

Электронное строение спеченного карбида циркония

© И.А. Шулепов, Е.С. Мироя, А.А. Нейман, А.Г. Бурлаченко, С.П. Буякова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634055 Томск, Россия
e-mail: shulepovia@ispms.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2024 г.
В окончательной редакции 4 июля 2024 г.
Принято к публикации 7 июля 2024 г.

Методами электронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и рентгеновского структурного анализа проведены исследования образцов углерода, металлического циркония и карбида циркония. Установлено, что в исследуемых образцах наблюдаются различия в оже-спектрах и электронных спектрах первичных электронов чистых Zr и C и рассеянных на плазмонах по сравнению с ZrC. Обнаружено, что средний потенциал ионизации электронов в карбиде циркония составил $\sim 7 - 10$ eV. Анализ результатов рентгеновской дифракции, энергодисперсионного анализа и оже-спектроскопии позволил определить элементный и фазовый состав карбида циркония, полученного горячим прессованием. Показано, что кубическая решетка ZrC содержит примесные атомы кислорода и азота. Установлено, что электроны углерода в составе ZrC находятся на уровнях с меньшей энергией связи по сравнению с их положением в цирконии и углероде. Выдвинуто предположение, что интенсивность рассеянных на плазмонах электронов уменьшается по мере увеличения атомной плотности соединения.

Ключевые слова: цирконий, углерод, карбид циркония, оже-спектроскопия, рассеянные электроны, спектр, энергодисперсионный анализ, растровая электронная микроскопия.

DOI: 10.61011/JTF.2024.10.58860.118-24

Введение

Карбид циркония (ZrC) является перспективным материалом для использования в изделиях, работающих в условиях высоких температур, вследствие его физико-механических характеристик. ZrC обладает как керамическими, так и металлическими свойствами, в том числе высокой температурой плавления (3540°C), твердостью (до 35 GPa), хорошей износостойкостью и высокой стабильностью свойств при температурах выше 2000°C . Технологиями получения твердотельного и покрытий из ZrC и исследованиями физико-химических свойств занимаются больше 50 лет [1–6].

С целью разработки новых технологических процессов получения ZrC и для прогнозирования его свойств авторы [1,4–6] использовали, в частности, методы рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии.

В работе [5], используя метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), исследовали химическое состояние покрытия ZrC, сформированного электродуговым методом. В процессе анализа отличий формы РФЭС-спектров чистого Zr и Zr в составе карбидной фазы было обнаружено, что на поверхности пленок имелся сильно окисленный слой, содержащий также углерод и кислород в качестве загрязнителей. Кроме того, обнаружили, что некоторая часть углерода не связана с Zr с образованием ZrC, а основная масса покрытия состояла из смеси ZrC (основная фаза), ZrO₂ и свободного углерода.

В работах [7–9] были исследованы образцы тонких пленок карбида циркония, сформированных на подложках Si (100) методом импульсного лазерного осаждения в атмосфере CH₄. Было обнаружено, что кристаллические пленки могут быть выращены только при плотности потока лазерного излучения выше 5 J/cm^2 при температуре подложки выше 500°C . Исследование электронного строения сформированных пленок не проводилось, а методы электронной оже-спектроскопии (ЭОС) и РФЭС использовались только для определения степени поверхностного загрязнения и определения наличия кислорода в пленках. Было обнаружено, что концентрация кислорода снижалась после распыления слоя толщиной 3–5 nm с 20 до 3–4 атомных процентов. Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показал гладкую поверхность пленок, что предполагает значения шероховатости по Rz ниже 1 nm. Исследования позволили определить величину массовой плотности пленок, которая составила $6.32 - 6.57\text{ g/cm}^3$. Результаты наноиндентирования показали твердость 27.6 GPa и приведенный модуль упругости 228 GPa для пленок ZrC, осажденных в атмосфере $2 \cdot 10^{-3}$ Pa CH₄.

Авторы [10] исследовали образцы ZrC_x, применяемые в газоохлаждаемом высокотемпературном ядерном реакторе, где x — мольное соотношение C/Zr = 0.84, 0.89, 0.95, 1.05. Методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновской дифракции показали, что образцы с большим соотношением углерода ($x = 0.95, 1.05$ и 1.17) содержали значительное количество графитовой фазы, не связанной с атомами Zr. Образец с $x = 0.89$ показал наибольшую электронную плотность, соответ-

ствующую самому высокому, связанному с атомами Zr, содержанию углерода и наибольший параметр решетки. Методом ЭОС обнаружено незначительное содержание кислорода.

Авторы [11], используя ЭОС, исследовали порошки ZrC, ZrN, NbC, NbN, находящиеся в кубической сингонии. Для анализа использовались спектры в виде $N(E)$ с использованием процедур моделирования и вычитания фона неупруго рассеянных электронов. Производилось сравнение экспериментальных KVV оже-спектров от атомов неметалла с результатами расчетов электронной структуры этих соединений. Устанавливалось, как оже-спектры отражают одноэлектронную плотность состояний в валентной зоне, а также сопоставлялись оже-спектры с фотоэлектронными спектрами валентной полосы, которые несут информацию об электронной структуре приповерхностного слоя.

Исследуя объемные образцы ZrC, авторы [12] сделали вывод о том, что низкоэнергетические экстремумы вблизи пика 272 eV оже-спектра углерода связаны только с особенностями энергетического строения зоны проводимости в карбиде циркония. Было установлено, что форма оже-пиков ZrC не противоречит гистограмме плотности электронных состояний, рассчитанной методом сильной связи.

В работе [13] при анализе оже-спектров от эталонных образцов карбидов титана, вольфрама и кремния были выявлены характерные для карбидов кремния, титана и вольфрама особенности в структуре оже-линий. В данной работе использовали интегральную форму оже-спектров $N(E)$, что дает более широкие возможности для определения химического состояния элементов и последующей идентификации фаз по сравнению с дифференциальной формой спектров $dN(E)/dE$.

В статье [14] на основе анализа оже-спектров карбонитрида ниобия NbC_xN_{1-x} (при $0.06 < x < 0.9$), полученных с высоким энергетическим разрешением, приведены результаты исследования электронной структуры и показано, что локальная плотность занятых состояний азота и углерода слабо зависит от состава карбонитрида, тогда как основные изменения электронной структуры в зависимости от x происходят вблизи атомов ниобия.

В обзоре [15] обобщены экспериментальные и теоретические работы, исследующие природу структурных вакансий в субстехиометрическом карбиде циркония, включая ближнее и дальнее упорядочение вакансий, механизмы, управляющие такими явлениями, и ограничения при изготовлении таких структур, а также влияние на теплофизические свойства. Авторы обзора подчеркивают, что наличие примесей азота и кислорода, в зависимости от их количества, может значительно влиять на стабильность карбида циркония из-за их влияния на упорядочение вакансий.

В связи с вышеизложенным можно сделать вывод о том, что анализ вторично-электронных спектров позволяет получать информацию об изменениях электронной структуры, которая зависит от технологических режи-

мов получения деталей и покрытий из карбида циркония, а это, в свою очередь, позволяет прогнозировать свойства деталей.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование электронно-энергетического строения карбида циркония с использованием вторично-электронных спектров образцов циркония и карбида циркония.

1. Материалы и методы эксперимента

В качестве исследуемых материалов использовали образцы металлического циркония (Россия), графита (Россия) и карбида циркония. Керамические образцы ZrC были получены горячим прессованием порошка (Россия, средний размер частиц $0.5 \pm 0.02 \mu\text{m}$) при температуре 1900°C и давлении 35 МПа в защитной атмосфере.

Исследования химического состава приповерхностных слоев Zr, ZrC и C проводили на модернизированном оже-спектрометре 09-ИОС-10 (Россия) [16]. В оже-спектрометрии для определения элементного состава образцов используется ионизация электронных оболочек атомов первичными электронами с последующей регистрацией вторично-электронных спектров в форме $N(E)$ и $dN(E)/dE$, из которых выделяются энергетические линии, характерные для атомов элементов, составляющих исследуемый образец. Вторично-электронные спектры регистрировали от образцов в форме параллелепипеда с геометрическими размерами $5 \times 8 \times 1 \text{ mm}$, которые готовились по стандартной методике приготовления микрошлифов.

Образцы устанавливались в аналитической камере на одном уровне и исследовались последовательно при одной настройке спектрометра. Параметры спектрометра были следующие: энергия первичных электронов 3 keV, диаметр электронного пучка $20 \mu\text{m}$, площадь анализируемой поверхности $200 \times 200 \mu\text{m}$. Перед регистрацией спектров поверхность образцов распылялась до атомарно чистой поверхности ионами Ar^+ энергией 3 keV (до глубины $\sim 100 \text{ nm}$), падающими под углом 70° относительно нормали к поверхности. В процессе регистрации спектров распыление ионами продолжалось, но плотность тока снижалась до величины, исключающей адсорбцию атомов из остаточной атмосферы. Для исключения случайной погрешности проводили регистрацию 10 спектров с последующим усреднением. Моделирование и вычитание фона на экспериментальных спектрах $N(E)$ проводили методом Ширли с использованием программы AAnalyzer [17].

Микроскопические изображения поверхностей образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Vega Tescan (Чехия) и LEO EVO 50 (Германия). Распределение химических элементов анализировалось с использованием безазотного ADD детектор Inca x-ACT (Англия).

Параметры кристаллических решеток определяли с использованием дифрактометра Shimadzu (Япония) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Рентгеновский анализ был проведен

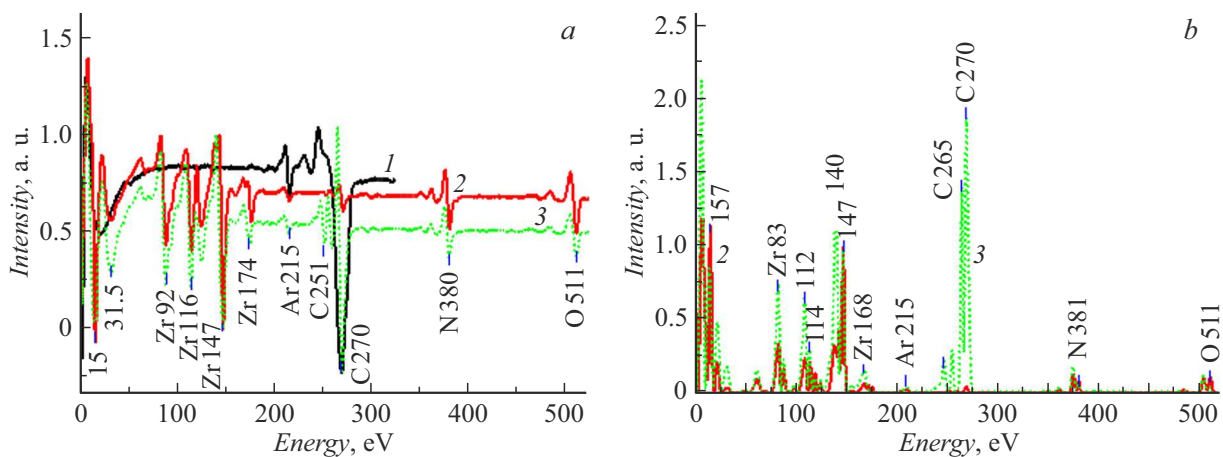


Рис. 1. Обзорные вторично-электронные спектры: *a* — в виде dN/dE , *b* — в виде $N(E)$. 1 — углерод, 2 — цирконий, 3 — карбид циркония.

с использованием программного обеспечения „Match“[®] (Германия) и базы данных Crystallography Open Database (COD). Расчет размеров областей когерентного рассеяния произведен по формуле Шеррера по наиболее интенсивному дифракционному пику. Микродисторсия элементарной ячейки определялась по уширению дифракционного максимума на дальних углах дифракции.

2. Результаты

На рис. 1 приведены обзорные вторично-электронные спектры углерода, циркония и карбида циркония в виде dN/dE и $N(E)$, снятые в диапазоне энергии от 0 до 500 eV. Спектры Zr, ZrC были нормированы относительно наибольшей интенсивности пика циркония 147 eV, а интенсивность пика 270 eV графита установлена равной интенсивности пика углерода в ZrC. Из спектров, приведенных на рис. 1, следует, что в Zr, ZrC присутствуют азот и кислород, а также следует обратить внимание на то, что пики от 31.5 до 120 eV в карбиде циркония превышают по интенсивности пики в цирконии. Более высокое разрешение спектров в виде $N(E)$ (рис. 1, *b*) позволяет выявить линии, которые не видны на рис. 1, *a*.

На рис. 2, *a* приведен участок оже-спектров чистого циркония (линия 2) и циркония в карбиде (линия 3) в виде $N(E)$ от 90 до 180 eV. Сравнение показывает, что оже-спектр Zr в ZrC отличается по форме и значительно превышает по интенсивности оже-спектр от чистого Zr. Для количественной оценки оже-спектры были проинтегрированы, а затем была вычислена разница между площадями, которая составила ~ 6.8 . Оже-спектры (рис. 2, *b*) графита (линия 5) и углерода в карбиде циркония (линия 4) также значительно различаются, эти спектры были проинтегрированы и определена разница между площадями, которая составила ~ 6.9 . Было выявлено, что в спектре углерода в ZrC недостаток

составил ~ 6.9 , а в спектре циркония в ZrC избыток составил ~ 6.8 .

Сравнение оже-спектров углерода, приведенных в работе [11] при исследовании порошка карбида циркония, изображенных на вставке к рис. 2, *b*, показало хорошее согласие с результатами, полученными в настоящей работе по форме экспериментального спектра (линия 1 вставки) и расчетного спектра (линия 3 вставки).

Для более детального выявления структуры оже-спектров чистого циркония и карбида циркония на рис. 2, *c* представлены графики спектров, разложенные на гауссовы составляющие. Из графиков видно, что наличие углерода способствует образованию электронных конфигураций, вносящих вклад в рост интенсивностей некоторых линий оже-спектра Zr. Анализируя изменения интенсивностей и энергии гауссовых составляющих, можно определить изменения электронной структуры атомов циркония и углерода, но следует учитывать, что электронные спектры получены от атомов в возбужденном состоянии.

Регистрация спектров в виде $N(E)$ с высоким разрешением позволяет исследовать изменения энергетических состояний электронов валентной зоны. На рис. 2, *d* представлен участок спектров для C (линия 1), Zr (линия 2) и ZrC (линия 3).

Спектры энергетических потерь электронов при рассеянии на плазмонах широко применяются при определении изменений химического состояния приповерхностных слоев [18]. В настоящей работе были использованы спектры рассеянных на плазмонах электронов при облучении поверхности образцов электронами энергией 1000 eV (рис. 3, *a*). Пики потерь энергии на поверхностных и объемных плазмонах обозначены как *s* и *p* соответственно. Площади под линиями были проинтегрированы и составили для углерода (линия 1) 3.64, для циркония (линия 2) 4.39 и для карбида циркония (линия 3) 4.16. После нормирования отно-

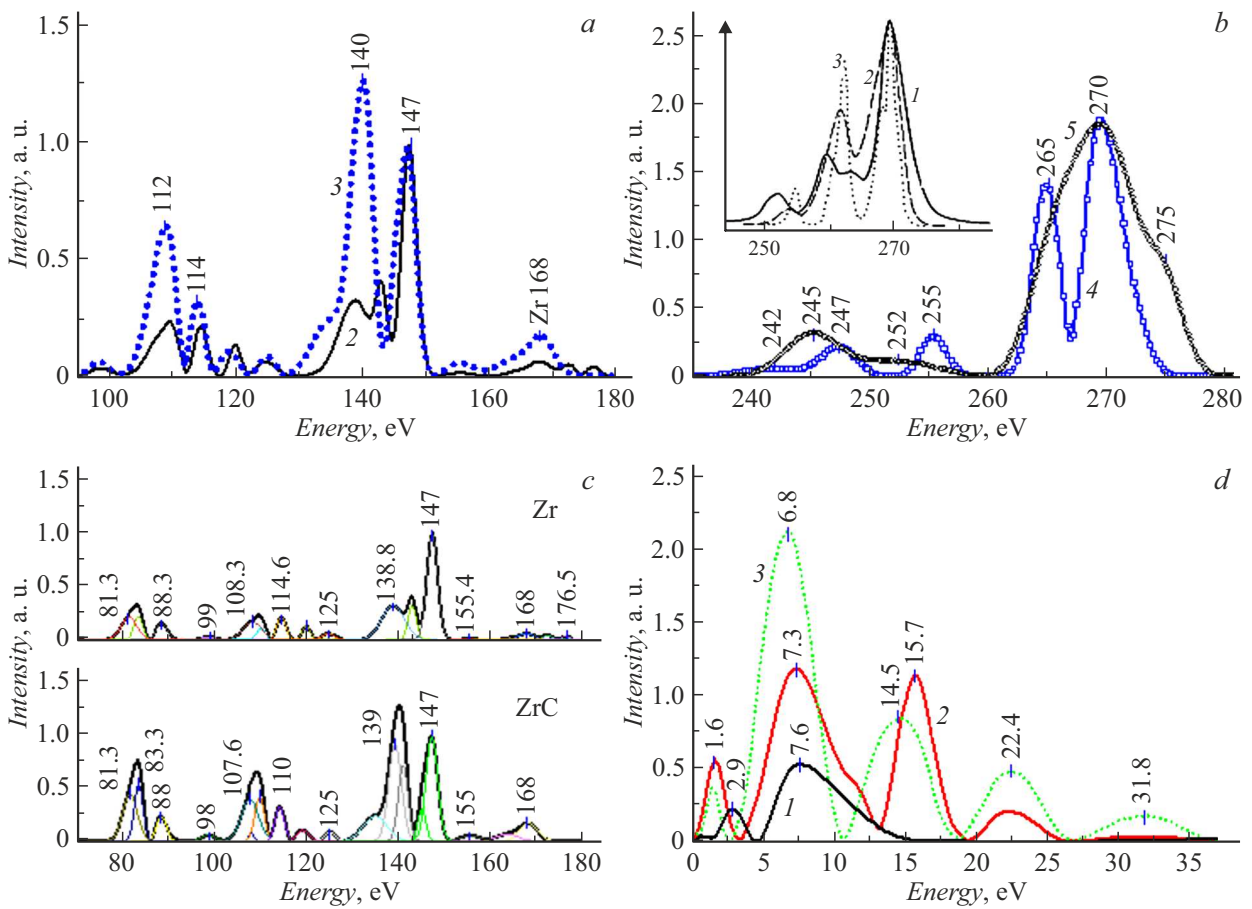


Рис. 2. Участки вторично-электронных спектров в форме $N(E)$: *a* — Zr (2) и ZrC (3); *b* — оже-спектры KVV -перехода углерода в ZrC (4), графите (5). На вставке представлены данные из [11]: экспериментальный оже-спектр ZrC (1), самосвертка фотоэлектронного спектра валентной полосы и экспериментального оже-спектра (2), самосвертка экспериментального оже-спектра с совмещенной по pp -пику полной плотности занятых состояний (3); *c* — оже-спектры и гауссовы составляющие Zr и ZrC; *d* — участок спектров C (1), Zr (2) и ZrC (3) от 0 до 37 eV.

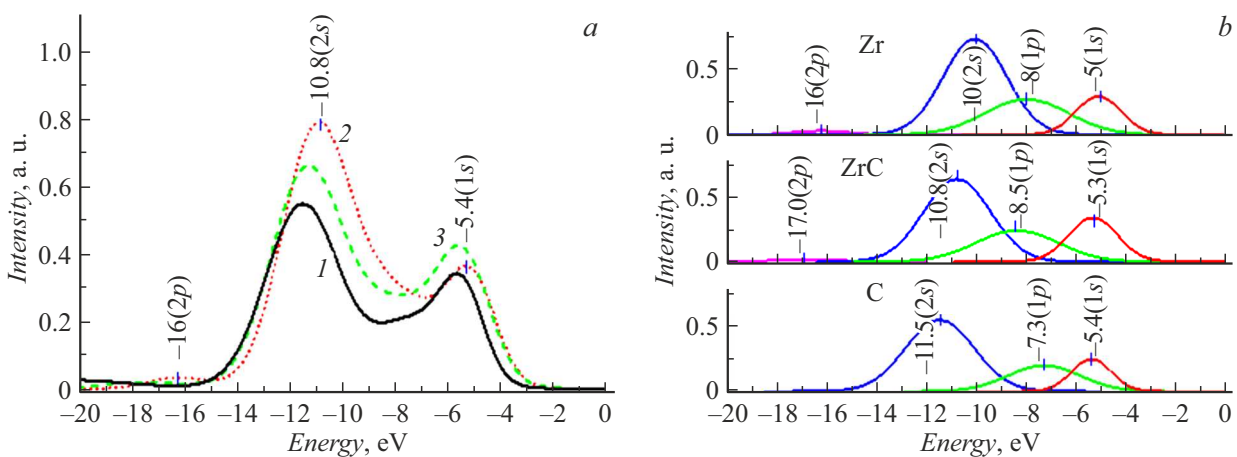


Рис. 3. *a* — спектры дискретно рассеянных электронов 1 — C, 2 — Zr, 3 — ZrC; *b* — гауссовы составляющие спектров дискретно рассеянных электронов C, Zr, ZrC.

сительно максимума интенсивности и разложения на гауссовы составляющие были выделены линии, которые приведены на рис. 3, *b* для циркония, карбида

циркония и графита. Значения площадей под линиями 1s, 1p и 2s и отношение 2s/1s приведены в табл. 1.

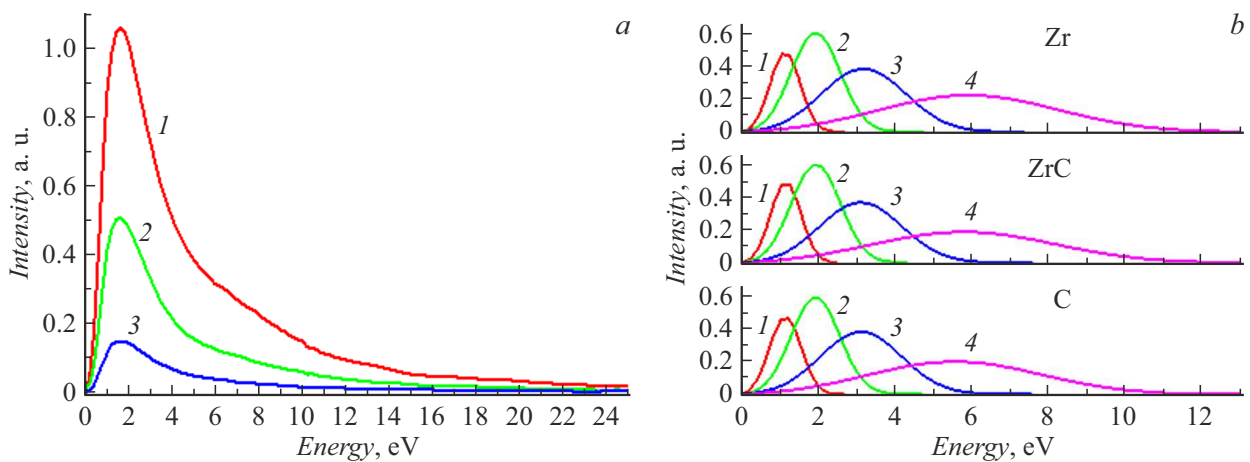


Рис. 4. *a* — энергетические спектры электронов при возбуждении ионами Ar^+ (3000 eV) поверхностей: 1 — Zr, 2 — ZrC, 3 — C; *b* — спектры, разложенные на гауссианы с предварительным нормированием на наибольшую интенсивность.

Таблица 1. Интенсивности рассеянных электронов на *s* и *p* плазмонах для Zr, C, ZrC

Плазмоны	Интенсивности дискретно рассеянных, а. у. электронов, усл. ед.		
	Zr	C	ZrC
1s	0.68	0.5	0.84
1p	1.17	0.73	1.01
2s	2.36	1.9	2.13
Отношение 2s/1s	3.5	3.8	2.5

Спектры вторичной ионно-электронной эмиссии (ВИ-ЭЭ) позволяют дополнять сведения об электронной структуре приповерхностных слоев твердого тела [19]. С этой целью были зарегистрированы спектры ионно-электронной эмиссии при распылении поверхностей Zr, ZrC и C ионами аргона энергией 3000 eV (рис. 4, *a*), площади под экспериментальными линиями спектров составили для циркония (линия 1) 5.54, карбида циркония (линия 2) 2.47 и углерода (линия 3) 0.85. Для оценки различий спектров полученные кривые были нормированы относительно наибольшей интенсивности и разложены на гауссовы составляющие (рис. 4, *b*), которые были проинтегрированы, результаты интегрирования представлены в табл. 2.

Рентгенограммы объемных образцов C, Zr, ZrC приведены на рис. 5. Анализ показал, что цирконий имеет гексагональную структуру с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3222$ nm и $c = 0.51334$ nm. Углерод имел гексагональную структуру (определить параметры решетки графита невозможно, так как на рентгенограмме фиксируется только два пика). На рентгенограмме образ-

Таблица 2. Значения интенсивности гауссовых составляющих на рис. 4, *b*

Линии	Образцы		
	Интенсивность гауссианов, а. у.		
	Zr	ZrC	C
1	0.47	0.48	0.48
2	0.96	0.95	0.93
3	1.05	0.97	1.0
4	1.28	1.08	1.09

ца карбида циркония регистрировался основной набор рефлексов кубического ZrC и слабоинтенсивные пики моноклинной фазы диоксида циркония. Карбид циркония характеризовался гранецентрированной кубической решеткой с параметрами 0.4665 nm. Стоит отметить, что рассчитанный параметр решетки ZrC отличался от литературных данных, что может быть обусловлено как стехиометрией карбида, так и наличием примесей в элементарной ячейке. Так, для карбида циркония ZrC_{1-x} диапазон значений x может варьироваться от 0.4652 до 0.478 nm [20]. Такой широкий интервал значений параметра решеток может быть обусловлен растворенным кислородом и/или азотом с последующим их замещением атомов углерода в структуре карбида циркония, что приводит к образованию оксикарбидов $\text{ZrC}_{1-x}\text{O}_y$, карбонитридов $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_z$ и, чаще, оксикарбонитридных $\text{ZrC}_{1-x}\text{N}_z\text{O}_y$ фаз. Следует отметить, что наличие примесей азота и/или кислорода в зависимости от их количества может значительно влиять на стабильность карбида циркония из-за их воздействия на упорядочение вакансий [20]. Сравнение с литературными данными по-

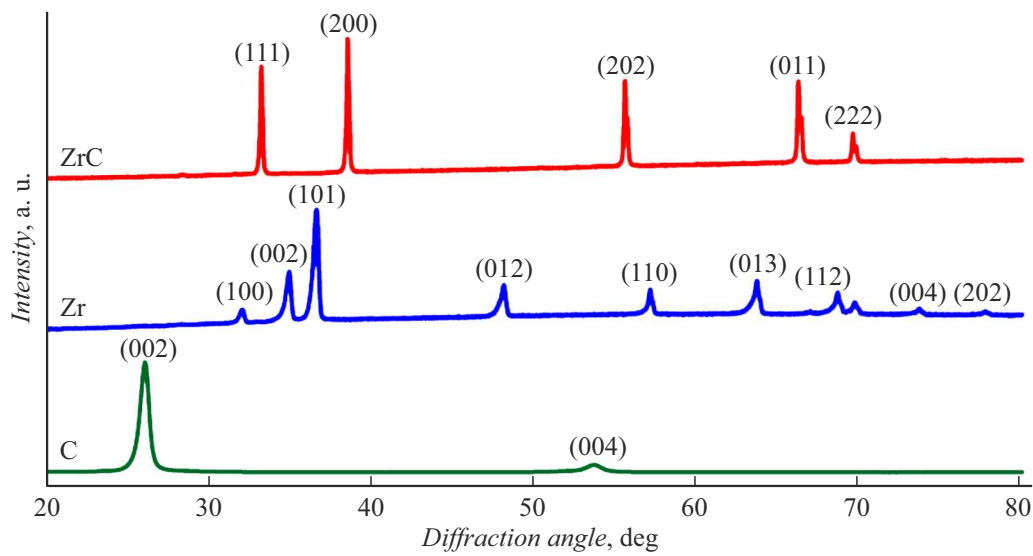


Рис. 5. Рентгенограммы графита, циркония и карбида циркония.

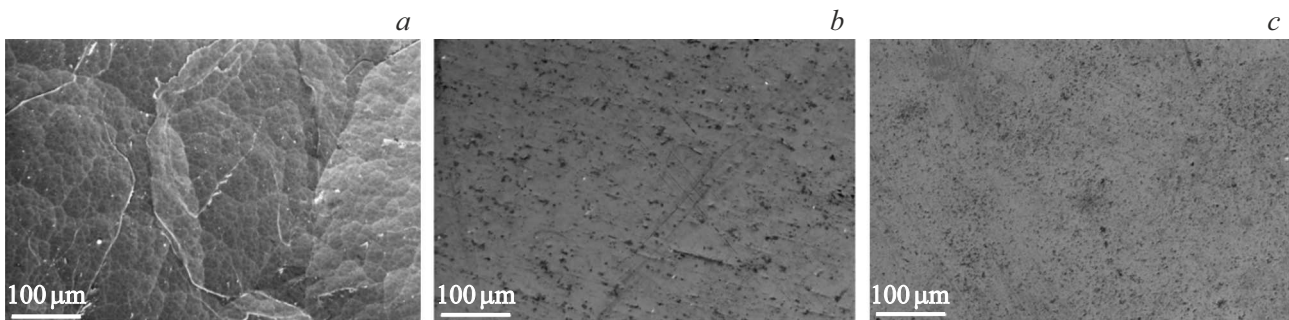


Рис. 6. РЭМ-изображение поверхностей: *a* — графита, *b* — циркония; *c* — карбида циркония.

казало, что рассчитанный параметр решетки 0.4665 nm соответствует $ZrC_{0.65}O_{0.03}$ [21].

РЭМ изображения поверхностей образцов C, Zr и ZrC приведены на рис. 6. Видно, что на поверхности карбида циркония и циркония наблюдается равномерная пористость, а на поверхности графита различимы полиэдрические зерна.

В табл. 3 приведены концентрации элементов (в атомных процентах), полученные методами ЭДС и оже-спектроскопии, вычисленные с применением процедуры стандартных коэффициентов элементной чувствительности [22]. Методом ЭДС азот не обнаружен из-за наложения энергетических линий азота и кислорода. Различия в концентрациях могут быть связаны с предварительной подготовкой исследуемой поверхности перед проведением анализа. Так, для проведения ЭДС анализа применялась стандартная методика подготовки микрошлифов без дополнительных процедур по очистке поверхности, в то время как при исследовании методом оже-спектроскопии поверхность образцов была распылена в аналитической камере ионами Ag^+ до атомарно-чистой поверхности.

3. Обсуждения результатов

Согласно результатам работ [5,9] по изучению карбида циркония методами РФЭС и оже-спектроскопии, значительных различий в спектрах циркония как в чистом виде, так и в составе керамики не наблюдалось, поэтому оценка изменений электронных состояний осуществлялась по спектрам углерода. В настоящей работе были выявлены отличия формы экспериментальных спектров углерода и циркония в чистом виде и в составе карбида. Корректность регистрации спектров подтверждает наличие трех групп пиков на оже-спектре циркония (176, 114, 88 eV), что соответствует участию остовных уровней 3d (179–181 eV), 3p (330–343 eV), 3s (430 eV) [23]. Для выявления энергий конечных состояний оже-перехода были проведены расчеты по формуле (1) [24] (величины энергий связи электронов приведены в табл. 4), а результаты представлены в табл. 5.

$$E_{\alpha\beta\gamma}^Z = E_{\alpha}^Z - E_{\beta}^Z - E_{\gamma}^Z - \frac{1}{2} (E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z), \quad (1)$$

Таблица 3. Атомное содержание элементов, определенное методами оже-спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Образец	Zr				ZrC			
	Атомные		Весовые		Атомные		Весовые	
Единицы измерения, %	оже	ЭДС	оже	ЭДС	оже	ЭДС	оже	ЭДС
Метод								
Zr	78.7	72.1	96.0	93.7	49.2	41.6	87.7	82.6
C	7.1		1.1		43.3	45.3	10.2	13.6
N	7.9		1.5		4.3		1.1	
O	6.3	27.9	1.4	6.3	3.2	13.2	1.0	3.8

Таблица 4. Энергии связи электронов [24]

Элемент	Рентгеновское обозначение уровня (ОЭС)												
	K	L ₁	L ₂	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M ₅	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
	Спектроскопическое обозначение уровня (РФЭС)												
	1s _{1/2}	2s _{1/2}	2p _{1/2}	3s _{1/2}	3p _{1/2}	3p _{3/2}	3d _{3/2}	3d _{5/2}	4s _{1/2}	4p _{1/2}	4p _{3/2}	4d _{3/2}	4d _{5/2}
Энергии связи, eV													
C	284	14	7										
Zr				431	345	331	183	180	52	29	27.1	3	3
N	399	19	9										
O	535	24	7										

где $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$ — энергия оже-перехода $\alpha\beta\gamma$ в элементе Z . Первые три члена соответствуют энергии связи оболочек, поправочный член $\frac{1}{2}(E_{\gamma}^{Z+1} - E_{\gamma}^Z + E_{\beta}^{Z+1} - E_{\beta}^Z)$ мал, поэтому в данном случае его не учитываем.

Из расчетов (табл. 5) следует, что пики 255, 265 и 270 eV (рис. 2, *b*) сформированы оже-переходами KL_1L_1 , KL_1L_2 , KL_2L_2 соответственно. Другие пики формируются вследствие возбуждения и ионизации электронных оболочек атомов электронами и гибридизации орбиталей с возникновением различных конфигураций и, как следствие, образование для углерода в графите пиков с энергией 245 eV ($2p^3 - 19$ eV), 275 eV $2s^22p^2$ (энергия 1–3 eV) [25] и 242 eV ($2s^2 - 21$ eV), 247 eV ($2p^3 - 18$ eV) (табл. 5) для углерода в карбиде циркония. В оже-спектре от графита пики 255, 265, 270 eV сливаются, формируя широкий спектр (линия 5, рис. 2, *b*). В ZrC происходит формирование отдельных пиков 255, 265 и 270 eV, что отображается на спектре (рис. 2, *b*, линия 4). Пик 275 eV в карбиде циркония отсутствует, так как d -подзона не заполнена [14]. Анализ электронных спектров (рис. 1, 2) показывает, что электроны атомов углерода в карбиде циркония значительно изменяют форму электронных спектров циркония. Это происходит, скорее всего, из-за того, что электроны углерода в карбиде циркония переходят на уровни с меньшей энер-

гией связи, и появляется возможность межатомных оже-переходов [26–29], что подтверждает проведенное выше определение разницы в площадях под оже-линиями циркония и углерода. Разница примерно одинакова и составила ~ 6.8 (избыток) и ~ 6.9 (недостаток) для Zr и C соответственно. Из спектров (рис. 2, *d*) видно, как формируется структура валентной зоны ZrC из электронов атомов циркония и углерода. Энергия связи электронов уменьшилась (спектр сдвинут в сторону низкой энергии (линия 3)), а интенсивность (связана с количеством электронов) возросла, что способствовало возникновению межатомных оже-переходов.

Спектры потерь энергии, представленные на рис. 3, *a*, свидетельствуют о том, что количество плазмонов (связанное с интенсивностью спектров), образующихся на поверхности, зависит от плотности электронного газа (которая зависима от атомной плотности) и чем ниже атомная плотность (для Zr — $4.29 \cdot 10^{22}$ at/cm², для C — $1.76 \cdot 10^{23}$ at/cm²), тем выше интенсивность дискретно рассеянных электронов. Атомная плотность ZrC выше Zr, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа. Сдвиг пиков в низкоэнергетическую область также связан с атомной плотностью, что способствует снижению энергии (частоты колебаний плазмонов). Отношение величин интенсивностей $2s/1s$ (рис. 3, *b*, табл. 1)

Таблица 5. Энергии и оже-переходы для углерода и циркония

Элемент	Оже-переход	Энергия $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$, eV	Расчет $E_{\alpha\beta\gamma}^Z$, eV
C	КМ ₁ М ₁	242	$284(K) - 21(2s^2) - 21(2s^2) = 242$
	КМ _{2,3} М _{2,3}	245	$284(K) - 19(2p^3) - 19(2p^3) = 246$
	КМ _{2,3} М _{2,3}	247	$284(K) - 18(2p^3) - 18(2p^3) = 248$
	KL ₁ L ₁	255	$284(K) - 14(L_1) - 14(L_1) = 256$
	KL ₁ L ₂	265	$284(K) - 14(L_1) - 7(L_2) = 263$
	KL ₂ L ₂	270	$284(K) - 7(L_2) - 7(L_2) = 270$
	KL ₂ L ₁ ($2s^2 2p^2$)	275	$284(K) - 7(L_2) - 2(2s^2 2p^2) = 275$
Zr	М ₁ М ₄ М ₄	62	$430(M_1) - 181(M_4) - 181(M_4) = 68$
	М ₁ М ₂ М ₄	83	$430(M_1) - 343(M_2) - 3(N_{40,86,5}) = 84$
	М ₅ Н ₁ ($\frac{4p^3 4d}{4p^5 5s}$)	88	$179(M_5) - 51(N_1) - 40(4p^3 4d) = 88(4p^5 5s)$
	М ₂ М ₄ Н ₁	110	$343(M_2) - 181(M_4) - 51(N_1) = 111$
	М ₂ М ₅ Н ₁	114	$343(M_2) - 179(M_5) - 51(N_1) = 113$
	М ₃ М ₄ Н _{2,3}	120	$330(M_3) - 181(M_4) - 28(N_{2,3}) = 121$
	М ₅ Н _{1,2} Н _{2,5}	125	$179(M_5) - 28(N_2) - 28(N_2) = 123$ $179(M_5) - 51(N_1) - 3(N_5) = 125$
	М ₂ М ₅ Н ₂	139	$343(M_2) - 179(M_5) - 28(N_2) = 136$
	М ₃ М ₄ Н ₅	143	$330(M_3) - 181(M_4) - 3(N_5) = 146$
	М _{3,5} Н ₅ Н ₄	147	$179(M_5) - 28(N_{2,3}) - 3(N_{4,5}) = 148$ $330(M_3) - 179(M_5) - 3(N_{4,5}) = 148$
	М _{4,5} Н ₅ Н ₄	176	$179(M_5) - 3(N_5) - 3(N_5) = 173$ $181(M_4) - 3(N_5) - 3(N_5) = 175$

составляют для Zr — 3.5, для ZrC — 2.5, из этого следует, что концентрация электронов в поверхностных плазмонах ZrC больше, чем в Zr, а это, как говорилось выше, связано с бóльшей атомной плотностью ZrC.

Механизм вторичной ионно-электронной эмиссии рассмотрен в [30], где показано, что ВИЭЭ характеризуется коэффициентом γ , представляющим среднее число выходящих в вакуум электронов, приходящихся на одну падающую частицу с заданной энергией E_0 , и распределением $N_0(E_k)$ этих электронов по кинетическим энергиям E_k вне твердого тела. Обе эти характеристики зависят от свойств бомбардируемого объекта и направляемых на него частиц, а также от их кинетической энергии. Спектры электронов, эмитированных ионами Ar^+ при распылении поверхностей образцов, представленные на рис. 4, а, показывают, что среднее число выходящих в вакуум электронов N_0 наибольшее для Zr (атомная плотность $4.29 \cdot 10^{22}$ at/cm²) и наименьшее для C (атомная плотность $1.76 \cdot 10^{23}$ at/cm²), таким образом, можно предположить, что интенсивность ВИЭЭ в данном случае наибольшая от образца с меньшей атомной плотностью. ВИЭЭ формируется за счет потенциально-го и кинетического (ударного) вырывания электронов

бомбардирующими ионами. Вследствие потенциального вырывания в вакуум выходят электроны атомов поверхности с энергией до 5 eV. Поскольку интенсивность ВИЭЭ (рис. 4, а) связана в том числе с потенциалами ионизации атомов, можно сделать заключение о том, что потенциал ионизации ZrC составляет $\sim 7 - 10$ eV, так как потенциал ионизации для C — 11.2 eV, а для Zr — 6.63 eV [31]. Для выявления влияния вклада в ВИЭЭ электронов с различных энергетических уровней рассмотрим спектры на рис. 4, б и данные табл. 2. Интенсивности линий 1–3 с энергией 1, 2 и 2.5 eV соответственно практически не различаются, поскольку формируются преимущественно за счет потенциальной ионизации, а в интенсивность линии 4 (6 eV) вносится вклад еще от кинетической ионизации, эффективность которой выше у Zr, потому что у него меньше атомная плотность.

Выводы

В результате анализа электронных спектров было выявлено, что электроны валентной зоны атомов углерода

и циркония в карбиде циркония изменяют энергетические состояния и переходят на уровни с меньшей энергией связи, что способствует возникновению межатомных оже-переходов.

Показано, что вероятность образования $2s$ плазмонов по сравнению с $1s$ плазмонами выше на поверхности циркония, чем на поверхности карбида циркония. Поскольку атомная плотность ZrC выше Zr , можно предположить, что чем ниже атомная плотность, тем выше интенсивность дискретно рассеянных электронов.

Исследования изменений ионно-электронных спектров показали, что средний потенциал ионизации электронов в карбиде циркония составляет $\sim 7 - 10$ eV, тогда как в Zr — 6.63 eV.

Результаты совместных исследований методами оже-спектрометрии и ЭДС показали наличие в Zr и ZrC кислорода 6.3 и 3.2 at.% соответственно и азота — 7.9 и 4.3 at.% соответственно.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В.В. Кнутареву за оказанную помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер проекта FWRW-2021-0009.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов

Список литературы

- [1] Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского гос. политех. ун-та, **23** (1), 2017, 256 (2017). DOI: 10.18721/JEST.230126
- [2] Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева. Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии, **36**, 136 (2016).
- [3] Т.И. Алексеева, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, С.Г. Галевский. Вестник Иркутского гос. тех. ун-та, **22** (7), 164 (2018). DOI: 10.21285/1814-3520-2018-7-164-180
- [4] D.C. Smith, R.R. Rubiano, M.D. Healy, R.W. Springer. *Low-Temperature Deposition of ZrC thin Films from a Single Source Precursor*. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545 Department of Nuclear Engineering, MIT, Cambridge, MA 02139. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. V. 282. 1993 Materials Research Society. P. 643–649.
- [5] M. Balaceanu, M. Braic, V. Braic, A. Vladescu, C.C. Negrila. *J. Optoelectronics and Advanced Mater.*, **7** (5), 2557 (2005).
- [6] D. Craciun, G. Socol, E. Lambers, E.J. McCumiskey, C.R. Taylor, C. Martin, N. Argibay, D.B. Tanner, V. Craciun. *Appl. Surface Sci.*, **352**, 28 (2015).
- [7] V. Craciun, D. Craciun, J.M. Howard, J. Woo. *Thin Solid Films*, **515**, 4636 (2007). DOI: 10.1016/j.tsf.2006.11.122
- [8] D. Craciun, G. Socol, N. Stefan, I.N. Mihailescu, G. Bourne, V. Craciun. *Surf. Coatings Technol.*, **203**, 1055 (2009). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.09.039
- [9] D. Craciun, G. Socol, N. Stefan, G. Bourne, V. Craciun. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5260 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.08.097
- [10] G.W.Ch. Silva, A.A. Kercher, J.D. Hunn, R.C. Martin, G.E. Jellison, H.M. Meyer. *J. Solid State Chem.*, **194**, 91 (2012). DOI: 10.1016/j.jssc.2012.04.047
- [11] Ю.М. Шульга, В.И. Рубцов, Ю.Г. Бородько. *Поверхность*, **8**, 43 (1987).
- [12] Т.Л. Мацкевич, А.П. Казанцев. *ФТТ*, **20** (11), 3365 (1978).
- [13] Т.Н. Сметюхова, А.В. Дружинин, Д.А. Подгорный. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **4**, 32 (2017). DOI: 10.7868/S0207352817040163
- [14] В.И. Рубцов, Ю.М. Шульга. *ФТТ*, **32** (5), 1323 (1990).
- [15] T. Davey, Y. Chen. *Int. J. Ceramic Eng. Sci.*, **4**, 134 (2022). DOI: 10.1002/ces2.1012
- [16] V.E. Panin, I.A. Shulepov, N.A. Narkevich, L.B. Botaeva. *Phys. Mesomech.*, **24** (2), 131 (2021).
- [17] Программа моделирования и вычитания фона AAnalyzer. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://rdataa.com/aanalyzer/aanaManual-BO.htm>
- [18] А.С. Паршин, Г.А. Александрова, А.В. Зюганова. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **6**, 32 (2007).
- [19] N. Benazeth. *Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.*, **194** (1–3), 405 (1982).
- [20] I.L. Shabalin. *Ultra-High Temperature Materials II: Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides)* (Springer, 2019), DOI: 10.1007/978-94-024-1302-1
- [21] G.V. Samsonov, M.S. Koval'chenko, R.Ya. Petrykina, V.Ya. Naumenko. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **9** (9), 713 (1970). <https://link.springer.com/article/10.1007/bf00836960#preview>
- [22] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy. A Reference Book of Standard Data for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data. Second edition.* (Physical Electronics Division Perkin-Elmer Corporation, USA), <https://www.cnyn.unam.mx/wencel/XPS/MANAES2.pdf>
- [23] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data.* Edited by Jill Chastain (Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, USA), <https://www.cnyn.unam.mx/wencel/XPS/MANXPS.pdf>
- [24] Л. Фелдман, Д. Майер. *Основы анализа поверхности и тонких пленок.* (Мир, М., 1989) [Пер. с англ.: L.C. Feldman, J.W. Mayer. *Fundamentals of Surface and thin Film Analysis* (North-Holland—NY.—Amsterdam—London, 1986)]
- [25] Информационная система „Электронная структура атомов“. <http://grotrian.nsu.ru/ru>
- [26] P.H. Citrin. *Phys. Rev. Lett.*, **31** (19), 1164 (1973). <https://journals.aps.org/prl/pdf/10.1103/PhysRevLett.31.1164>
- [27] J.A.D. Matthew, Y. Komminos. *Surf. Sci.*, **53** (1), 716 (1975). DOI: 10.1016/0039-6028(75)90166-1
- [28] Lo I. Yin, T. Tsang, G.J. Coyle, W. Yin, I. Adler. *J. Vac. Sci. Technol.*, **1** (2), 1000 (1983). DOI: 10.1116/1.572323

- [29] В.И. Гребенников, Т.В. Кузнецова. Поверхность, **5**, 68 (2020). <https://scientificrussia.ru/articles/rezultiruyushchij-spektr-magnitnyh-momentov>
- [30] И.А. Абрян, М.А. Еремеев, Н.Н. Петров. УФН, **92** (1), 105 (1967). https://ufn.ru/ufn67/ufn67_5/Russian/r675e.pdf
- [31] А.И. Волков, И.М. Жарский. *Большой химический справочник* (Современная школа, Минск, 2005)