадии окисления гафния методами ФЭС и СХПЭЭ // Сб. аннот. докл. конф. по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению, 26 – 30 ноября 2007 г. – Москва, 2007. – С. 103.
3. Л.Л. Лев, М.Н. Михеева, В.Г. Назин, В.А. Рогалев, С. Виклунд, И. Линдау. Исследование слабоокисидированных Hf и Zr с помощью резонансной фотоэлектронной спектроскопии вблизи порогов поглощения Zr 4*p* и Hf 5*p* // Сб. аннот. докл. конференции по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению, 26 – 30 ноября 2007 г. – Москва, 2007. – С. 98.
4. В.А. Рогалев, Л.Л. Лев, М.Н. Михеева, В.Г. Назин. Исследование процесса окисления гафния методами ФЭС и СХПЭЭ // Тез. докл. VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано – Био – Инфо – Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК 2009, 16 – 21 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – С. 133.
5. В.Г. Назин, М.Н. Михеева, Л.Л. Лев, В.А. Рогалев. Исследования начальной стадии процесса окисления титана // Тез. докл. VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для

- 
- исследования наносистем и материалов. Нано – Био – Инфо – Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК 2009, 16 – 21 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – С. 209.
6. В.Г. Назин, М.Н. Михеева, Л.Л. Лев, В.А. Рогалев, С.Л. Молодцов, М.М. Бржезинская. Исследования электронной структуры квазикристаллической системы Ti-Zr-Ni // Тез. докл. VII Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано – Био – Инфо – Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК 2009, 16 – 21 ноября 2009 г. – Москва, 2009. – С. 218.
7. В.А. Рогалев, В.Г. Назин, М.Н. Михеева, Л.Л. Лев. Исследования начальной стадии процесса окисления титана // Тез. докл. XIV Национальной конференции по росту кристаллов НКРК 2010 и IV Международной конференции «Кристаллофизика XXI века», 6 – 10 декабря 2010 г. – Москва, 2010. – Т.1. – С. 46.