

УДК 537.533

© 1990

ОЖЕ-ЭМИССИЯ CVV И ЛОКАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА КАРБОНИТРИДА НИОБИЯ

В. И. Рубцов, Ю. М. Шульга

Получены с высоким энергетическим разрешением оже-спектры Nb (M_5VV), N (KVV) и C (KVV) карбонитрида ниобия NbC_xN_{1-x} при $0.06 < x < 0.90$. Показано, что локальная плотность занятых состояний азота и углерода слабо зависит от состава карбонитрида x , тогда как основные изменения электронной структуры в зависимости от x происходят вблизи атомов ниобия. Энергия эффективного кулоновского взаимодействия дырок в валентной зоне на атоме металла пренебрежимо мала по сравнению с металлоидной компонентой. Степень локализации двухдырочных $2p$ -состояний углерода зависит от состава карбонитрида и минимальна в области $x \approx 0.2 \div 0.3$.

Карбонитрид ниобия NbC_xN_{1-x} характеризуется одной из наиболее высоких для кубических фаз внедрения температурой перехода в сверхпроводящее состояние $T_c = 18$ К при $x = 0.3$ [1]. Исследование электронного строения NbC_xN_{1-x} методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) показало, что плотность занятых состояний (ПЗС) карбонитрида ниобия можно представить в виде суперпозиции ПЗС карбида и нитрида с весами, соответствующими их концентрации в сплаве NbC—NbN [2]. Методом оже-спектроскопии было установлено, что распределение электронов вблизи атомов ниобия в NbC_xN_{1-x} описывается суммой локальных ПЗС (ЛПЗС) карбида и нитрида, взятых с соответствующими весами [3].

В работе [4] было установлено, что форма оже-спектра C (KVV) различается для составов $NbC_{1.0}$ и $NbC_{0.3}N_{0.7}$. Эти изменения связывались с различием в распределении участвующих в оже-процессе валентных электронов. Проведенный недавно квантовохимический расчет локальной плотности состояний изолированной примеси углерода в NbN показал [5], что эта плотность состояний отличается от ЛПЗС углерода в NbC. Расчет локальных парциальных ПЗС для NbC_xN_{1-x} , выполненный в рамках метода многократного рассеяния, показал, что вклад неметаллических $2p$ -состояний в связывающую p -подзону можно приближенно рассматривать как суперпозицию ПЗС $2p$ углерода и азота, хотя ЛПЗС азота и углерода в твердом растворе отличаются от этих ЛПЗС в стехиометрических соединениях [6].

Цель настоящей работы — получить с высоким энергетическим разрешением оже-спектры C (KVV) и N (KVV) для карбонитридов ниобия в широком диапазоне составов, установить соответствие между двухчастичной плотностью состояний, выделяемой из оже-спектров, и одноэлектронной ЛПЗС, известной из расчета или независимого эксперимента, и оценить влияние кулоновского взаимодействия дырок в валентной зоне на форму этих оже-спектров. Представляет интерес также сравнение полученных двухдырочных плотностей состояний на атомах неметалла (C и N) с двухдырочной плотностью состояний ниобия, выделенной из оже-спектра Nb (M_5VV) карбонитридов, поскольку одночастичная ЛПЗС ниобия хорошо изучена [3] на примере перехода Nb ($M_5N_{2,3}V$) в этих соединениях.

Метод синтеза образцов NbC_xN_{1-x} с ГЦК-решеткой, содержание в них примесных элементов, значения параметра элементарной ячейки сообщены в работе [3]. В табл. 1 приведены содержание основных элементов (значения x) и характеризующие качество образцов значения критической температуры T_c . Подготовка образцов, методика измерений и калибровка спектров по энергии описаны ранее [3].

Таблица 1

Состав и T_c исследованных образцов

Номер образца	x	T_c , К
1	0.06	15.1
2	0.21	16.3
3	0.43	15.9
4	0.53	15.3
5	0.70	13.8
6	0.90	11.3

Более подробно рассмотрим процедуру получения из оже-спектров типа CVV информации о локальной электронной структуре. Для классификации факторов, влияющих на форму оже-спектра, разделим их на три группы, условно разнесенные в пространстве и во времени. К первой группе относятся факторы, действующие в ходе собственно оже-процесса, начиная со времени образования начального состояния (электронной вакансии на основном уровне) и включая испускание оже-электрона, и в адиабатическом приближении пространственно ограниченные областью атомного взаимодействия. На этом этапе форма оже-спектра $A(E)$ определяется локальной двухдырочной плотностью состояний f и, согласно [7], можно записать без учета ширины начального состояния

$$A(E) = \sum_{i, i'} f(N_i * N_{i'}, U_{эф}) P_{ci i'} R_{ci i'}, \quad (4)$$

где суммирование проводится по всем возможным значениям углового момента l ; $N_i * N_{i'} = \int N_i(E - E') N_{i'}(E') dE'$ — свертка локальных плотностей состояний; $U_{эф}$ — энергия эффективного кулоновского взаимодействия дырок; $P_{ci i'}$ — атомные матричные элементы оже-перехода; $R_{ci i'}$ — коэффициенты экранирования основной вакансии. Отметим, что в одноэлектронном приближении локальная двухдырочная плотность состояний представляется сверткой однодырочных плотностей состояний. Взаимодействие дырок приводит к сдвигу локальной двухдырочной плотности состояний относительно свертки однодырочных на величину, зависящую от кулоновского взаимодействия дырок $U_{эф}$ [8]. В терминах однодырочных энергий связи $E_{св}$ кинетическую энергию оже-электрона можно представить в виде

$$E_{кэв}(CV; V_j) = E_{св}(C) - E_{св}(V_i) - E_{св}(V_j) - U_{эф}(V_i, V_j). \quad (2)$$

Ко второй группе факторов относятся процессы рассеяния оже-электрона при его движении в твердом теле от излучающего центра к поверхности. К третьей группе принадлежат факторы, обусловленные процессом измерения электронных спектров.

Для описания рассеяния электронов использовалась дифференциальная вероятность неупругого рассеяния, полученная из спектров потерь энергии электронов, отраженных от поверхности образца [9]. Устранение фона неупругого рассеяния оже-электронов проводилось решением интегрального уравнения [10]

$$g(E) = N_{II}(E) - g(E) * N_I^{in}(E) - \frac{1-k}{k} N_{II}(E) * N_I^{in}(E), \quad (3)$$

где $N_I^{in}(E)$ — неупругая часть спектра потерь энергии электронов, нормированная на площадь под упругим пиком; $N_{II}(E)$ — измеренный оже-

спектр после вычитания внешнего фона от источников электронов с более высокой кинетической энергией; k — геометрический фактор, определяемый на границе спектрального интервала. Полученный таким образом спектр $g(E)$ уширен аппаратной функцией спектрометра $\sigma(E)$

$$g(E) = \sigma(E) * A(E). \quad (4)$$

Кроме того, в $\sigma(E)$ можно также включить уширение, связанное с конечной шириной начального состояния C . Форма аппаратной функции измерялась по РФ-спектру $Au4f_{7/2}$ и упругому пику обратноотраженных электронов. Ширины остовных уровней, участвующих в оже-переходах, определялись из соответствующих РФ-спектров. Устранение искажающего влияния $\sigma(E)$ проводилось посредством деконволюции с гауссовой функцией, полуширина которой составляла 2.4, 2.1 и 1.8 эВ соответственно для переходов N (KVV), C (KVV) и Nb (M_5VV).

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны двухдырочные плотности состояний ниобия, полученные из оже-спектров Nb (M_5VV) образцов № 1 и 6, близких по составу соответственно к нитриду и карбиду ниобия. Поскольку ЛПЗС ниобия в карбиде и нитриде определяется в основном состояниями d -типа [11], влиянием матричных элементов оже-перехода на форму спектра Nb (M_5VV) можно пренебречь. Для сравнения на рис. 1 приведены самосвертки

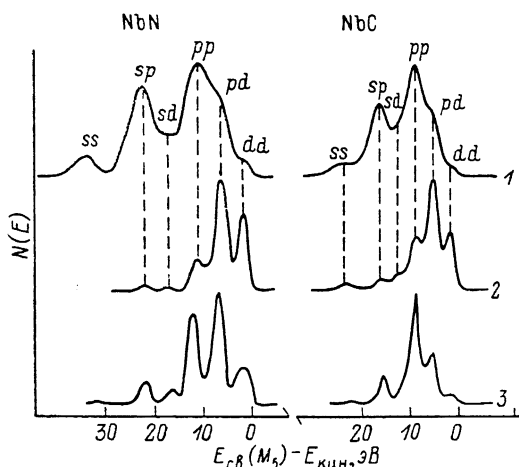


Рис. 1. Самосвертки РФ-спектров валентной зоны [2] (1), оже-спектры Nb (M_5VV) (2) и самосвертки теоретических парциальных ПЗС d -типа [11] (3) нитрида и карбида ниобия.

рассчитанных плотностей состояний d -типа данных соединений, моделирующие оже-спектр в одноэлектронном приближении. Для учета возможного влияния на форму оже-спектра поверхности и релаксации однодырочных состояний, которые не учитываются в расчетах зонной структуры [11], на рис. 1 приведены также самосвертки РФ-спектров валентной зоны карбида и нитрида ниобия [2]. Согласно расчетам [12], форма РФ-спектров валентной зоны этих соединений определяется в основном плотностью s - и d -состояний, а вклад p -состояний мал из-за существенного различия парциальных сечений фотоионизации. Однако расчеты парциальных ПЗС для данных соединений [11] показывают, что состояния p - и d -типов в p -подзоне имеют сходную структуру. Все кривые на рис. 1 приведены в шкале энергий связи двухдырочных состояний, отсчитываемых от уровня Ферми. Для оже-спектров эта энергия связи определялась по формуле

$$E_{св}(V_i, V_j) = E_{св}(C) - E_{кин}(CV_iV_j), \quad (5)$$

где энергия связи остовного уровня $E_{св}(C)$ и кинетическая энергия оже-электронов $E_{кин}$ измерялись в единой энергетической шкале при рентгеновском возбуждении. Отметим, что оже-спектр Nb (M_5VV) частично перекрывается со спектром Nb (M_4VV), но интенсивность последнего мала из-за большой вероятности переходов Костера—Кронига в M -обо-

Таблица 2

Энергетические положения (в эВ) пиков оже-спектров Nb (M_5VV) и самосверток плотностей состояний, полученных из оже-спектров Nb ($M_5N_{2,3}V$) [3] и РФ-спектров валентной зоны [2]

Соединение	Оже-переход	$E_{св}(M_5) - E_{кин}(M_5V_iV_j)$	$E_{св}(V_i) + E_{св}(V_j)$	$U_{эф}$	$E_{св}^{PFC}(V_i) + E_{св}^{PFC}(V_j)$	$U_{эф}$
NbC	ss	23.6	23.4	0.2	24.2	-0.6
	sp	16.8	16.5	0.3	16.8	0.0
	sd	12.9	12.6	0.3	13.0	-0.1
	pp	9.3	9.6	-0.3	9.4	-0.1
	pd	5.5	5.7	-0.2	5.6	-0.1
	dd	1.9	1.8	0.1	1.8	0.1
NbN	ss	—	33.6	—	34.0	—
	sp	22.8	23.0	-0.2	23.1	-0.3
	sd	18.0	17.8	0.2	17.8	0.2
	pp	12.2	12.4	-0.2	12.2	0.0
	pd	6.9	7.2	-0.3	6.9	0.0
	dd	2.0	2.0	0.0	1.6	0.4

лочке и поэтому оже-переходы M_4VV не оказывают существенного влияния на форму спектра Nb (M_5VV).

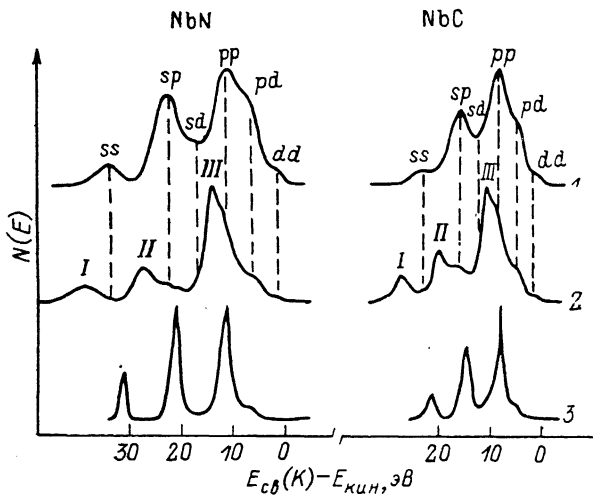


Рис. 2. Самосвертки РФ-спектров валентной зоны [2] (1), оже-спектры X (KVV) (2) и самосвертки теоретических парциальных ПЗС s- и p-типов (3) для нитрида (X=N) и карбида (X=C) ниобия.

В табл. 2 приведены энергии связи двухдырочных состояний, определенные из оже-спектров Nb (M_5VV) по формуле (5), энергетические положения пиков на самосвертках однодырочных плотностей состояний, полученных из оже-спектров Nb ($M_5N_{2,3}V$) и РФ-спектров. В табл. 2 указаны также энергии эффективного кулоновского взаимодействия, определенные по формуле (2) с использованием в качестве однодырочных энергий связи соответствующих энергий, полученных из оже-спектров Nb ($M_5N_{2,3}V$) и РФ-спектров.

По положения максимумов оже-спектров Nb (M_5VV) совпадают в пределах экспериментальной точности (0.3 эВ) с положениями соответствующих пиков на самосвертках одночастичных плотностей состояний (рис. 1 и табл. 2). Эти данные показывают, что для данного оже-перехода эффективное кулоновское взаимодействие двух дырок в валентной зоне на атоме

металла в этих соединениях пренебрежимо мало. Это свидетельствует о сильной делокализации двухдырочных состояний на атоме ниобия.

Оже-спектры Nb (M_5V) карбонитридов NbC_xN_{1-x} при $0 < x < 1$ содержат пики, соответствующие карбиду и нитриду, энергетические положения которых не изменяются в зависимости от состава x . Анализ интенсивностей таких спектров затруднен вследствие сильного перекрытия нитридных и карбидных компонент.

ЛПЗС на атомах неметалла в карбиде и нитриде ниобия определяются в основном состояниями s - и p -типов [11]. На рис. 2 оже-спектры C (KVV) и N (KVV) сравниваются с самосвертками РФ-спектров валентной зоны и суммарных плотностей s - и p -состояний, полученных в зонных расчетах для NbC и NbN [11]. Между формой оже-спектров и самосвертками наблюдаются заметные различия в количестве пиков и энергетической протяженности. Структура приведенных спектров сходна со структурой оже-спектра C (KVV) карбида ванадия, и ее можно объяснить влиянием взаимодействия дырок конечного состояния подобно тому, как это сделано в работе [13]. Энергии эффективного взаимодействия дырок, первоначально образовавшихся на атоме неметалла в карбиде и нитриде ниобия, были определены ранее [14] и оказались равными для оже-переходов ss , pp и dd соответственно у карбида 3.6, 2.2 и 0.0 эВ и у нитрида 3.9, 2.1 и 0.1 эВ.

Сопоставление энергий эффективного кулоновского взаимодействия с ширинами соответствующих зон, полученных из расчетов, показало, что для s - и p -подзон эти величины сравнимы между собой [14]. Поэтому, кроме особенностей зонного типа, отмеченных на рис. 2 штриховыми линиями, для переходов с участием электронов из s - и p -подзон оже-спектры содержат компоненты квазиатомного типа I, II, III, соответствующие локализованным конечным состояниям.

Таким образом, можно сделать вывод, что двухдырочные состояния с электронными вакансиями в s - и p -подзонах, образовавшиеся в результате оже-перехода на атоме неметалла, более локализованы, чем двухдырочные d -состояния в этих же подзонах, образовавшиеся на атомах ниобия.

Рассмотрим влияние состава карбонитрида на двухдырочную плотность состояний атома углерода. На рис. 3, а показаны оже-спектры $A(E)$ углерода, определяемые уравнением (1), в карбонитридах. Чтобы более явно выделить изменения в зависимости от x , на рис. 3, б показана высокоэнергетическая часть оже-спектров C (KVV) после дополнительной деконволюции с гауссовой функцией, полуширина которой составляла 1 эВ. Видно, что центр тяжести зонного pp -перехода смещается в сторону более высоких энергий связи при уменьшении x . Этот факт находится в согласии с результатами расчета электронной структуры атома углерода в решетке NbN [5], для p -подзоны которого характерно присутствие занятых состояний с большей энергией связи по сравнению с атомом углерода в NbC. Отмеченные изменения в области зонной pp -компоненты карбонитрида можно описать как уменьшение доли этой компоненты, соответствующей карбиду ($E_{св} \approx 9$, $E_{кин} \approx 273.5$ эВ), так и увеличение доли, соответствующей

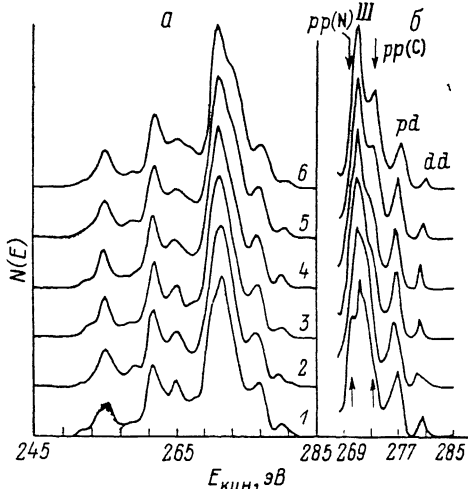


Рис. 3. Оже-спектры C (KVV) образцов карбонитрида ниобия.

Номер спектра соответствует номеру образца в табл. 1.

нитриду ($E_{св} \approx 12$, $E_{кин} \approx 270.5$ эВ), при уменьшении x . Положение квазиатомного пика III при этом практически не меняется (рис. 3).

Полученные результаты означают, что зонная часть локальной двухдырочной плотности состояний углерода отражает изменения, происходящие во второй координационной сфере, а квазиатомная часть определяется ближайшим окружением углерода — октаэдром из шести атомов ниобия, которое сохраняется при изменении состава. Наблюдаемые изменения в локальной плотности состояний углерода приводят к тому, что в области составов $x = 0.2 \div 0.3$ происходит наиболее сильное перекрытие атомной и зонной pp -компонент оже-спектра С (KVV), а энергетическое положение максимума зонной компоненты оказывается близким к энергии локализованного квазиатомного состояния с двумя электронными вакансиями в p -подзоне на атоме углерода. Поэтому можно предположить, что степень локализации двухдырочных состояний в p -подзоне на атоме углерода убывает при уменьшении x до значения $x \approx 0.2$. При более низких значениях x зонная компонента двухдырочной плотности состояний углерода имеет более высокую энергию связи, чем атомная компонента, соответствующая локализованному квазиатомному двухдырочному состоянию.

Иная картина наблюдается на атоме азота. Изменение состава в пределах $0.06 < x < 0.70$ практически не влияет на форму оже-спектров N (KVV). Возможно, это связано с более ионным характером связи Nb—N, и вторая координационная сфера слабо влияет на ЛПЭС атома с высокой акцепторной способностью. Изменение межатомного расстояния Nb—N в зависимости от x , видимо, незначительно влияет на вероятность делокализации двухдырочных состояний на атоме азота.

Таким образом, на основании данных, полученных методом оже-спектроскопии в настоящей работе и с учетом данных работы [3], можно сделать вывод, что ЛПЭС на атомах азота и углерода в карбонитриде ниобия слабо зависит от состава. Основные изменения в электронной структуре NbC_xN_{1-x} в зависимости от x происходят вблизи атомов ниобия. Энергия эффективного кулоновского взаимодействия дырок в валентной зоне заметно отличается для металлической и металлоидной компонент; двухдырочные состояния ниобия существенно делокализованы, тогда как для двухдырочных состояний металлоида с электронными вакансиями в s - и p -подзонах наблюдаются вклады локализованных состояний. Степень локализации двухдырочных $2p$ -состояний, образовавшихся на углероде, зависит от состава карбонитрида.

Список литературы

- [1] Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
- [2] Ihara H., Watanabe K. // Sol. St. Comm. 1981. V. 38. N 12. P. 1211—1213.
- [3] Рубцов В. И., Шульга Ю. М., Трусов Л. И., Гребцова О. М., Домашнев И. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3651—3656.
- [4] Shulga Yu. M., Gutsev G. L., Rubtsov V. I. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 129. N 6. P. 683—686.
- [5] Ивановский А. Л., Анисимов В. И., Губанов В. А. // Металлофизика. 1987. Т. 9. № 3. С. 79—85.
- [6] Nikiforov I. Ya., Kolpachev A. B. // Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 148. N 1. P. 205—211.
- [7] Ramaker D. E. // Appl. Surf. Sci. 1985. V. 21. N 1—4. P. 243—267.
- [8] Sawatzky G. A., Lenselink A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 5. P. 1790—1796.
- [9] Михайлов Г. М., Рубцов В. И. // Поверхность. 1987. № 7. С. 99—105.
- [10] Mikhailov G. M., Rubtsov V. I. // J. Electron Spectrosc. 1986. V. 40. N 2. P. 109—124.
- [11] Schwarz K. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 2. P. 195—210.
- [12] Redinger J., Marksteiner P., Weinberger P. // Z. Phys. B. 1986. V. 63. N 3. P. 321—333.
- [13] Рубцов В. И., Шульга Ю. М., Бородько Ю. Г. // Поверхность. 1988. № 8. С. 93—101.
- [14] Шульга Ю. М., Рубцов В. И., Бородько Ю. Г. // Поверхность. 1987. № 8. С. 43—50.