

©1994

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВАКАНСИЙ НА ЛОКАЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ КАРБИДА ТИТАНА. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ

В.И.Рубцов, Ю.М.Шульга

Оже-спектры  $Ti L_{2,3}M_{2,3}V$  нестехиометрического карбида титана  $TiC_x$  получены для  $0.62 < x < 0.88$ . Проведена количественная интерпретация оже-спектров на основании сопоставления с рентгеновскими фотоэлектронными спектрами валентной зоны и результатами зонных расчетов. Оценены распределения зарядов по валентным подзонам вблизи атомов титана. Показано, что при уменьшении концентрации углеродных вакансий происходит уменьшение локальной плотности занятых состояний вблизи атомов титана в  $V_s$ - и  $V_p$ -подзонах и увеличение локальной плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми.

Электронная структура карбида титана — материал с необычным сочетанием физико-химических свойств [1] — привлекает пристальное внимание исследователей [2–4]. Реальные материалы на основе карбида титана обычно содержат вакансии в подрешетке углерода. Присутствие вакансий приводит к изменениям в электронной структуре и, как следствие, к зависимости макроскопических свойств материала от концентрации вакансий.

Расчеты электронного строения нестехиометрического карбида ниобия  $NbC_x$ , проведенные в рамках кластерной модели [5,6], привели к обнаружению новой структуры вблизи уровня Ферми. Эта новая «вакансионная» структура была обнаружена также экспериментально методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии вначале для  $NbC_x$  [7], а затем для  $TiN_x$  и  $ZrN_x$  [8]. В отличие от вышеперечисленных карбидов и нитридов переходных металлов в случае  $TiC_x$  вакансионные состояния лежат существенно ближе к уровню Ферми [9,10]. Сравнение экспериментальных рентгеновских фотоэлектронных спектров валентной зоны  $TiC_{0.97}$  [11] и  $TiC_{0.88}$  [12] показывает, что образование вакансий приводит к появлению небольшого наплыва вблизи уровня Ферми. Увеличение плотности состояний  $Ti3d$  вблизи уровня Ферми для  $TiC_x$  с ростом концентрации вакансий наблюдалось также методом рентгеноэмиссионной спектроскопии при регистрации полос  $TiL_\alpha$  [13,14]. К настоящему времени установлено, что химическая связь в карбиде титана обусловлена в основном гибридизацией  $2p$ -состояний углерода и  $3d$ -состояний титана. Широкая гибридная подзона  $V_p$  лежит между 0 и 7 eV ниже уровня Ферми с максимумом при  $\sim 3.5$  eV. Состояния  $2s$  углерода образуют собственную изолированную подзону  $V_s$  с максимумом при  $\sim 11$  eV. Вблизи уровня Ферми при наличии углеродных вакансий формируется вакансионная подзона  $V_{vac}$ , перекрывающаяся с подзоной  $V_p$  и состоящая в основном из  $Ti3d$ -состояний [9,10].

Оже-спектроскопия позволяет изучать локальные плотности занятых состояний. Однако многоэлектронный характер самого оже-процесса и ряд факторов, сопровождающих оже-переход в твердом теле, затрудняют получение такой информации. На основании сопоставления данных оже-спектроскопии с результатами расчетов электронной структуры и данных других экспериментальных методов была проведена интерпретация оже-спектров карбида титана [15,16] и исследована зависимость оже-спектров  $TiC_x$  от  $x$  [17]. Было показано, что форма оже-спектра с  $KVV$  мало чувствительна к составу в области гомогенности монокарбида  $TiC_x$ , тогда как оже-спектры, обусловленные переходами с начальной электронной вакансией на атоме титана, существенным образом зависят от  $x$  [17]. Установлено, что форма линии  $Ti L_{3M_{2,3}V}$  хорошо описывается парциальной плотностью  $D$ -электронов вблизи атомов титана [17].

Развитие теоретических представлений о процессах сопровождающих оже-переход в твердом теле, таких как рассеяние оже-электрона на пути к поверхности, корреляция дырок в конечном состоянии и т.д., и разработка методов учета этих факторов позволяют получать более детальную, а иногда и уникальную информацию об электронной структуре исследуемого материала. В частности, сопоставление в единой энергетической шкале рентгеновских фотоэлектронных спектров и выделенных из фона неупругого рассеяния оже-спектров позволяет определить энергии эффективного кулоновского взаимодействия дырок в валентной зоне.

Цель настоящей работы заключалась в получении из оже-спектров  $Ti L_{2,3M_{2,3}V}$  детальной информации об электронной плотности на атомах металла в  $TiC_x$  и выделении особенностей электронной структуры, связанных с образованием вакансий в подрешетке углерода.

## 1. Образцы и методы эксперимента

Образцы  $TiC_x$  представляли собой порошковые препараты, которые впрессовывались в алюминиевую подложку с использованием наковальни из высокотвердого сплава с полированной поверхностью. Для исследования были отобраны три образца с  $x = 0.88, 0.82$  и  $0.62$ , для которых были получены максимальная интенсивность пика упруго отраженных электронов и минимальное отношение интенсивностей оже-пиков  $O(KVV)/Ti(LMV)$ . Из последнего отношения по таблице коэффициентов атомных чувствительностей [18], были определены отношения  $[O/Ti]$ , которые оказались равными  $0.01, 0.02$  и  $0.04$  для отобранных образцов с  $x = 0.88, 0.82$  и  $0.62$  соответственно. Значения  $x$  определяли из данных химического анализа, которые также показали отсутствие свободного углерода в образцах. Рентгеновские дифрактограммы позволили установить, что изученные образцы являются однофазными, имеют кубическую структуру типа  $NaCl$  с постоянной подрешетки, равной  $4.327, 4.326$  и  $4.318 \text{ \AA}$  для образцов  $TiC_{0.88}, TiC_{0.82}$  и  $TiC_{0.62}$  соответственно.

Электронные спектры измерялись на приборе РН1-551, оснащенный анализатором типа цилиндрического зеркала и коаксиальной анализатору электронной пушкой. Давление остаточных газов в камере спектрометра при съемке не превышало  $3 \cdot 10^{-10}$  Торг. Для измерения

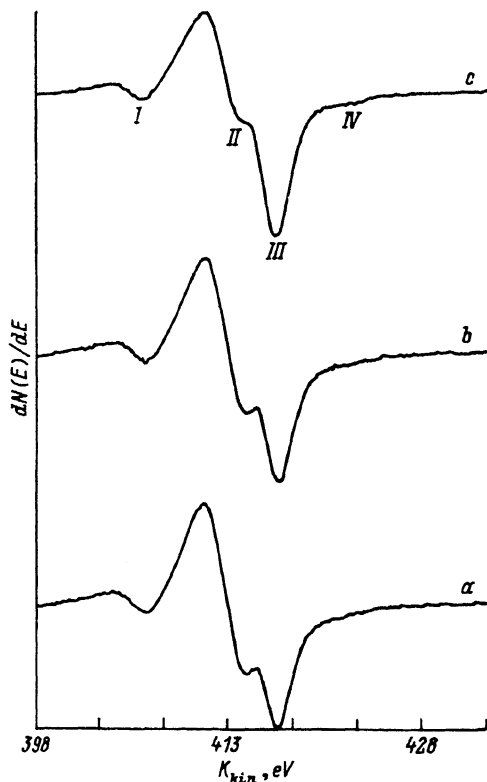


Рис. 1. Измеренные оже-спектры Ti  $L_{2,3}M_{2,3}V$  образцов  $TiC_x$ .  $x = 0.88$  (a),  $0.82$  (b),  $0.62$  (c).

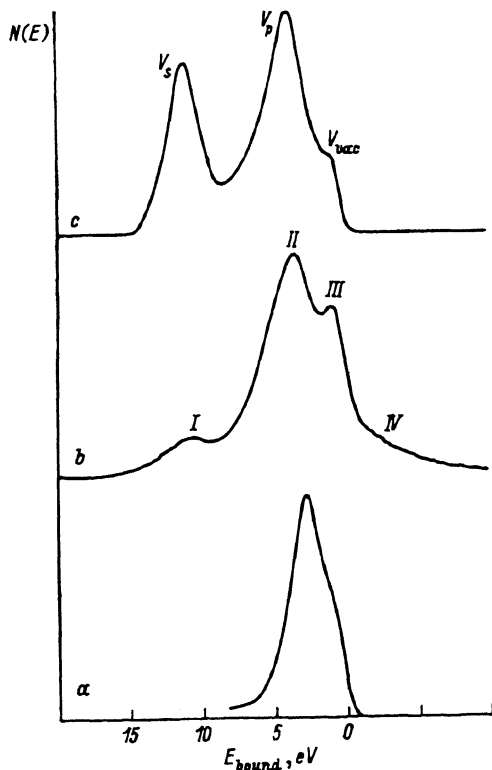
оже-спектров анализатор использовался в аналоговом режиме с амплитудой модуляции  $0.5$  В и относительным энергетическим разрешением  $\Delta E/E = 0.3\%$ . Энергия пучка первичных электронов устанавливалась равной  $3$  keV. Оже-спектры Ti  $L_{2,3}M_{2,3}V$  исследованных образцов  $TiC_x$ , измеренные в виде зависимости  $dN(E)/dE$ , приведены на рис. 1. Калибровка оже-спектров по энергии осуществлялась посредством измерения их при возбуждении рентгеновским источником  $MgK_\alpha$  мощностью  $400$  W в единой энергетической шкале с фотоэлектронными спектрами относительно уровня Ферми. При рентгеновском возбуждении спектры регистрировались в режиме задерживающего потенциала с абсолютным разрешением  $1.0$  eV. При излучении тонкой структуры оже-спектров учитывалось искажение формы линии аппаратной функцией спектрометра и неупругим рассеянием оже-электронов в твердом теле. Вычитание фона неупругого рассеяния проводилось с использованием дифференциальной вероятности неупругого рассеяния, которая определялась из спектра потерь энергии электронов [19]. Спектры потерь энергии электронов измерялись в режиме задерживающего потенциала при абсолютном разрешении  $0.6$  eV, ширина пика упругоотраженных электронов составляла  $0.5$  eV. Уширение оже-спектров, обусловленное аппаратной функцией и конечной шириной основных состояний, участвующих в данном оже-переходе, устранялось посредством деконволюции по мультипликативной схеме. Более подробно процедура измерения и математической обработки электронных спектров описана в работах [19,20].

## 2. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 оже-спектр  $Ti L_{2,3}M_{2,3}V$  образца  $TiC_{0.88}$  сравнивается с рентгеновским фотоэлектронным спектром валентной зоны этого образца и с рассчитанным в работе [4] оже-спектром  $TiL_3M_{2,3}V$  для соединения  $TiC_{0.875}$ . Оже-спектр  $Ti L_{2,3}M_{2,3}V$  можно представить в виде суперпозиции спектров  $L_3M_{2,3}V$  и  $L_2M_{2,3}V$ , которые имеют подобную форму, но сдвинуты относительно друг друга по энергии на 5.9 eV. Из рис. 2, *b* видно, что интенсивность серии  $L_2M_{2,3}V$  невелика, по-видимому, вследствие значительной вероятности переходов Костера-Кронига с  $L$ -оболочки. По интенсивности плеча IV, соответствующего переходам  $L_2M_{2,3}V_{vac}$  и  $L_2M_{2,3}V_p$ , можно оценить вклад серии  $L_2M_{2,3}V$  в полный оже-спектр  $L_{2,3}M_{2,3}V$ . Для исследованных образцов величина этого вклада составляла 10–12%.

Сопоставление спектра  $Ti L_3M_{2,3}V$  и локальной плотности занятых состояний на атоме титана, полученной в расчетах электронной структуры [9,10,17], показывает, что пик I обусловлен переходом  $L_3M_{2,3}V_s$  и свидетельствует о заметной гибридизации состояний  $C2s$  и  $Ti3d$ . Пики II и III на оже-спектрах соответствуют переходам  $L_3M_{2,3}V_p$  и  $L_3M_{2,3}V_{vac}$  соответственно.

На рис. 2, *b* показан оже-спектр  $Ti L_{2,3}M_{2,3}V$  после вычитания фона неупругого рассеяния и устранения уширения, вносимого аппаратной функцией и конечной шириной начального состояния  $L_3$ . Такая об-



**Рис. 2.** а) Оже-спектр  $Ti L_3M_{2,3}V$ , рассчитанный для соединения  $TiC_{0.875}$  в работе [4].

б) Экспериментальный оже-спектр  $Ti L_{2,3}M_{2,3}V$  для образца  $TiC_{0.88}$  после вычитания фона неупругого рассеяния и устранения уширения, обусловленного аппаратной функцией и конечной шириной начального состояния  $L_3$ .

в) Рентгеновский фотоэлектронный спектр валентной зоны  $TiC_{0.88}$  после вычитания фона неупругого рассеяния и устранения вклада аппаратной функции спектрометра.

Таблица 1

Энергии связи  $E_{\text{bound}}$  максимумов плотности занятых состояний  $\text{Ti}_{\text{C}_{0.88}}$ , полученные из рентгеновского фотоэлектронного спектра валентной зоны и оже-спектров  $\text{Ti } L_3M_{2,3}V$

Подзона	$E_{\text{bound}}^{\text{Auger}}, \text{eV}$	$E_{\text{bound}}^{\text{RPS}}, \text{eV}$
$V_s$	11.1	11.0
$V_p$	3.9	3.6
$V_{\text{vac}}$	0.8	0.7

Таблица 2

Интегральные интенсивности ( $I$ ) пиков и относительные распределения зарядов по подзонам на атоме титана, полученные из оже-спектров  $\text{Ti } L_3M_{2,3}V$  ( $q_{\text{Auger}}^{\text{Ti}}$ ) и по данным расчета  $^{[10]}$  ( $q_d^{\text{Ti}}$  и  $q_{\Sigma}^{\text{Ti}}$ )

Подзона	$I, \%$			$q_{\text{Auger}}^{\text{Ti}}, \%$			$q_d^{\text{Ti}} [^4]$		$q_{\Sigma}^{\text{Ti}} [^6]$	
	$x = 0.88$	0.82	0.62	0.88	0.82	0.62	0.75	0.75	0.75	0.75
$V_s$	11.5	10.5	8.7	21.6	20.1	17.4	3.8	6.1	7.7	11.1
$V_p$	63.6	58.6	48.8	59.7	56.2	48.7	60.1	89.7	60.5	84.1
$V_{\text{vac}}$	24.9	30.9	42.4	18.7	23.7	33.9	36.1	4.2	31.8	4.3

работка сделана для сравнения с рассчитанным оже-спектром  $^{[4]}$ , где учитывались вклады от всех состояний  $M_{2,3}$ . Видно, что энергетическое расстояние между пиками, соответствующими оже-переходам с участием валентных электронов из подзон  $V_p$  и  $V_{\text{vac}}$ , в рассчитанном оже-спектре заметно меньше, чем в экспериментальном. Это расхождение отмечалось авторами расчета  $^{[4]}$  при сопоставлении с экспериментальными данными.

Для оже-спектров энергия связи  $E_{\text{bound}}^{\text{Auger}}$  вычислялась по формуле

$$E_{\text{bound}}^{\text{Auger}}(V) = E_{\text{bound}}^{\text{RPS}}(L_3) - E_{\text{bound}}^{\text{RPS}}(M_{2,3}) - E_{\text{kin}}(L_3M_{2,3}V),$$

где  $E_{\text{bound}}^{\text{RPS}}$  — энергии связи основных уровней и  $E_{\text{kin}}$  — кинетические энергии оже-электронов, определенные в единой энергетической шкале при рентгеновском возбуждении. Соответствие энергетических положений пиков оже-спектров и рентгеновских фотоэлектронных спектров (табл. 1) показывает, что энергия эффективного кулоновского взаимодействия пренебрежимо мала и в данном случае ее можно не учитывать. Таким образом, после вычитания небольшого вклада серии  $L_2M_{2,3}V$  в рамках сделанных приближений полученный оже-спектр с точностью до матричных элементов оже-перехода соответствует плотности занятых состояний на атоме титана.

На рис. 3 показаны оже-спектры  $\text{Ti } L_3M_{2,3}V$  для образцов с различной концентрацией вакансий после вычитания вклада серии  $L_2M_{2,3}V$  и устранения уширения, обусловленного аппаратной функцией и шириной состояний  $L_3$  и  $M_{2,3}$ . Для сопоставления все спектры нормированы на полную интегральную интенсивность. В табл. 2 приведены относительные интегральные интенсивности пиков оже-спектров  $\text{Ti } L_3M_{2,3}V$

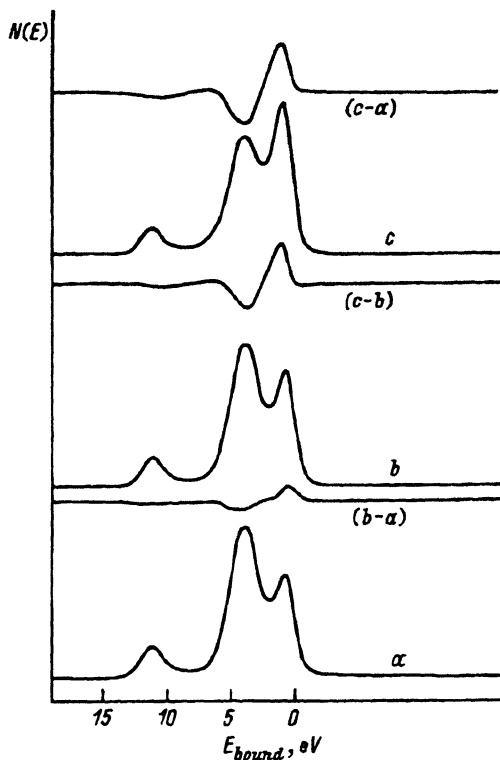


Рис. 3. Оже-спектры Ti  $L_3M_{2,3}V$  образцов  $TiC_x$  с различной концентрацией вакансий.  $a - x = 0.88$ ,  $b - 0.82$ ,  $c - 0.62$ . Между оже-спектрами приведены разностные спектры.

исследованных образцов. При увеличении числа вакансий относительные интенсивности пиков, соответствующих подзонам  $V_s$  и  $V_p$ , убывают пропорционально  $x$ . Относительная интенсивность пика, соответствующего вакансионной подзоне, возрастает, а энергетическое положение этого пика остается неизменным с точностью до экспериментальной погрешности ( $\pm 0.2$  eV). Для большей наглядности изменений на рис. 3 приведены разности оже-спектров. Видно, что уменьшение  $x$  приводит к убыванию плотности занятых состояний в подзонах  $V_s$  и  $V_p$  и возрастанию плотности занятых состояний в вакансионной подзоне вблизи уровня Ферми (максимум разностного пика находится в области энергий  $E_{bound} = 0.8 \pm 0.2$  eV для  $0.88 < x < 0.62$ ).

В табл. 2 приведены также относительные заряды  $q_{Auger}^{Ti}(V)$  на атоме титана, полученные из интегральных интенсивностей с учетом матричных элементов оже-перехода. Для карбида титана матричные элементы в диапазоне энергий связи  $E_{bound} = 0 \div 6$  eV были рассчитаны в работе [4], для подзоны  $V_s$  использовались значения, полученные экстраполяцией. Для сравнения приведены также локальные парциальные  $q_d^{Ti}(V)$  и суммарные  $q_{\Sigma}^{Ti}(V)$  заряды на атомах титана, полученные в зонном расчете для кристалла с упорядоченными вакансиями  $TiC_{0.75}$  [10]. Обозначение Ti [4] соответствует атому титана, имеющему в первой координационной сфере 4 атома углерода и 2 вакансии, а обозначение Ti [6] — атому титана с октаэдрическим окружением из 6 атомов углерода. Распределение заряда на атоме Ti [6] близко к такому в

стехиометрическом карбиде титана, тогда как распределение заряда на атоме Ti [4] отражает влияние вакансионных состояний [10].

Из табл. 2 видно, что заряд в подзоне  $V_s$ , полученный из оже-спектров, заметно выше, чем в расчете. Отношение зарядов  $q^{Ti}(V_p)/q^{Ti}(V_s)$  в расчете составляет  $\sim 15$ , если учитывать только  $d$ -заряд, и равно  $\sim 8$  при использовании суммарных зарядов на атоме титана. Отношение зарядов, полученное из оже-спектров, не меняется при изменении концентрации вакансий и составляет  $2.8 \pm 0.1$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-03-4533).

### Список литературы

- [1] Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
- [2] Neckel A. // Int. J. Quantum Chem. 1983. V. 23. N 2. P. 1317-1353.
- [3] Redinger J., Marksteiner P., Weinberger P. // Z. Phys. B. 1986. V. 63. N 3. P. 321-333.
- [4] Hornmendinger G., Weinberger P., Marksteiner P., Redinger J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 2. P. 1040-1046.
- [5] Schwarz K., Rosch N. // J. Phys. C. 1976. V. 9. N 16. P. L433-L437.
- [6] Ries G., Winter H. // J. Phys. F. 1980. V. 10. N 1. P. 1-7.
- [7] Hochst H., Steiner P., Hufner S., Politis C. // Z. Phys. B. 1980. V. 37. N 1. P. 27-32.
- [8] Hochst H., Bringans R.D., Steiner P., Wolf Th. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 12. P. 7183-7191.
- [9] Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R., Dederichs P.H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 2. P. 812-822.
- [10] Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podlousky R., Wimmer E. // J. Phys. Chem. Solids. 1985. V. 46. N 3. P. 383-398.
- [11] Johanson L.I., Hagstrom A.L., Jacobson B.E., Hagstrom S.B.M. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1977. V. 10. N 3. P. 259-257.
- [12] Hagstrom A.L., Johansson L.I., Hagstrom S.B.M., Norlund Christensen A. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1977. V. 11. N 1. P. 75-89.
- [13] Нешпор В.С., Ляховская И.И., Никитин В.П. // Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим. 1972. № 6. С. 55-59.
- [14] Курмаев Э.Э., Будман М.П., Трофимова В.А., Губанов В.А., Ивановский А.С., Зайнуллин Ю.Г., Швейкин Г.П. // Журн. структурной химии. 1981. Т. 22. С. 172-174.
- [15] Smith M.A., Levenson L.L. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 4. P. 1365-1369.
- [16] Gutsev G.L., Shul'ga Yu. M., Borodko Yu. G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1984. V. 121. N 2. P. 595-601.
- [17] Gutsev G.L., Shul'ga Yu. M. // J. Phys. C. 1984. V. 17. N 18. P. 3269-3278.
- [18] Handbook of Auger Electron Spectroscopy / Ed. L.E.Davis, N.C.McDonald, P.W.Palmberg, G.E.Riach and R.E.Weber. Minnesota, Phys. Electron. Ind., 1976. 252 p.
- [19] Mikhailov G.M., Rubtsov V.I. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1986. V. 40. N 2. P. 109-124.
- [20] Rubtsov V.I., Shul'ga Yu.M. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. V. 58. N 2. P. 247-260.

Институт химической физики РАН  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
19 апреля 1994 г.