

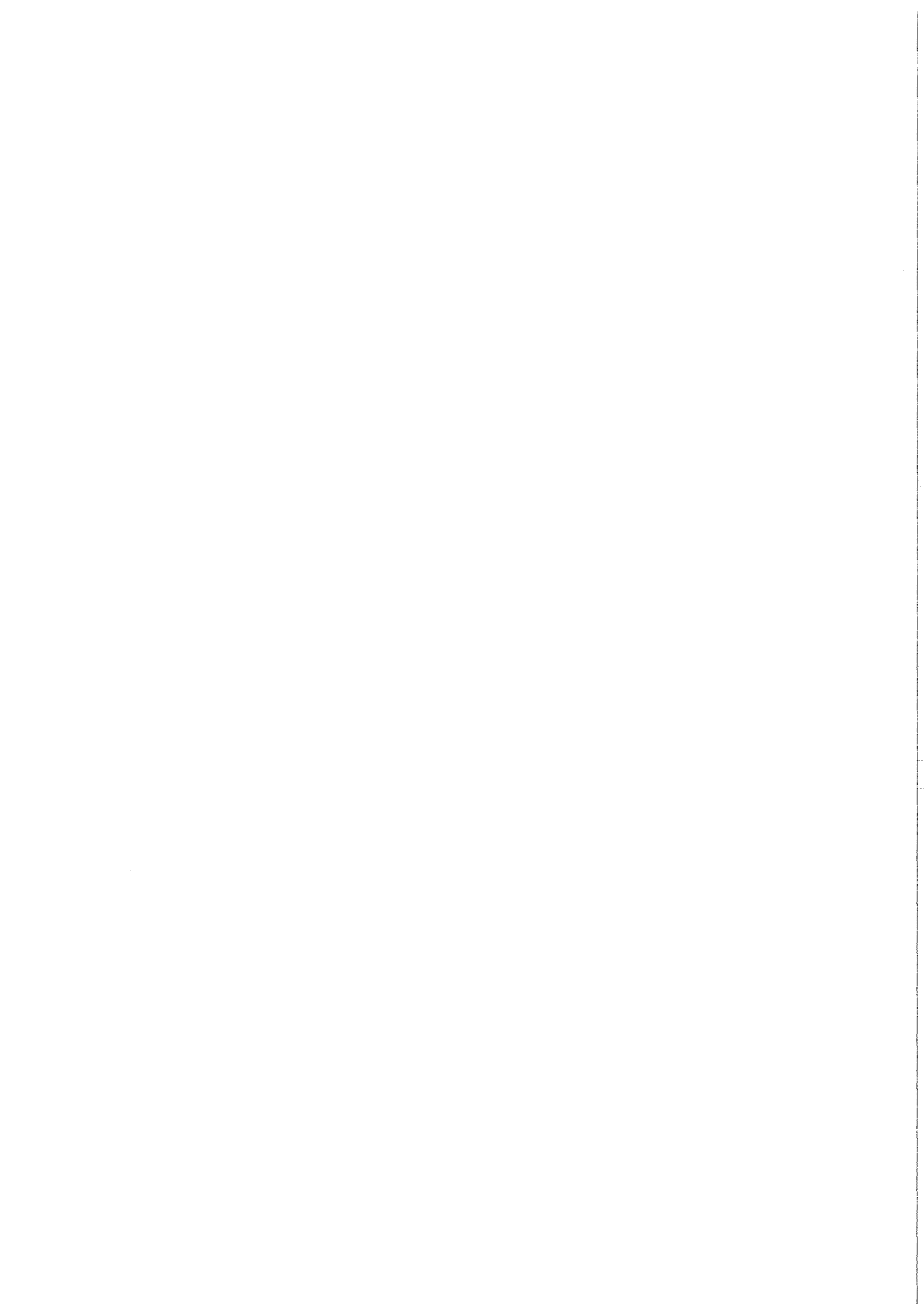


KfK 3585  
September 1983

# **Elektronenenergie- verlustspektroskopie an TiC, TiN, VC und VN**

J. Pflüger  
Institut für Nukleare Festkörperphysik

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Nukleare Festkörperphysik

KfK 3585

Elektronenenergieverlustspektroskopie

an

TiC, TiN, VC und VN \*

J. Pflüger

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

---

\*von der Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Als Manuskript vervielfältigt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

### Elektronenenergieverlustspektroskopie an TiC, TiN, VC und VN

Die Hartstoffe TiC, TiN, VC und VN wurden mit Elektronenenergieverlustspektroskopie systematisch untersucht. Die Probenherstellung erfolgte durch reaktives Sputtern, die chemische Analyse und Probencharakterisierung durch Rutherford-Rückstreuung, Kernreaktionen, Dünnschichtröntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie. Nur phasenreine Proben mit der kubischen B1-Struktur fanden Verwendung.

Durch eine Kramers-Kronig-Analyse der Verlustfunktionen im Energiebereich  $1 < \hbar\omega < 40$  eV konnten die optischen Eigenschaften bestimmt werden. Die Nichtmetall K- und die Metall  $L_{2,3}$ -Kanten wurden untersucht.

Ein Vergleich der aus optischen Daten abgeleiteten Übergangswahrscheinlichkeiten mit aus Gauß-LCAO-Bandstrukturdaten berechneten kombinierten Zustandsdichten ergab gute Übereinstimmung. Abweichungen der Intensitäten konnten durch Matrixelementeffekte erklärt werden.

Mit zunehmender Fehlstellenkonzentration wurden die Strukturen in den Spektren breiter und verwaschener. Die Übergangswahrscheinlichkeit war bis etwa 4 eV erhöht, während Übergänge aus den Nichtmetall 2s und 2p-Zuständen schwächer wurden.

Die Nichtmetall K-Kanten wurden mit dem unbesetzten Teil der totalen Zustandsdichten der Gauß-LCAO-Bandstrukturdaten verglichen. Lebensdauerereffekte wurden durch eine energieabhängige Verbreiterungsfunktion berücksichtigt. Die Übereinstimmung mit den Spektren war sehr gut. Intensitätsunterschiede konnten auch hier durch Matrixelementeffekte erklärt werden.

Die Kohlenstoff K-Spektren von TiC als Funktion des Kohlenstoffgehalts wurde in Zusammenhang mit Clusterrechnungen, Superzellen-Bandstrukturrechnungen und CPA-Tight-Binding Rechnungen an unterstöchiometrischen Hartstoffverbindungen diskutiert.

Die Metall  $L_{2,3}$ -Kanten konnten nicht im Einteilchenbild erklärt werden. Die Spektren waren breiter als Bandstruktur- und Lebensdauerereffekte es zulassen würden. Das  $L_3:L_2$  Intensitätsverhältnis war viel kleiner als zwei. Die  $L_{2,3}$ -Spektren der Karbide zeigen im Gegensatz zu den Nitriden eine Doppelstruktur, deren Ursache nicht verstanden ist. Möglichkeiten für die anormale Verbreiterung und die Intensitätsverhältnisse werden diskutiert.

## ABSTRACT

### Electron-Energy-Loss-Spectroscopy of TiC, TiN, VC and VN

A systematic study of the refractory compounds TiC, TiN, VC and VN by electron-energy-loss spectroscopy (ELS) was performed. Samples prepared by reactive sputtering, were characterized by Rutherford backscattering, nuclear reactions, thin film X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Only samples with the pure cubic-B1 phase were used for the measurements.

The loss functions were measured by ELS. By a Kramers-Kronig-analysis the optical properties in the energy range  $1.0 \leq \hbar\omega \leq 40$  eV were derived. Also the nonmetal K-edges and the metal  $L_{2,3}$ -edges were investigated.

The transition probabilities deduced from the optical data were compared with optical joint densities of states calculated from Gaussian-LCAO-bandstructure data. Good agreement was obtained. Differences between the loss functions and the transition probabilities of the compounds could be explained by matrix element effects.

With increasing vacancy-concentration structures in the spectra were broadened and washed out. The transition probability up to 4 eV was enhanced while transitions originating in nonmetal 2s and 2p states were attenuated.

The nonmetal K-edges were compared with the unoccupied part of the total density of states calculated from the Gaussian-LCAO-bandstructure data. To account for lifetime effects the curves were broadened by an energy-dependent broadening function. Good agreement with the spectra was obtained. Differences to the observed intensities were explained by matrix element effects.

The carbon K-spectra of TiC as a function of carbon content are discussed in conjunction with cluster calculations, supercell-bandstructure calculations and CPA-Tight-Binding calculations on some substoichiometric refractory compounds.

The metal  $L_{2,3}$  edges could not be explained in the independent one-particle picture. The spectra were more broadened than bandstructure- and lifetime effects would allow. Also the  $L_3/L_2$  intensity ratio was much less than two. The  $L_{2,3}$  edges of the carbides showed a double-peak structure that could not be observed in the nitrides. The reason is not understood. The anomalous broadening and the intensity ratios are discussed.

## INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG.....	1
2. EXPERIMENTELLES .....	9
2.1 Probenherstellung und Analyse .....	9
2.1.1 Vorbemerkung .....	9
2.1.2 Probenpräparation .....	9
2.1.3 Probenanalyse und Charakterisierung .....	12
2.2 Apparativer Aufbau des Spektrometers .....	16
2.3 Meß- und Auswerteverfahren .....	24
2.3.1 Meßprinzip .....	24
2.3.2 Verlustwahrscheinlichkeit .....	25
2.3.3 Bestimmung der Verlustfunktion .....	27
2.3.4 Kramers-Kronig-Analyse.....	30
3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN .....	33
3.1 Dielektrische Theorie .....	33
3.1.1 Drude-Lorentz-Modell .....	33
3.1.2 Interband-Beitrag zu $\epsilon(\omega)$ .....	36
3.1.3 Drude-Beitrag zu $\epsilon(\omega)$ .....	38
3.2 Absorptionskanten .....	40
4. ERGEBNISSE .....	42
4.1 Optische Eigenschaften .....	42
4.1.1 Stöchiometrische Verbindungen .....	42
4.1.1.1 Verlustfunktionen $\epsilon_1, \epsilon_2$ .....	42
4.1.1.2 Übergangswahrscheinlichkeiten .....	49
4.1.2 Einfluß von Nichtmetallfehlstellen .....	59
4.2 Nichtmetall K-Kanten .....	63
4.2.1 Stöchiometrische Verbindungen .....	63
4.2.2 Einfluß von Nichtmetallfehlstellen .....	67
4.3 Metall $L_{2,3}$ -Kanten .....	70
5. ZUSAMMENFASSUNG .....	75
LITERATURVERZEICHNIS .....	78

## 1. EINLEITUNG

Karbide und Nitride der Übergangsmetalle gehören zur Verbindungsklasse der Hartstoffe <sup>1,2</sup>. Diese Verbindungen zeigen gemischt kovalent-metallisch-ionische Eigenschaften. Ihre große Härte und Sprödigkeit sowie ihre hohen Schmelzpunkte sind typisch für Verbindungen mit starken kovalenten Bindungen. Sie zeigen aber auch metallische Eigenschaften wie metallischen Glanz, elektrische Leitfähigkeit und Supraleitfähigkeit. Einige Hartstoffverbindungen, z.B. Niobcarbonitride erreichen Sprungtemperaturen bis 17 K. Die meisten Hartstoffe, so auch die in dieser Arbeit vorgestellten, kristallisieren in der kubischen NaCl-Struktur, die für viele Ionenkristalle typisch ist.

Die physikalischen Eigenschaften (Härte, Sprödigkeit, metallische Eigenschaften) haben ihren Ursprung in den Besonderheiten der elektronischen Bindung und der daraus resultierenden elektronischen Eigenschaften. Seit den ersten Bandstrukturrechnungen von Bilz <sup>3</sup>, die schon die wesentlichen Bindungseigenschaften richtig wiedergaben, sind eine Vielzahl von Energiebandberechnungen erschienen. Eine Übersicht über diese Rechnungen wird von Calais <sup>4</sup> gegeben. Von diesen Bandstrukturrechnungen sind die selbstkonsistenten APW-Rechnungen von Neckel et al. <sup>5</sup> an einer Reihe von 3d-Übergangsmetallkarbiden, -nitriden und -oxiden die bisher umfangreichste und zuverlässigste Arbeit. Aus diesen Rechnungen wurden eine Reihe von Tendenzen und Charakteristika der chemischen Bindung in Hartstoffen sichtbar, die im folgenden kurz dargestellt werden sollen.

In Abb. 1 sind drei wichtige Bindungstypen zu sehen. Die Bindung zwischen Metall und Nichtmetall erfolgt auf zwei Arten:

- a. Durch einen  $\sigma$ -Überlapp zwischen Nichtmetall p-Orbitalen und Metall d-Orbitalen mit  $eg$ -Symmetrie (Abb. 1a).
- b. Durch einen  $\pi$ -Überlapp zwischen Nichtmetall p-Orbitalen und Metall d-Zuständen mit  $d-t_2g$ -Symmetrie (Abb. 1b). Die  $\pi$ -Bindung ist schwächer als die  $\sigma$ -Bindung.



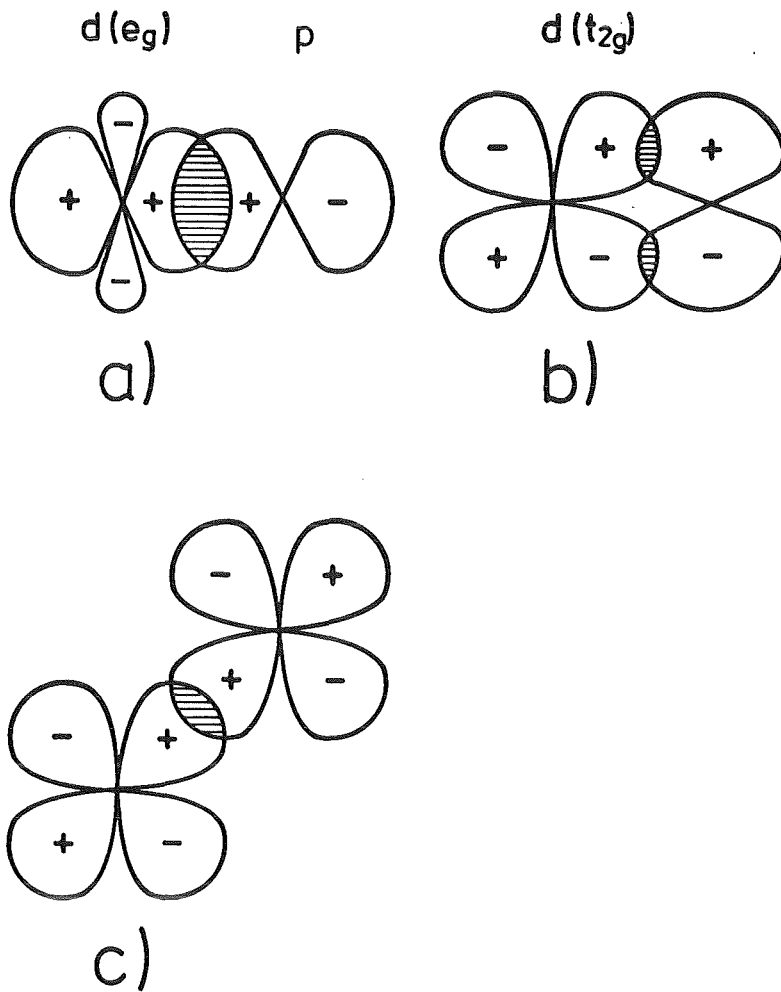


Abb. 1 Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in Hartstoffen  
Metall-Nichtmetall-Bindung:  
 $\sigma$ -Bindung zwischen  $p$  und  $d-e_g$ -Orbitalen (a)  
 $\pi$ -Bindung zwischen  $p$  und  $d-t_{2g}$ -Orbitalen (b)  
Metall-Metall-Bindung:  
 $\sigma$ -Bindung zwischen  $d-t_{2g}$ -Orbitalen zweier benachbarter  
Metallatome (c)

Die Metall-Metall-Bindung wird durch eine  $\sigma$ -Bindung zwischen zwei  $d$ -Orbitalen mit  $t_{2g}$ -Symmetrie gebildet (Abb. 1c).

Aus den partiellen LCAO-Zustandsdichten von Neckel et al.<sup>5</sup> kann auf die einzelnen Bindungsanteile geschlossen werden. Sie sind in Abb. 2 abgebildet. Es wird folgende Systematik sichtbar<sup>6</sup>:

Die Nichtmetall 2s-Zustände bilden ein tiefes rumpffartiges Band, das mit zunehmender Nichtmetall-Kernladungszahl weiter unter die Fermienergie abgesenkt und schmaler wird. Zwischen den 2s-Bändern und der nächsten Gruppe von Bändern ist eine Lücke, die vom Karbid zum Oxid hin zunimmt. Diese Gruppe von Bändern wird vorwiegend von Nichtmetall p-Zuständen gebildet, die jedoch stark mit Metall-d-Zuständen hybridisiert sind. Der Nichtmetall p-Charakter nimmt vom Karbid zum Oxid stark zu, der Metall d-Charakter nimmt dabei stark ab. Diese p-Bänder können in einem Molekülorbital-Bild als bindende Zustände angesehen werden. An die p-Bänder schließen sich die d-Bänder an, die ebenfalls aus hybridisierten Nichtmetall-2p-Metall-3d-Zuständen bestehen, wobei

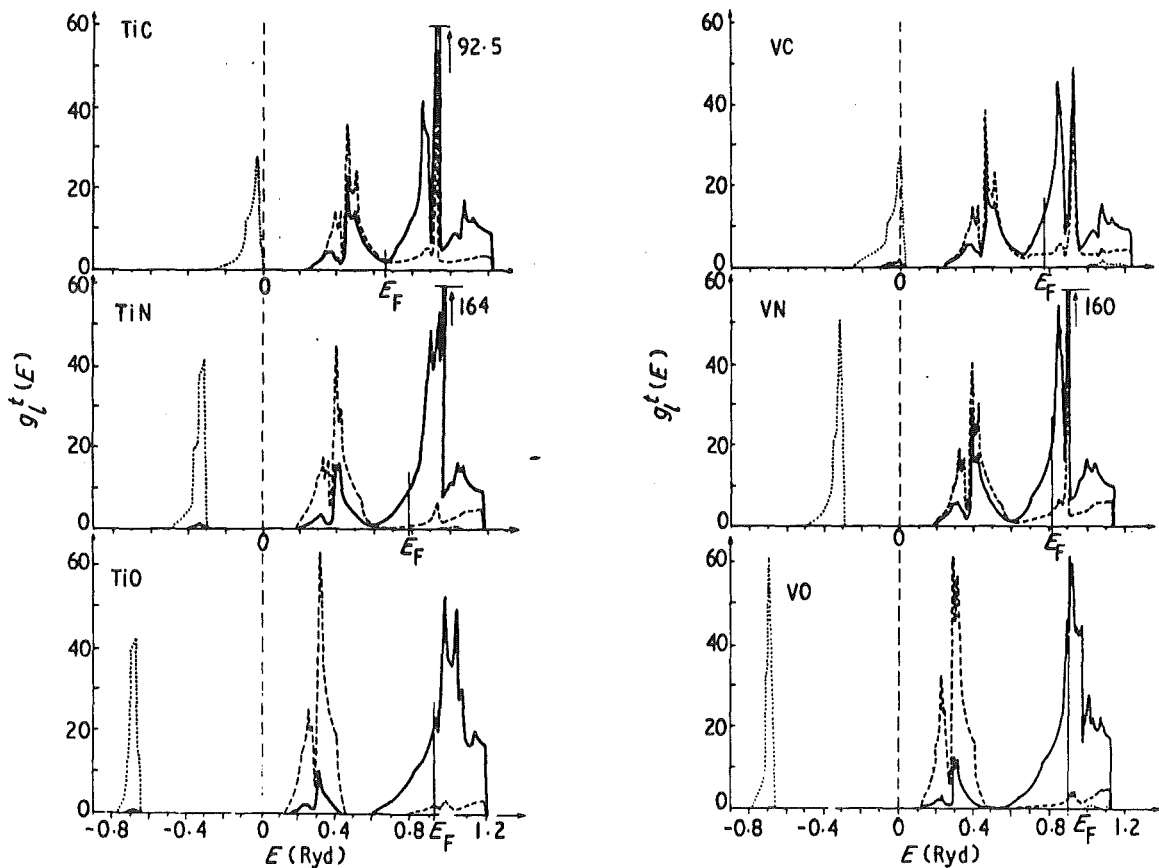


Abb. 2 Partielle Zustandsdichten aus Ref. 5 von TiC, TiN, TiO, VN, VC und VO gepunktet: Nichtmetall 2s-Zustände strichliert: Nichtmetall 2p-Zustände ausgezogen: Metall 3d-Zustände

im unteren Teil der  $d-t_{2g}$  und im oberen Teil der  $d_{eg}$ -Charakter vorherrscht. Der p-Anteil in den d-Bändern nimmt vom Karbid zum Oxid hin ab. Im Molekülorbital-Bild können die d-Bänder als antibindende Zustände angesehen werden. Zwischen den bindenden p-Bändern und den antibindenden d-Bändern liegt ein ausgeprägtes Minimum in der Zustandsdichte, das im Oxid zur Bandlücke wird. Es ist bemerkenswert, daß die Metall-4s-Zustände, die im reinen Metall besetzt sind, in den Verbindungen unbesetzt sind. Das ist auf die Wechselwirkung mit den Nichtmetall 2s-Zuständen zurückzuführen. Die Nichtmetall 2s-Zustände sind im Molekülorbital-Bild die bindenden, während die Metall 4s-Zustände die antibindenden Zustände sind. Entsprechend der Anzahl der Valenzelektronen ist die Lage der Fermienergie. Bei TiC mit acht Valenzelektronen liegt sie genau im Minimum der Zustandsdichte, d.h., es sind keine antibindenden Zustände besetzt. Mit steigender Valenzelektronenkonzentration werden die antibindenden d-Bänder besetzt. Die Zustandsdichte an der Fermienergie nimmt dabei zu.

Auch über die Richtung und Größe des Ladungstransfers konnten von Neckel et al.<sup>5</sup> Aussagen gemacht werden, die in Übereinstimmung mit Röntgenemissionsmessungen von Ramquist et al.<sup>17,18</sup> waren. Auch Verschiebungen der Bindungsenergien in XPS-Rumpfniveauspektren<sup>23,24</sup> waren mit dem Ladungstransfer konsistent. In den Rechnungen von Neckel et al.<sup>5</sup> wurde gezeigt, daß die Ionizität der Nichtmetallatome in den Karbiden am größten ist und über die Nitride zu den Oxiden hin abnimmt. Aus der Elektronegativität der Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff würde man das Gegenteil erwarten. Dieses Verhalten wird durch den starken d-Charakter der Zustände in der Nähe der Fermienergie erklärt. Diese Zustände sind stark am Metallatom lokalisiert. Erhöht man die Valenzelektronenzahl, so werden überwiegend diese d-Zustände ausgefüllt. Als Folge häuft sich am Metallatom die Ladung stärker an als am Nichtmetall.

Eine interessante Eigenschaft aller Hartstoffe ist ihre starke Neigung zum Ausbilden von Nichtmetallfehlstellen. Viele Hartstoffe, z.B. VC, existieren nur für ein Nichtmetall-zu-Metallverhältnis  $< 1$ . Manche Verbindungen können in ihrer reinen kubischen fcc-Phase bis nahezu 50 % Fehlstellen ausbilden. So

existiert TiC in der reinen kubischen fcc-Phase von  $\text{TiC}_{0.53}$  bis  $\text{TiC}_{1.0}$ <sup>2</sup>.

Der Einfluß von Nichtmetallfehlstellen auf die elektronischen Eigenschaften war in den vergangenen Jahren Gegenstand wachsenden Interesses. Auf der theoretischen Seite wurden zwei unterschiedliche Wege eingeschlagen. Klein et al.<sup>10</sup> und Klima<sup>11,12</sup> benutzten die Coherent Potential Approximation, um mit Hilfe einer "Tight-binding"-Rechnung totale und partielle Zustandsdichten zu berechnen. Ries und Winter<sup>13</sup> und Schwarz und Rösch<sup>14</sup> berechneten Zustandsdichten mit Hilfe von Clusterrechnungen. Die Ergebnisse von CPA und Clusterrechnungen unterscheiden sich. Bei Ries und Winter<sup>13</sup> wie bei Schwarz und Rösch<sup>14</sup> zeigten sich neue Zustände etwa 2 eV unterhalb der Fermienergie, die als Folge der Leerstellen entstanden. Diese Defektzustände konnten in XPS-spektren von Höchst et al.<sup>15,16</sup> direkt nachgewiesen werden. Die Fermienergie blieb in den Clusterrechnungen konstant. Die CPA-Rechnungen sagten eine Verschiebung der Fermienergie um 1.4 eV in  $\text{TiC}_{0,6}$  nach oben voraus<sup>11</sup>. Dies war ein Artefakt der empirischen Tight-binding-CPA-Näherung und wurde durch den Ladungstransfer erklärt: Kohlenstoff trägt in TiC vier Valenzelektronen bei. Infolge des Ladungstransfers sind aber 4.5 bis 5 Kohlenstoffzustände besetzt. Entfernt man nun ein Kohlenstoffatom aus TiC, so werden mehr besetzte Zustände als Elektronen entfernt. Die Fermienergie muß sich nach oben verschieben. Defektzustände wie in den Clusterrechnungen wurden nicht gefunden. Sie hätten einer Verschiebung des Fermienergielevels entgegengewirkt.

Die Vorstellungen zur elektronischen Struktur der Hartstoffe wurde in einer Reihe von experimentellen Arbeiten bestätigt und ergänzt. Röntgenemissionsspektren von Ramquist et al.<sup>17,18</sup>, Fischer<sup>19,20</sup>, Holliday<sup>21</sup> und Gubanov et al.<sup>22</sup> wurden von Neckel et al.<sup>7</sup> und Schwarz und Neckel<sup>8</sup> mit theoretischen Spektren verglichen, die aus ihren APW-Rechnungen gewonnen wurden. Die Übereinstimmung war gut. Vergleiche von XPS und UPS-Valenz-

bandspektren mit totalen Zustandsdichten wurden von Johansson et al.<sup>24</sup>, Hagström et al.<sup>26</sup> und Weaver und Schmidt<sup>27</sup> gemacht. Mit winkelaufgelöster Photoemission wurde von Johansson et al.<sup>25</sup> die Dispersion der Bänder in TiN ausgemessen. Auch diese Arbeiten bestätigten die theoretischen Vorstellungen zur elektronischen Struktur.

Die Struktur der unbesetzten Zustände ist noch wenig untersucht. Hier gibt es nur eine Arbeit von Riehle et al.<sup>32</sup> mit Bremsstrahlungsisochromatenspektroskopie (BIS). Außerdem gibt es noch einige aus Emissionsspektren abgeleitete Selbstabsorptionsspektren<sup>17-20</sup>.

Auch mit optischen Methoden wurden eine Reihe von Hartstoffverbindungen untersucht. Wegen ihrer Eigenschaften im sichtbaren Bereich und den daraus resultierenden technischen Anwendungsmöglichkeiten als selektive Absorbermaterialien galt das Hauptinteresse den Nitriden und Karbonitriden der 4. Reihe. So wurden TiN und ZrN<sup>33</sup>, TiN<sub>x</sub><sup>34</sup>, TiCN<sup>35,36</sup> und Hf C<sub>x</sub> N<sub>1-x</sub><sup>38</sup> untersucht. Daneben gibt es optische Messungen nur noch an TiC<sub>x</sub><sup>9,37</sup>. Mit Ausnahme der Messungen von Lynch et al.<sup>9</sup>, die mit Synchrotronstrahlung ( $0.1 \leq \hbar\omega \leq 30$  eV) durchgeführt wurden, ist der Energiebereich aller Messungen beschränkt ( $\hbar\omega < 12$  eV). In der Literatur gibt es außerdem noch Arbeiten mit ELS in Reflexion<sup>28,29</sup> und Transmission<sup>30,31</sup>, die sich mit elektronischen Eigenschaften der Hartstoffe beschäftigen.

Experimentell blieben bislang eine Reihe von Problemen unbearbeitet. So fehlen für eine Reihe von Hartstoffen optische Messungen völlig (z.B. VC, VN) oder liegen wie bei TiN nur in einem beschränkten Energieintervall vor. Optische Messungen bis zu Energien, die größer als die Plasmaenergie sind, werden aber gebraucht, um genaue optische Konstanten bestimmen zu können. Die Struktur der unbesetzten Zustände bei den stöchiometrischen Verbindungen ist bislang nur wenig untersucht. Hier fehlen vor allem Messungen mit guter Auflösung.

An unterstöchiometrischen Hartstoffen wurden bisher nur optische Messungen an TiC<sub>x</sub><sup>9,37</sup> und TiN<sub>x</sub><sup>34</sup> sowie XPS-Messungen an NbC<sub>x</sub><sup>15</sup> und TiN<sub>x</sub><sup>16</sup> durchgeführt. Der Einfluß von Nichtmetallfehlstellen auf die unbesetzten Zustände ist noch nicht untersucht worden.

Messungen der optischen Konstanten wie auch der unbesetzten Zustände können gut mit inelastischer Elektronenstreuung, d.h. der Elektronenenergieverlustspektroskopie (ELS) durchgeführt werden. ELS ist ein sehr wirkungsvolles Hilfsmittel zur Erforschung der elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers. Die Meßgröße ist die dielektrische Funktion  $\text{Im}(-1/\epsilon_L(q, \omega))$ .  $\epsilon_L(q, \omega)$  ist die longitudinale impuls- und energieabhängige dielektrische Funktion. Für  $q \rightarrow 0$  wird sie gleich der transversalen dielektrischen Funktion  $\epsilon_T(\omega)$ , wie sie aus optischen Experimenten (z.B. Reflektivitäts- oder Absorptionsmessungen) gewonnen werden kann. In diesem Grenzfall sind die Ergebnisse von ELS und optischen Messungen äquivalent. ELS hat jedoch gegenüber optischen Methoden einige Vorteile. Bei endlichen Impulsüberträgen erhält man Informationen über die Dispersion von elektronischen Eigenschaften. So lassen sich z.B. anders als mit optischen Messungen nicht nur senkrechte, sondern auch schräge Interbandübergänge, die mit einem Impulsübertrag  $q$  verknüpft sind, anregen. ELS-Messungen lassen sich auch leicht in Energiebereiche ausdehnen, in dem optische Methoden auf eine Reihe von Schwierigkeiten stoßen. Durchstimmbare monochromatische Lichtquellen mit Quantenenergien  $\hbar\omega > 15-20$  eV sind nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung möglich. Die Reflektivität wird für Energien, die größer als die Plasmaenergie sind, rasch sehr klein, so daß Reflexionsmessungen sehr schwierig werden. Für Absorptionsmessungen, die im Prinzip auch möglich sind, wären bei Metallen sehr dünne Proben erforderlich. Um Meßfehler zu vermeiden, müssen diese Proben vollkommen lochfrei hergestellt werden, was große präparative Schwierigkeiten bereitet. Röntgenabsorptionsmessungen mit weicher Röntgenstrahlung ( $100 \text{ eV} \leq \hbar\omega \leq 1000 \text{ eV}$ ) sind wegen der heute verfügbaren Monochromatoren nur mit schlechter Auflösung möglich ( $\Delta E \approx$  einige eV). ELS-Messungen bieten eine Reihe von Vorteilen: Energieverlustmessungen lassen sich im optischen Bereich leicht bis 50 eV ausdehnen. Begrenzt wird die obere Grenze nur durch unvermeidbare Doppelstreuprozesse, die die Genauigkeit der Verlustfunktion bei größeren Energieverlusten beeinträchtigen. Die Proben müssen nicht lochfrei präpariert sein, wie Absorberfolien, da ein Loch nichts zu einem Energieverlust beiträgt. Bei Energieverlusten bis etwa einige KeV bietet ELS gegenüber Röntgenabsorption eine wesentlich bessere Auflösung ( $\Delta E = 0.2 - 0.6$  eV). Für größere Energieverluste wird

jedoch der Wirkungsquerschnitt für Messungen zu klein, so daß Absorptionsmessungen die einzige brauchbare Methode sind, um etwa die K-Kanten von Elementen mit  $Z > 10-12$  zu messen.

Die Möglichkeiten für ELS-Messungen an Hartstoffen wurden bereits skizziert. Ziel dieser Arbeit war daher eine systematische Untersuchung einer Reihe von 3d-Hartstoffverbindungen mit Elektronenenergieverlustspektroskopie. Besonderer Wert wurde dabei auf den Einfluß von Nichtmetalleerstellen gelegt.

## 2. EXPERIMENTELLES

### 2.1 PROBENHERSTELLUNG UND ANALYSE

#### 2.1.1 Vorbemerkung

Bei Energieverlustmessungen durchdringt ein schnelles Elektron eine dünne Probe, erleidet dabei einen Energieverlust und wird in Vorwärtsrichtung um einen kleinen Winkel gestreut (siehe auch Abschnitt 2.2). Der Wirkungsquerschnitt für diesen Prozess ist sehr groß. Die mittlere freie Weglänge des schnellen Elektrons in der Probe ist dementsprechend klein. Der Durchmesser des Elektronenstrahls hängt von der gewünschten Impulsverteilung ab und war  $\geq 1$  mm. Aus diesen Tatsachen ergeben sich drei Anforderungen an Proben für ELS-Messungen.

1. Die Proben müssen freitragend präpariert sein.
2. Die Schichtdicke sollte möglichst unter  $1000 \text{ \AA}$  liegen. Bei Messungen an dickeren Proben sind große Beiträge von Mehrfachstreuereprozessen zu erwarten.
3. Der Probendurchmesser sollte größer als der Strahldurchmesser sein, um eine optimale Zählrate zu erhalten. Optimale Proben für ELS-Messungen sollten einen Durchmesser von einigen mm haben.

#### 2.1.2 Probenpräparation

Als beste Methode zur Herstellung von Hartstoffproben erwies sich das reaktive Sputtern auf ein geeignetes Substratmaterial, das im Anschluß an die Herstellung selektiv aufgelöst werden konnte.

Beim gewöhnlichen nichtreaktiven Sputtern befindet sich Target (Kathode) und Substrat (Anode) in einem evakuierten UHV-Rezipienten. Läßt man ein schweres Edelgas (z.B. Argon) ein und legt eine Spannung von ca. 2 KV an, so beginnt eine Plasmaentladung zu brennen. Ionisierte Argonatome werden zur Kathode, die Elektronen zum Substrat hin beschleunigt. Auf ihrem Weg ionisieren

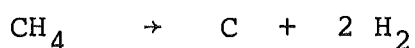


sowohl Argonionen wie auch die Elektronen weitere Atome, so daß die Plasmaentladung sich selbst unterhält. Die auf die Kathode auftreffenden Argonionen lösen dort wegen ihrer hohen kinetischen Energie neutrale Targetatome aus, die sich auf dem Substrat niederschlagen. Die Anzahl der pro auftreffendes Argonion abgestäubten Targetatome nennt man Sputterkoeffizient. Er ist bei gegebener Ionenenergie und Ionensorte eine charakteristische Größe des Targetmaterials.

Beim reaktiven Sputterprozess wird dem Sputtergas ein reaktives Gas z.B.  $\text{CH}_4$  oder  $\text{N}_2$  beigemischt. Die abgeschiedenen Metallatome reagieren mit dem Gas und bilden Verbindungen. Um diese Reaktion zu erleichtern und um das Wachstum der reaktiv gesputterten Schicht zu verbessern, wird das Substrat geheizt. Bei der Nitridherstellung läuft dabei folgende Reaktion ab:



Die Substrattemperatur lag bei  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ , die Bildungsenthalpie der hergestellten Nitride bei  $800^\circ\text{C}$  lag zwischen  $-100$  Kcal/Mol und  $-140$  Kcal/Mol. Bei der Karbidherstellung läuft der Prozess in zwei Stufen ab. Die Bildungsenthalpie der Reaktion

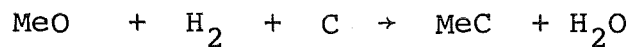


wird ab  $600^\circ\text{C}$  negativ.  $\text{CH}_4$  zersetzt sich. Um diese Reaktion zu begünstigen, wurde die Substrattemperatur bei der Karbidherstellung höher als bei der Nitridherstellung gewählt. Sie lag zwischen  $900$  und  $1200^\circ\text{C}$ . Danach läuft analog zu den Nitriden die Reaktion



ab. Die Bildungsenthalpie für die Reaktion liegt bei  $900^\circ\text{C}$  um  $-40$  Kcal/Mol. Die Anwesenheit des Wasserstoffs, der von der Zersetzung des Methans herrührt, hat keinen Einfluß auf die Reaktion, da die Hydride der hier untersuchten Übergangsmetalle alle ab etwa  $300^\circ\text{C}$  instabil werden und zerfallen. Der Wasserstoff wirkt

sogar einer möglichen Sauerstoffkontamination nach der Gleichung



entgegen.<sup>42</sup>

Alle Proben für diese Arbeit wurden in einem Perkin-Elmer-Randex-3140-HF-Sputtersystem präpariert. Im Unterschied zur vorangegangenen Beschreibung arbeitete diese Anlage mit Hochfrequenz.

Das Vakuum vor Präparationsbeginn war typisch im Bereich  $2 - 5 \times 10^{-8}$  Torr. Vor Präparationsbeginn wurde der Substrathalter durch mehrfaches Ausheizen auf  $1200-1500^\circ\text{C}$  entgast. Das Vakuum bei ca.  $800^\circ\text{C}$  heißen Probenhalter war danach besser als  $10^{-7}$  Torr. Das Target wurde durch Vorsputtern von ca. 60 Min gereinigt. Das Substrat war dabei von einer Blende verdeckt.

Als Substrat wurde Molybdänfolie der Abmessungen  $100 \times 25 \times 0,015$  mm benutzt. Sie wurde auf ein ebenfalls 25 mm breites Tantal-Band geklammert, das über eine wassergekühlte Hochstromdurchführung von einem Hochstromtransformator direkt geheizt wurde. Der Heizstrom lag bei 100-150 A je nach Substrattemperatur. Die Temperatur des Substrats wurde durch ein Fenster mit einem Pyrometer gemessen.

Das Target hatte einen Durchmesser von 155 mm. Das Substrat war im Abstand von ca. 4 cm angebracht. Durch diese Anordnung war gewährleistet, daß sich auf dem 10 cm langen Substrat eine homogene Schicht mit gleichbleibenden Eigenschaften abschied.

Der Argon-Partialdruck und die eingestrahlte HF-Leistung wurden konstant gehalten. Das Nichtmetall/Metall-Verhältnis wurde durch den Stickstoff bzw. Methanpartialdruck variiert. Erste Herstellungsparameter wurden für die Präparation von VN aus Ref. 44 für VC aus Ref. 46 entnommen. Von diesen Werten ausgehend wurden sie optimiert. Für die Herstellung von TiC und TiN wurden die besten Herstellungsbedingungen durch Vorversuche ermittelt.

Wegen des kleineren Partialdrucks wurde das reaktive Gas immer zuerst in den vollkommen evakuierten Rezipienten eingelassen. Typische Partialdrucke waren  $p_{\text{CH}_4} \approx 1.0 \times 10^{-3}$  Torr bei der Karbidherstellung und  $p_{\text{N}_2} = 7.0 \times 10^{-4} - 2.0 \times 10^{-2}$  Torr bei der Nitridherstellung. Partialdrücke  $< 2.0 \times 10^{-3}$  Torr wurden mit einem Ionisationsmanometer gemessen. Höhere Partialdrücke sowie der Argonpartialdruck wurden mit einem Penning-Gerät bestimmt. Die Schichtdicke wurde über die Sputterzeit kontrolliert. Die Herstellungsparameter der für diese Arbeit verwendeten Proben sind in Tabelle 1 eingetragen.

Zum Ablösen der aufgesputterten Schichten wurde die Substratfolie in kleine Stücke zerschnitten und in wässrige  $\text{FeCl}_3$ -Lösung eingelegt. Wie auch spätere Analysen ergaben, löst  $\text{FeCl}_3$  nur das Molybdänsubstrat<sup>39</sup>, greift aber die aufgesputterte Hartstoffschicht in keiner Weise an. Die Kombination Molybdän/ $\text{FeCl}_3$  erwies sich für die Herstellung von freitragenden Hartstoffolien als ideal. Nach etwa 20 Std. wurden die abgelösten Folien aus dem  $\text{FeCl}_3$  genommen und mehrfach mit destilliertem Wasser gereinigt. Von jeder Probe wurde mindestens ein größeres Stück (Fläche ca.  $1 \text{ cm}^2$ ) auf ein einkristallines Saphirsubstrat aufgezogen. Nitrid-Proben wurden zusätzlich auf hochreine Kohlenstoffsubstrate aufgebracht. Proben auf Kohlenstoff und Saphir dienten zur Charakterisierung mittels Rutherford Rückstreuung, Kernreaktionen und Röntgenbeugung. Für die Energieverlust-Messungen wurden kleinere Probenstückchen auf handelsübliche TEM-Netzchen präpariert. In der beschriebenen Weise ließen sich Proben mit einer Fläche bis zu einigen  $\text{cm}^2$  bei einer Dicke von 500-1000 Å herstellen.

### 2.1.3 Probenanalyse und Charakterisierung

Die Schichtdicken wurden mit Rutherford-Rückstreuung von 2.0 MeV  $\alpha$ -Teilchen an den Saphir-unterstützten Proben durchgeführt. An den Nitriden wurde das Stickstoff zu Metall-Verhältnis mit der gleichen Methode an den Kohlenstoff-unterstützten Proben bestimmt.<sup>40</sup> Sauerstoff konnte in vielen Nitriden nachgewiesen werden. Jedoch war der Gehalt zu klein für eine

Tabelle 1 Herstellungsparameter und Analyseergebnisse aller zu dieser Arbeit verwendeten Proben

Probe	Sputterzeit (min)	N <sub>2</sub> bzw. CH <sub>4</sub> -Druck (Torr)	T <sub>sub</sub> (°C)	Dicke (Å)	Nichtmetall/ Metall-Ver- hältnis	a <sub>o</sub> (-Å)	T <sub>c</sub> (K)	at.%O <sub>2</sub> geschätzt
TiC39	4	8.2 x 10 <sup>-4</sup>	1000	1100	0.6 ± 10 %	4.320±0.001	-	-
TiC50	5	8.6 x 10 <sup>-4</sup>	900	1100	0.7 ± 10 %	4.323±0.002	-	-
TiC30	4	8.5 x 10 <sup>-4</sup>	1100	960	0.8 ± 10 %	4.322±0.002	-	-
TiC33	6	8.7 x 10 <sup>-4</sup>	1100	1500	0.9 ± 10 %	4.326±0.001	-	-
TiC31	4	1.0 x 10 <sup>-3</sup>	1200	770	1.0 ± 10 %	4.334±0.003	-	-
VC103	5	1.2-1.6 x 10 <sup>-3</sup>	1090	600	0.88*	4.16 ±0.01	-	-
VC104	5	1.2 x 10 <sup>-3</sup>	1100	600	0.78*	4.14 ±0.01	-	-
VC110	5	1.5 x 10 <sup>-3</sup>	1080	780	0.86*	4.164	-	-
TiN45	4	2.0 x 10 <sup>-2</sup>	950	460	1.04± 5 %	4.25	<4.2	8
TiN47	8	2.0 x 10 <sup>-2</sup>	900	840	1.0 ± 5 %	4.245	<4.2	<2
TiN88	8	6.0 x 10 <sup>-4</sup>	950	1200	0.90± 5 %	4.238±0.003	<1.2	<1
TiN89	7	1.0 x 10 <sup>-3</sup>	950	1150	1.0 ± 5 %	4.243±0.003	5.6	<1
TiN92	7	7.0 x 10 <sup>-4</sup>	950	1300	0.93± 5 %	4.245±0.002	3.12	<1
VN8	8	2.0 x 10 <sup>-2</sup>	900	450	1.04± 5 %	-	8.0	8
VN9	7	2.0 x 10 <sup>-2</sup>	1000	450	1.0 ± 5 %	4.13 ±0.01	7.85	<5
VN12	12	2.0 x 10 <sup>-2</sup>	800	830	-	-	8.35	-
VN19	13	8.1 x 10 <sup>-4</sup>	800	850	0.8 ± 5 %	4.10 ±0.01	5.7	<2

\* aus Gitterparameter bestimmt

Die Hf-Leistung betrug bei den VN-Proben 300 W, bei allen anderen 600 W.

quantitative Analyse. Die Grenze für einen quantitativen Sauerstoffnachweis lag bei ca. 2-3 at.%. In den Rückstreuenspektren konnte Fe und Cl nicht nachgewiesen werden. In einigen stark unterstöchiometrischen Karbiden konnten Spuren von Molybdän (< 0.1 at.%) nachgewiesen werden. Die Nachweisgenauigkeit für schwere Elemente ist wegen des höheren Wirkungsquerschnitts sehr hoch.

Das Kohlenstoff zu Titan-Verhältnis wurde mit einer Kernreaktionsmethode bestimmt.<sup>41</sup> Treffen 1.27 MeV Deuteronen auf eine TiC-Schicht, so wird ein Teil der Teilchen elastisch an den Ti-Atomen gestreut. Für sie gilt der Rutherford-Wirkungsquerschnitt. Er betrug bei der verwendeten Streugeometrie ( $\theta = 165^\circ$ ) im Laborsystem:

$$\sigma_{Ti} = 401.1 \text{ mbarn/sterad}$$

Der andere Teil trifft auf Kohlenstoffatome. Dabei findet folgende Kernreaktion statt:



Das auslaufende 3.14 MeV Proton wird nachgewiesen. Der Wirkungsquerschnitt für diese Reaktion beträgt bei  $\theta = 165^\circ$ <sup>41</sup>:

$$\sigma_C = 90 \text{ mbarn/sterad}$$

sowohl die an Ti-Atomen elastisch rückgestreuten Deuteronen wie auch die 3.14 MeV Protonen der Kernreaktion wurden in einem Spektrum simultan nachgewiesen. Die Bremsrate (Stopping-power) von 1.27 MeV Deuteronen in TiC beträgt nur etwa 20 eV/Å. Die größte Dicke einer TiC-Schicht war 1500 Å. Die Deuteronen verloren dabei etwa 30 KeV. Der Wirkungsquerschnitt für die benutzte Kernreaktion war nach Ref. 41 bei diesem Energieverlust bis auf ca. 10% konstant. Nach der Oberflächennäherung, die die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts vernachlässigt, gilt dann für das Kohlenstoff zu Titan Atomzahlenverhältnis:

$$\frac{C}{Ti} = \frac{\sigma_{Ti}}{\sigma_C} \cdot \frac{F_C}{F_{Ti}}$$

$F_C, F_{Ti}$  : Fläche unter dem Kohlenstoff bzw. Titansignal

$\sigma_C, \sigma_{Ti}$  : die weiter oben angegebenen Wirkungsquerschnitte.

Neben der Oberflächennäherung spielen noch zwei andere Fehlerquellen eine Rolle: Das Titansignal lag auf einem großen inelastischen Untergrund, der von einer Kernreaktion der Deuteronen mit dem Sauerstoff des Saphirsubstrats herrührte. Der Wirkungsquerschnitt für die Kernreaktion ist absolut bestenfalls auf 5% genau bekannt. Obwohl die Nachweisempfindlichkeit für Kohlenstoff mit dieser Methode sehr groß war, war die Genauigkeit der quantitativen Analyse daher nicht besser als  $\pm 10-15\%$ .

Die Gitterparameter wurden an Saphir-unterstützten Schichten an einer Seeman-Bohlin Filmkamera, an einigen Schichten auch an einem Seeman-Bohlin Diffraktometer gemessen.<sup>43</sup> Mit dieser Dünnschichtröntgenanordnung konnten auch an 400 Å dicken Probe noch zuverlässig Gitterparameter gemessen werden. Die Röntgenergebnisse gaben Aufschluß über mögliche Fremdphasenanteile. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden nur einphasige Proben mit der kubisch-flächenzentrierten NaCl-Struktur verwendet.

Die Gitterparameter der TiC-Proben stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit Werten überein, die Storms<sup>2</sup> für verschiedene C/Ti-Verhältnisse angibt. Der Kohlenstoffgehalt der VC-Proben wurde nur aus den Gitterparametern und der Kurve von Storms<sup>2</sup> bestimmt.

Für VC konnte aber zusätzlich mit ELS eine relative Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes vorgenommen werden. Dazu wurde die  $C_K$ -Kante und die  $V-L_{2,3}$ -Kante in einem Spektrum gemessen. Vor jeder Kante wurde ein energieabhängiger Untergrund angepaßt über das Spektrum extrapoliert und abgezogen. Die untergrund-korrigierten Flächen der Absorptionskanten sind proportional dem Kohlenstoff- bzw. dem Vanadiumgehalt.<sup>47</sup> Für diese Messungen sind sehr dünne

Proben erforderlich die nur von VC zur Verfügung standen (Dicke: 500-700 Å). Eine absolute Bestimmung des C/V-Verhältnisses war nicht möglich, da die Wirkungsquerschnitte für die Energieverluste an  $C_K$  und  $V-L_{2,3}$ -Kanten nicht bekannt waren. TiN und VN sind Supraleiter. Daher wurde an den Nitridproben vor dem Ablösen in  $FeCl_3$  mit einer induktiven Methode<sup>45</sup> die Sprungtemperatur zur Supraleitung  $T_c$  gemessen. Sie gibt einen guten Hinweis auf die Probenqualität, da Sauerstoffkontamination und Nichtmetallfehlerstellen  $T_c$  stark absenken.

Eine Reihe von abgelösten Proben wurde auch mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Hier zeigte sich, daß die Hartstoffschichten auf dem Molybdänsubstrat bevorzugt in 100-Richtung aufwuchsen. Bei höheren Substrattemperaturen war diese 100-Textur stärker ausgeprägt als bei niedrigeren Temperaturen. Die Textur war auch in den Röntgenfilmaufnahmen zu sehen. Statt gleichmäßiger Debye-Scherrer-Ringe waren bei den entsprechenden Beugungswinkeln Punkte, Punktehaufen oder fleckige Ringe zu sehen.

In Tabelle 1 sind die Herstellungsparameter und Analyseergebnisse aller Proben, die zu den Messungen dieser Arbeit benutzt wurden, aufgelistet. Insgesamt wurden 111 Proben hergestellt, von denen die meisten jedoch den Anforderungen nicht genügten.

## 2.2 Apparativer Aufbau des Spektrometers

Die ELS-Messungen zu dieser Arbeit wurden am Institut für Festkörperforschung (IFF) der KFA-Jülich am neuerbauten 250 KeV Transmissionselektronenenergieverlustspektrometer durchgeführt. Dieses Spektrometer wurde in einer Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Angewandte Kernphysik (KfK-Karlsruhe) und dem IFF (KFA-Jülich) entwickelt und gebaut. Eine schematische Funktions-skizze des Gerätes ist in Abb. 3, der konstruktive Aufbau in Abb. 4 zu sehen.

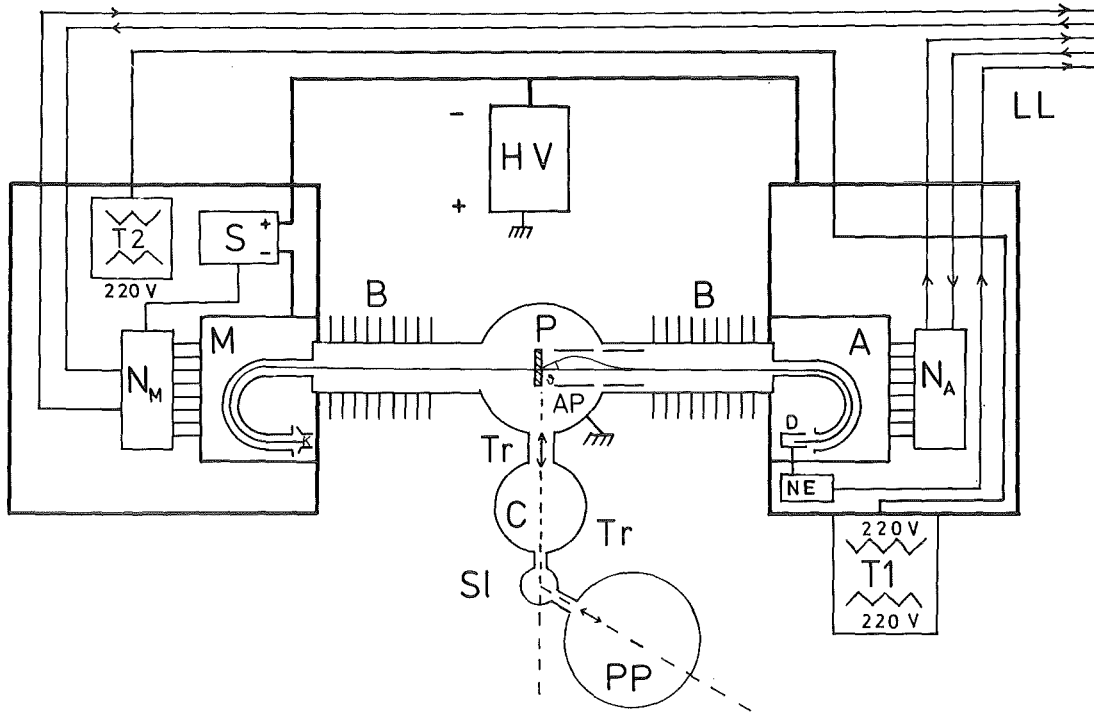


Abb. 3 Funktionsskizze des Spektrometers

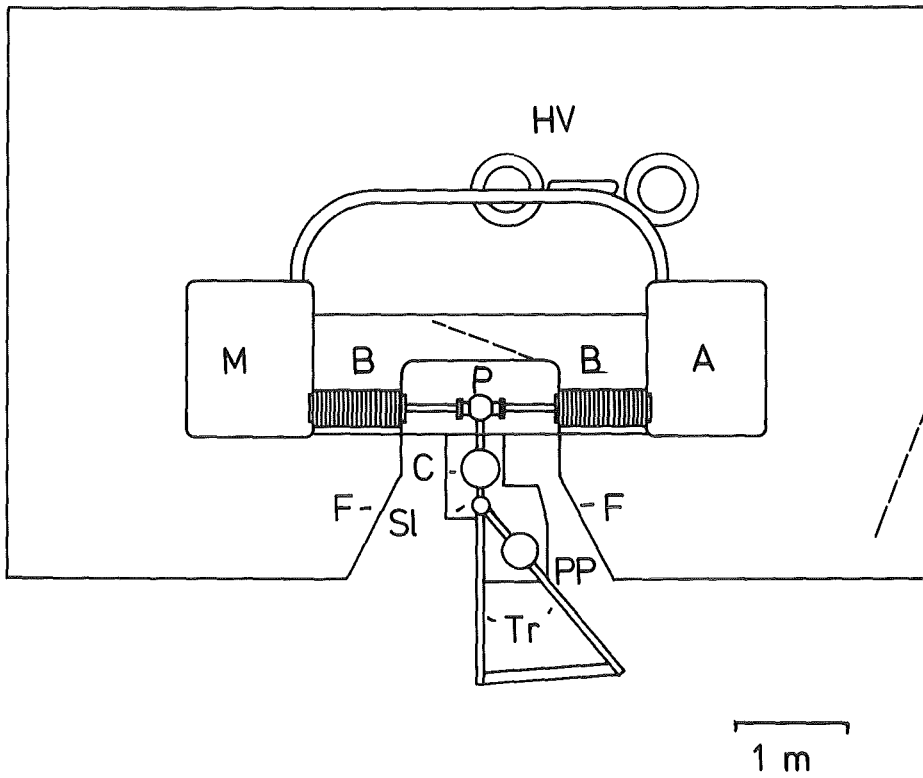


Abb. 4 Aufbauplan des Spektrometers



ERKLÄRUNG DER SYMBOLE

- A: *Analysator*
- AP: *Ablenkplatten. Elektronen, die um einen Winkel  $\theta$  gestreut wurden, werden durch geeignete elektrische Felder in den beiden Plattenpaaren auf die optische Achse zurückgelenkt.*
- B: *Beschleuniger*
- C: *Charakterisierung: Augerspektrograph, Ionenrückstreuung, Sputterkanone*
- D: *Elektronendetektor: Sekundärelektronenvervielfacher (SEV)*
- F: *Faradaykäfig. Er umgibt alle hochspannungsführenden Teile*
- HV: *Hochspannungsversorgung 0-300 kV*
- K: *Kathode*
- LL: *Lichtleiter zum Experimentrechner. Über sie erfolgt der Datentransfer zu und von den Spannungsversorgungen im Monochromator und Analysator, sowie die Übertragung des Meßsignals*
- M: *Monochromator*
- $N_A, N_M$ : *Spannungsversorgungen für die elektrostatischen Linsen und die Ablensysteme in Monochromator und Analysator. Die Spannungen können über Lichtleiter eingestellt und ausgelassen werden.*
- NE: *Nachweiselektronik für den SEV*
- P: *Probenmeßkammer*
- PP: *Probenpräparation, Aufdampfkammer*
- S: *Sweepspannung*
- Sl: *Schleuse*
- T1: *300 kV Trenntransformator für die Stromversorgung aller auf Hochspannung liegenden Pumpen und Elektronik*
- T2: *10 kV Trenntransformator für die galvanische Trennung der Stromverbraucher im Monochromator.*
- TR: *Transfermanipulatoren. Mit ihnen können Proben im UHV zwischen Präparationskammer, Analysekanne, Schleuse und Meßkammer beliebig transferiert werden.*

Elektronen werden in der Kathode K erzeugt und in einen Kugelkondensator (M) monochromatisiert. Von dort gelangen sie über eine Reihe elektrostatischer Linsen und Ablenkplatten in den Beschleuniger B, wo sie auf ihre Endenergie beschleunigt werden. In der Probenmeßkammer P treffen sie auf die Probe und werden inelastisch gestreut, d.h. sie erleiden Energieverluste und werden um kleine Winkel  $\Theta$  abgelenkt. Durch zwei Plattenpaare werden gestreute Elektronen auf die optische Achse zurückgelenkt. Im zweiten Beschleuniger werden die Elektronen mit der gleichen Hochspannung, mit der sie beschleunigt werden, wieder abgebremst. Die Messung bleibt so unabhängig von Schwankungen der Hochspannung, die länger als die Laufzeit der Elektronen durch das Spektrometer (etwa 20 nsec) dauern. Energieverluste werden durch eine Gegenspannung, die Sweep-Spannung S kompensiert. Im Analysator, der weitgehend ähnlich zum Monochromator aufgebaut ist, werden die Elektronen analysiert und im Detektor D nachgewiesen. Bei diesem Spektrometer befindet sich die Probe auf Erdpotential, während Monochromator und Analysator auf Hochspannung gehalten sind. Die Spannungen für die elektrostatischen Linsen und Ablenkeinheiten im Monochromator und Analysator werden von je 20 Netzgeräten erzeugt. Die Spannungen dieser Netzgeräte können über hochspannungsfeste Lichtleiter vom Erdpotential aus digital eingestellt und ausgelesen werden. Die im Detektor D registrierte Zählrate wird ebenfalls über ein Lichtleiterkabel auf Erdpotential übertragen. Über die Lichtleiteroptik ist das Spektrometer mit einem Experimentrechner PDP 11/35 verbunden.

Zur Versorgung der gesamten auf Hochspannung liegenden Pumpen und Elektronik dient der Hochspannungstrenntransformator T1. Zur galvanischen Trennung des Netzes zwischen Analysator und Monochromator dient ein zweiter Trenntransformator T2. Durch die Potentialanordnung Monochromator und Analysator auf Hochspannung, Probe auf Erdpotential bleibt die Probe während der Messung leicht zugänglich. Dadurch wird das Heizen und Kühlen der Probe sowie Probenwechsel und Probenmanipulation stark vereinfacht.

Neben der Probenmeßkammer (P) befinden sich eine Charakterisierungskammer (C), eine Schleuse (S1) und zur Probenpräparation eine Aufdampfkammer (PP). Diese Teile der Anlage sind durch ein Transfermanipulatorsystem (Tr) untereinander verbunden. Proben können so im UHV präpariert, analysiert und gemessen werden. Diese Präparationsmöglichkeiten sind für Messungen an in Luft reaktiven Substanzen, z.B. Alkalimetalle, seltene Erden und deren Verbindungen vorgesehen und kamen in dieser Arbeit nicht zur Verwendung. Die Hartstoffproben wurden extern hergestellt, präpariert und lediglich eingeschleust.

Der Aufbau der Elektronenoptik und des Kugelkondensators auf der Monochromatorseite ist in Abb. 5 gezeigt. Die Elektronen werden in der Kathode K erzeugt. Zwischen Kathode und Anode A liegt eine Spannung, es fließt ein Anodenstrom. Durch ein Loch

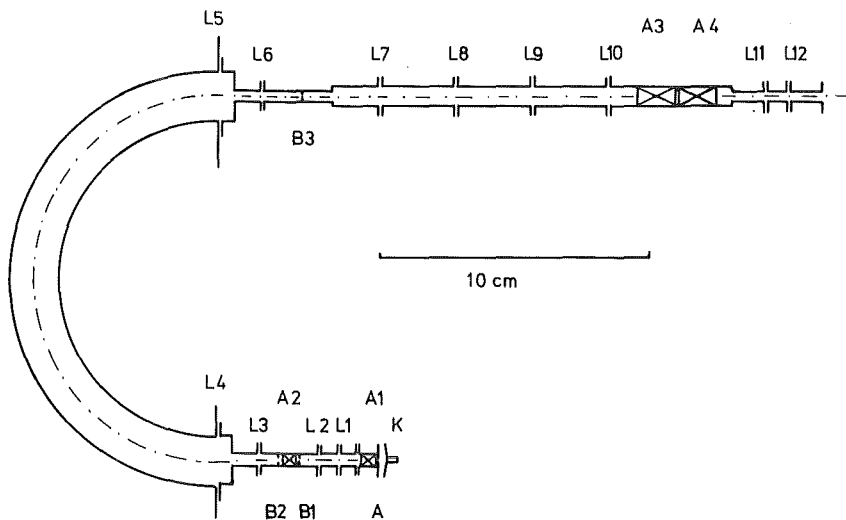


Abb. 5 Elektronenoptik auf der Monochromatorseite.  
Erläuterungen im Text.

in der Anode wird ein Teil der Elektronen abgesaugt. Die Linsen L1 und L2 bilden die Kathode auf der Eingangsblende (B1) des Monochromators ab. Der Monochromator besteht aus der Verzögerungslinsenkombination L3,L4, dem Kugelkondensator und den Beschleunigerlinsen L5,L6 sowie den Blenden B1,B2,B3. Dieser Monochromatortyp wurde von Kuyatt und Simpson beschrieben.<sup>48</sup> Er ermöglicht es, daß hohe Ströme durch den Monochromator transmittiert werden. Dabei entstehende Strahlaufweitungen durch Raumladungseffekte werden durch die Verzögerungs- und Beschleunigungslinsen verkleinert. Die Auflösung des Kugelkondensators ist gegeben durch:

$$\Delta E_{1/2} : E_0 = w : 2R_0 + 2\alpha^2 \quad (1)$$

$\Delta E_{1/2}$  ist die Halbwertsbreite des transmittierten Strahls,  $E_0$  ist die kinetische Energie der Elektronen (Passenergie),  $w$  ist die Breite des virtuellen Eintrittsspalts des Kugelkondensators,  $R_0$  der Radius der Bahn der Elektronen. Der Eintrittspalt  $w$  des Kugelkondensators ist das verkleinerte Bild der Blende B1, der Austrittspalt ist das verkleinerte Bild der Blende B3. Die Winkeldivergenz  $\alpha$  beeinflusst die Energieauflösung nur in zweiter Ordnung und wird durch die Blende B2 begrenzt. Die Linsen L7-L10 bilden zusammen eine Zoomlinse. Diese Zoomlinse ermöglicht eine variable Vergrößerung der Blende B3. Zusammen mit L11 entsteht eine Abbildung zwischen L11 und L12. L12 bildet dieses Bild zusammen mit dem Beschleuniger, der auch als Linsenkombination aufgefaßt werden kann, auf die Probe ab. Durch die unterschiedliche Vergrößerung der Zoomlinse entsteht ein unterschiedlich großes Bild des Monochromatoraustrittsspalts auf der Probe. Mit den unterschiedlichen Vergrößerungen sind nach dem Satz von Helmholtz und Lagrange unterschiedliche Divergenzen des Strahls am Probenort verbunden. Die Winkeldivergenz bestimmt die Impulsauflösung einer Einstellung. Der Satz von Helmholtz und Lagrange lautet:

$$\sqrt{E_1} \cdot \theta_1 = M \sqrt{E_2} \cdot \theta_2 \quad (2)$$

$$M = M_{\text{ZOOM}} \cdot M_B$$

$E_1, E_2$  sind die kinetischen Energien vor und nach der Linsen-  
 kombination Zoomlinse - Beschleuniger  $\theta_1, \theta_2$  sind die entsprechen-  
 den Winkeldivergenzen des Strahlbündels. Die Gesamtvergrößerung  
 $M$  ist ein Produkt der Vergrößerung der Zoomlinse  $M_{\text{ZOOM}}$  und der  
 des Beschleunigers  $M_B$ .  $M_B$  ist bei gegebener Hochspannung kon-  
 stant. Mit der Zoomlinse läßt sich die Impulsauflösung in einem  
 weiten Bereich verändern. Die Energieauflösung ist über die Pass-  
 energie ebenfalls variierbar. Typische Passenergien waren: 40 eV  
 für eine Auflösung von 0.3 eV und etwa 8 eV für  $\Delta E = 0.1$  eV.  
 A1-A4 sind Kombinationen aus je zwei zueinander senkrecht ange-  
 ordneten Plattenpaaren. Sie dienten zum Einfädeln des Strahls  
 und zur Kompensation von unvermeidlichen Ablenkungen des Elek-  
 tronenstrahls durch magnetische Streufelder. Die Elektronen-  
 optik des Analysatorteil ist weitgehend spiegelsymmetrisch auf-  
 gebaut.

Die charakteristischen Daten des Spektrometers sind:

Primärenergie	:	Maximal :	250 KeV
		Benutzt :	170 KeV
Vakuum	:	< $10^{-10}$ Torr	
Energieauflösung (FWHM)	:	0.09 - 0.35 eV	
Impulsauflösung (FWHM)	:	0.03 - 0.3 $\text{\AA}^{-1}$	
Transmittierte Ströme ohne Probe	:	2 - 90 nA	je nach Impuls- und Energieauf- lösung.

Für die Messungen zu dieser Arbeit wurden drei Einstellungen mit  
 unterschiedlichen Impuls- und Energieauflösungen verwendet. Die  
 Werte beziehen sich auf die volle Weite bei halbem Maximum (FWHM).

- 1)  $\Delta E = 0.14$  eV  
 $\Delta q = 0.08 \text{\AA}^{-1}$   
 Transmittierter Strom ohne Probe ca. 5 nA
- 2)  $\Delta E = 0.1$  eV  
 $\Delta q = 0.04 \text{\AA}^{-1}$   
 Transmittierter Strom ohne Probe ca. 2.3 nA
- 3)  $\Delta E = 0.3$  eV  
 $\Delta q = 0.2 \text{\AA}^{-1}$   
 Transmittierter Strom ohne Probe ca. 90 nA

Für die Messungen zur Bestimmung der optischen Konstanten wurden die Einstellungen 1 und 2 verwendet. Die Absorptionskanten wurden aus Intensitätsgründen mit Einstellung 3 gemessen.

## 2.3 MESS- UND AUSWERTEVERFAHREN

### 2.3.1 Meßprinzip

Ein schnelles Elektron erleidet beim Durchdringen einer Schicht einen Energieverlust  $\hbar\omega$  und wird um einen Winkel  $\theta$  gestreut. Beim Streuprozess müssen Energie und Impuls erhalten bleiben. Diese Situation ist in Abb. 6 dargestellt. Es gelten

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_o^2 - k_n^2) \quad (\text{Energiesatz}) \quad (1)$$

$$\hbar \vec{k}_o - \hbar \vec{k}_n = \hbar \vec{k} \quad (\text{Impulssatz}) \quad (2)$$

Hierbei sind  $\hbar \vec{k}_o$ ,  $\hbar \vec{k}_n$ ,  $\hbar \vec{k}$  die Impulse des Elektrons vor und nach der Streuung sowie der Impulsübertrag. Aus Einsetzen von (2) in (1) folgt

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} \vec{k}_o \cdot \vec{k} = \frac{\hbar^2}{2m} k_o k \cos \eta \quad (3)$$

$\eta$  ist der Winkel zwischen  $\vec{k}_o$  und  $\vec{k}$ , der Term in  $k^2$  wird vernachlässigt.

Der übertragene Impuls wird in einen longitudinalen, d.h., der Richtung des einfallenden Elektrons parallelen und einen transversalen, d.h., einen dazu senkrechten Anteil zerlegt. Für den longitudinalen Anteil gilt nach Abb. 6:

$$\cos \eta = k_{||} / k$$

Der Vergleich mit (3) ergibt

$$\hbar k_{||} = \hbar k_o \frac{\hbar\omega}{2E_o} = \hbar k_o \theta_E \quad (4)$$

Für den transversalen Impulsübertrag gilt mit  $k_o \approx k_n$  für kleine Winkel

$$\hbar k_{\perp} = \hbar k_o \theta \quad (5)$$

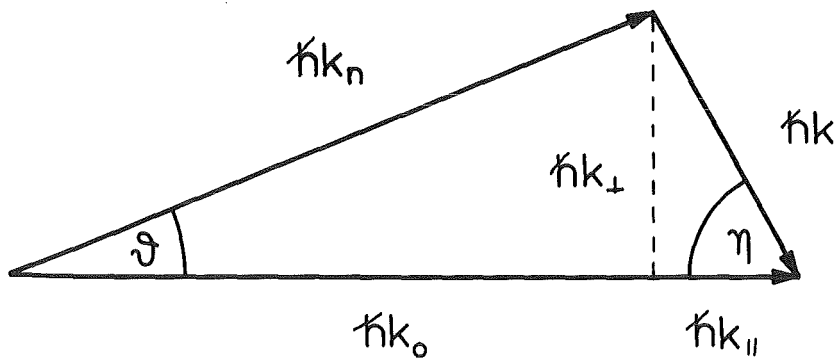


Abb. 6 Impuls- und Energiebeziehung bei ELS

Der totale Impulsübertrag ergibt sich aus (4) und (5)

$$\hbar^2 k^2 = \hbar^2 k_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2) \quad (6)$$

Wie man aus (4) und (5) sieht, ist der longitudinale Anteil nur durch den Energieverlust, der transversale Anteil nur durch den Streuwinkel gegeben. Als Beispiel erleidet ein 170 keV Elektron ( $k_0 = 211 \text{ \AA}^{-1}$ ) einen typischen Energieverlust ( $\hbar\omega = 20 \text{ eV}$ ). Der damit verbundene longitudinale Impulsübertrag ergibt sich zu

$$k_L = 0.012 \text{ \AA}^{-1},$$

das zugehörige  $\theta_E$  beträgt 0.06 mrad.

Für Streuwinkel etwas größer als  $\theta_E$  gilt näherungsweise

$$\hbar k \approx \hbar k \theta \quad \text{für } \theta > \theta_E \quad (7)$$

### 2.3.2 Verlustwahrscheinlichkeit

Der inelastische Streuprozess - ein Elektron erfährt einen Impulsübertrag  $\hbar q$  und erleidet einen Energieverlust  $\hbar\omega$  - kann im Rahmen der dielektrischen Theorie behandelt werden. Das Elektron polarisiert beim Durchlaufen durch eine Schicht die umgebenden Atome. Das durch die Polarisation entstehende



Polarisationsfeld bremst die Elektronen und lenkt sie ab. Die Wahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß ist nach der dielektrischen Theorie <sup>49,50</sup> proportional zu

$$P_{\text{vol}} \sim \frac{D}{q^2} \operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right)$$

D ist die Schichtdicke,  $\varepsilon(q, \omega)$  ist die impuls- und energieabhängige dielektrische Funktion (DF).  $\operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\varepsilon} \right)$  ist die Volumenverlustfunktion.

Auf einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen DF, also auch zwischen einer Schicht mit der DF  $\varepsilon(q, \omega)$  und Vakuum  $\varepsilon_{\text{vac}} = 1$  sind kollektive Anregungen der Oberflächenladungen möglich. Die Wahrscheinlichkeit für eine Streuung durch Anregung der Oberflächenladungen ist proportional zu <sup>51-53</sup>

$$P_{\text{ober}} \sim \frac{1}{q^3} \operatorname{Im} \left( \frac{-1}{\varepsilon(q, \omega) + 1} \right)$$

$\operatorname{Im} \left( - \frac{1}{\varepsilon + 1} \right)$  ist die Oberflächenverlustfunktion. Ein gemessenes Spektrum enthält im Prinzip Beiträge von Oberflächen- und Volumenverlusten. Oberflächenverluste lassen sich anhand ihrer unterschiedlichen Dispersion identifizieren, da sie mit  $1/q^3$  abfallen. Das übliche Verfahren ein von Oberflächenverlusten freies Spektrum zu erhalten, ist daher, den Impulsübertrag so zu wählen, daß Oberflächenverluste vernachlässigt werden können. Andererseits muß er klein genug sein, daß die optische Näherung ( $q \approx 0$ ) gültig ist. Das ist gut erfüllt, wenn  $q$  viel kleiner ist als der Durchmesser der Brillouin-Zone <sup>50,51</sup>. In dieser Arbeit wurde ein Impulsübertrag von  $q = 0.1 - 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Der Durchmesser der Brillouin-Zone von TiN z.B. beträgt ca.  $3 \text{ \AA}^{-1}$ . Die gemachten Annahmen treffen also zu. Oberflächenverluste konnten nur bei sehr kleinen Impulsüberträgen beobachtet werden und waren bei  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  im Volumenverlustsspektrum verschwunden.

### 2.3.3 Bestimmung der Verlustfunktion

Abb. 7 zeigt ein Originalspektrum von stöchiometrischem TiN, wie es zur Bestimmung der optischen Konstanten verwendet wurde. Man sieht die elastische Linie bei 0 eV, die bei weitem die höchste Zählrate hat. Die einzelnen Maxima bei 2.8 eV, 11.5 eV, 15.8 eV und 25 eV sind Plasmonen und Interbandübergängen zuzuordnen, die später im Detail diskutiert werden. Bei ca. 37 eV ist die Titan 3p-Kante sichtbar, die eine ähnliche Form wie die Al  $L_{2,3}$ -Kante hat<sup>54</sup> und deren Hauptintensität etwa 7-10 eV oberhalb der Kante liegt. Ein großer Teil der Intensität bei diesem Energieverlust rührt sicherlich auch von Doppelstreuung her, zumal bei 50 eV gerade die doppelte Plasmaenergie liegt.

Von diesem Spektrum wird zunächst die elastische Linie abgezogen. Dazu wird das Verlustspektrum von 0 bis 1.2 eV grafisch extrapoliert. Die Energieauflösung des Spektrometers war zwar etwa eine Größenordnung besser, doch konnten immer Ausläufer der elastischen Linie beobachtet werden, die diese Korrektur notwendig machten. Der Einfluß der endlichen Energie- und Winkelauflösung des Spektrometers wurde mit dem bei Daniels et al.<sup>50</sup> beschriebenen Verfahren korrigiert. Hierbei nimmt man an, daß sich die Verlustfunktion im Energie- und Winkelintervall nicht ändert, in dem die Energie- bzw. Winkelauflösung von Null verschieden ist.

$I(\Delta E, \theta)$  ist die gemessene Intensität und

$$P(\Delta E, \theta) = C \cdot \frac{1}{q^2} \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) \quad (1)$$

die unverbreiterte Intensität, die mit unendlich scharfer Energie- und Winkelverteilung gemessen würde, C ist eine Proportionalitätskonstante. Der Zusammenhang zwischen Impulsübertragung und Streuwinkel  $\theta$  wurde in Abschnitt 2.3.1 erklärt.

Das Faltungsintegral:

$$I(\Delta E, \theta) = I_0 \iint I(\Delta E') P(\Delta E - \Delta E', \theta - \theta') I(\theta') d\Delta E' d\theta' \quad (2)$$

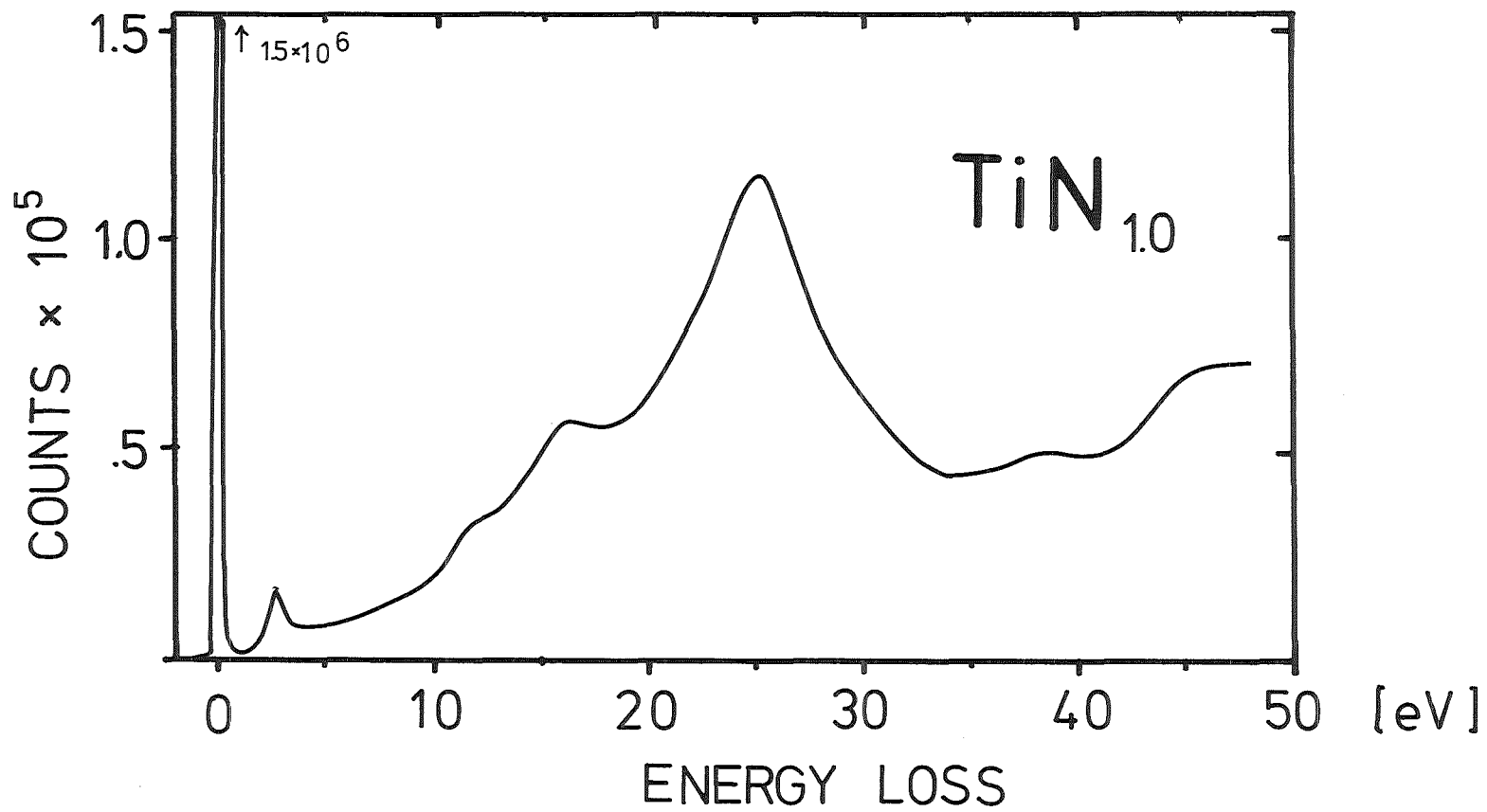


Abb. 7: Originalspektrum von  $\text{TiN}_{1.0}$

läßt sich unter dieser Einschränkung zusammen mit Gl. (1) stark vereinfachen.

$$I(\Delta E, \theta) = C \cdot \operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) \cdot \int I(\Delta E) d\Delta E$$

$$* \int \frac{I(\theta') d\theta'}{\theta_{\Delta E}^2 + (\theta - \theta')^2} d\Omega' \quad (3)$$

$I(\Delta E)$ ,  $I(\theta)$  bedeuten die Energie- bzw. die Impulsverteilung. Das erste Integral ist nur die Fläche unter der Energieverteilung. Das zweite Integral hängt von  $\theta$  und über den Faktor  $\theta_{\Delta E}$  (siehe Abschnitt 2.3.1) vom Energieverlust ab. Es wird in Ref. 50 mit  $F(\Delta E, \theta)$  bezeichnet. Löst man Gl. (3) nach der Verlustfunktion auf, so erhält man:

$$\operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right) = C \cdot I(\Delta E, \theta) \cdot (F(\Delta E, \theta))^{-1} \quad (4)$$

Die Winkelauflösung des Spektrometers war sehr gut. Die Funktion  $F(\Delta E, \theta)$  variierte deshalb in einem Verlustspektrum nur um etwa 10 %. In Gl. (4) läßt sich die rechte Seite bei festen  $\theta$  zusammenfassen:

$$\operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = C \cdot V(\omega) \quad (5)$$

$V(\omega)$  ist proportional zur Verlustfunktion. Der noch unbekanntete Faktor  $C$  wurde in der nachfolgenden Kramers-Kronig-Analyse bestimmt. Das auflösungskorrigierte Spektrum enthält Beiträge sowohl von Einfachstreuprozessen wie auch von Mehrfachstreuprozessen. Zweifachstreuprozesse wurden mit einem Verfahren näherungsweise berechnet, das ebenfalls von Daniels et al.<sup>50</sup> angegeben wurde. Höhere Mehrfachverluste wurden vernachlässigt. Man nimmt hierbei an, daß das Verlustspektrum in einem Energieintervall z.B. bis 1 eV frei von Doppelverlusten ist. Dann kann man den Doppelstreuanteil durch eine Selbstfaltung des Spektrums berechnen und abziehen. Mit dem korrigierten Spektrum wird beim nächsten Schritt wiederum der Doppelstreuanteil berechnet. Auf diese Weise kann das gesamte Spektrum schrittweise korrigiert werden.

Die Winkelauflösungskorrektur und die Doppelstreu­korrek­tur erfolgten im gleichen Programm. Am Ende dieser Rechnung lag ein Spektrum vor, das proportional zur Verlustfunktion war.

#### 2.3.4 Kramers-Kronig-Analyse

Die Verlustfunktion  $\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon})$  ist der Imaginärteil der komplexen Funktion  $-1/\epsilon$ . Real- und Imaginärteil sind durch die Kramers-Kronig-Dispersionsintegrale miteinander verknüpft, also nicht unabhängig voneinander. Der Realteil von  $-1/\epsilon$  ist mit der Verlustfunktion über folgende Integraltransformation verknüpft<sup>60</sup>:

$$\text{Re}(-1/\epsilon) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \text{Im}(-\frac{1}{\epsilon}) \frac{\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (1)$$

P bedeutet den Cauchy'schen Hauptwert. Dieses Integral wurde numerisch berechnet. Bis 40 eV wurde das gemessene Spektrum verwendet. Für Energien >40 eV wurde das Spektrum proportional  $\omega^{-3}$  fortgesetzt. Das Proportionalitätsfaktor wurde bei 40 eV aus dem Spektrum bestimmt. Die Extrapolation proportional  $\omega^{-3}$  entspricht der Verlustfunktion eines freien Elektronengases und ist für Energien, die sehr viel größer als die Plasmaenergie sind, gerechtfertigt. Die untersuchten Hartstoffe sind gute metallische Leiter. Daraus folgt:

$\epsilon_1 \rightarrow \text{constant}$ ,  $\epsilon_2 \rightarrow \infty$  und  $\text{Re}-1/\epsilon \rightarrow 0$  für  $\omega \rightarrow 0$ .

Diese Eigenschaft von  $\text{Re}-1/\epsilon$  wird zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors in Gl. (5) des vorangegangenen Abschnitts benutzt. Aus Gl. (1) wird für  $\omega = 0$ :

$$-1 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \text{Im}(-\frac{1}{\epsilon(\omega')}) \frac{d\omega'}{\omega'} \quad (2)$$

Mit Gl. (5) aus Abschn. 2.3.3 läßt sich der Faktor C so bestimmen, daß Gl. (2) erfüllt ist:

$$\frac{1}{C} = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} V(\omega') \frac{d\omega'}{\omega'} \quad (3)$$

Aus den so bestimmten  $\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon})$  und  $\text{Re}(-\frac{1}{\epsilon})$  sollten im Intervall  $1.2 - 1.5 \text{ eV} < \Delta E < 40 \text{ eV}$  zuverlässige optische Konstanten berechnet werden können. Dies folgt unmittelbar aus der Extrapolation beim Abzug der elastischen Linie und bei der Fortsetzung der Verlustfunktion für  $\omega \rightarrow \infty$ . Die optischen Konstanten lassen sich jetzt als Funktion vom Real- und Imaginärteil von  $-\frac{1}{\epsilon}$  ausdrücken.

$$\epsilon_1(\omega) = \frac{\text{Re } \frac{1}{\epsilon}}{(\text{Re } - \frac{1}{\epsilon})^2 + (\text{Im } - \frac{1}{\epsilon})^2} \quad \begin{array}{l} \text{Realteil der} \\ \text{dielektrischen Funktion} \end{array} \quad (4)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\text{Im}(-\frac{1}{\epsilon})}{(\text{Re } - \frac{1}{\epsilon})^2 + (\text{Im } - \frac{1}{\epsilon})^2} \quad \begin{array}{l} \text{Imaginärteil der dielek-} \\ \text{trischen Funktion} \end{array} \quad (5)$$

$$N = \sqrt{\epsilon} = n + i k \quad \begin{array}{l} \text{komplexer Brechungs-} \\ \text{index} \end{array} \quad (6)$$

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} (\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2})} \quad \begin{array}{l} \text{Realteil des Brechungs-} \\ \text{indexes} \end{array} \quad (7)$$

$$k = \sqrt{\frac{1}{2} (\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1)} \quad \begin{array}{l} \text{Imaginärteil des} \\ \text{Brechungsindexes} \end{array} \quad (8)$$

$$N = \frac{2\omega}{c} k \quad \text{Absorptionskoeffizient} \quad (9)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{Reflektivität} \quad (10)$$

Mit diesen optischen Konstanten lassen sich gut Vergleiche mit Originalspektren, z.B. aus Reflektivitätsmessungen durchführen. Das ist vor allem beim Vergleich mit Messungen von Vorteil, die nur über einen kleinen Energiebereich durchgeführt wurden und deren durch Kramers-Kronig-Analyse berechnete optische Konstanten aufgrund der benutzten Extrapolationen notwendigerweise einen großen Fehler enthalten müssen.

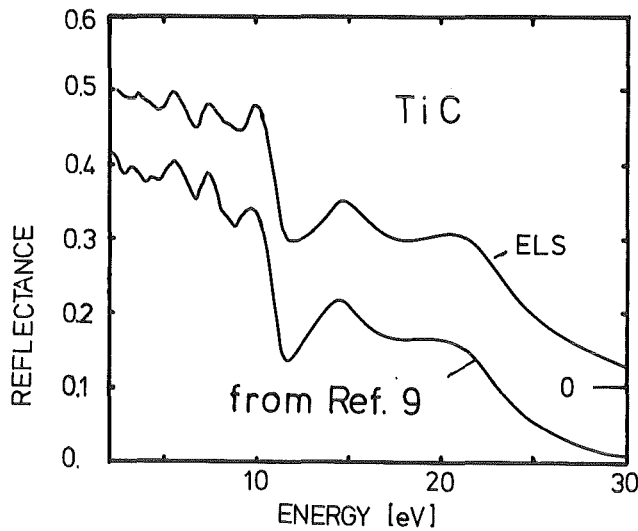


Abb. 8

Vergleich von ELS-Daten mit gemessenen Reflektivitätskurven aus Ref. 9. Der Nullpunkt der oberen Kurve ist gegenüber der unteren verschoben.

Obere Kurve : Aus ELS-Daten dieser Arbeit mit Hilfe der Kramers-Kronig-Analyse berechnete Reflektivität von TiC

Untere Kurve: Mit Synchrotron-Strahlung im Energiebereich  $0.1 \text{ eV} < \hbar\omega < 30 \text{ eV}$  gemessene Reflektivität von TiC aus Ref. 9.

Als ein Beispiel und auch um die Qualität der Meßmethode zu demonstrieren, ist in Abb. 8 ein Vergleich zwischen einem mit Synchrotronstrahlung von 0.1 - 30 eV gemessenen Reflektivitätsspektrum von  $\text{TiC}_{0.9}$  aus Ref. 9 und einem Reflektivitätsspektrum mit gleicher Kohlenstoffkonzentration gezeigt, das aus Elektronenenergieverlustmessungen dieser Arbeit bestimmt wurde. Die Übereinstimmung der Spektren ist sehr gut. Kleinere Abweichungen treten nur bei kleinen Energien auf. Darüber sind alle Strukturen wiedergegeben. Die absolute Reflektivität wird von der ELS-Kurve ab 10 eV systematisch etwas zu hoch angegeben. Trotzdem stimmen beide Kurven innerhalb  $\pm 10\%$  im gesamten Spektralbereich überein.

### 3. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

#### 3.1 DIELEKTRISCHE THEORIE

##### 3.1.1 Drude-Lorentz-Modell

Einen einfach verständlichen Ausdruck für die frequenzabhängige dielektrische Funktion liefert die klassische Drude-Lorentz-Theorie<sup>55</sup>. Die klassische Bewegungsgleichung für ein Elektron der Elementarladungen  $e$  und der Masse  $m$  lautet:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m \Gamma \frac{dr}{dt} + m \omega_0^2 r = -e E_{loc} = -e E_0 e^{-i\omega t} \quad (1)$$

Das Elektron ist harmonisch mit einer "Federkonstante"  $m \omega_0^2$  gebunden und unterliegt einer durch die Dämpfungskonstante  $\Gamma$  charakterisierten Dämpfung. Es befindet sich in einem äußeren elektrischen Feld, das am Ort des Elektrons die Größe  $E_{loc} = E_0 e^{-i\omega t}$  hat.  $E_{loc}$  ist das lokale elektrische Feld und im allgemeinen nicht gleich dem mittleren elektrischen Feld. In der hier verwendeten Näherung wird aber dazwischen nicht unterschieden. Das in Gl. (1) beschriebene Problem ist ein gedämpfter harmonischer Oszillator, der unter einer äußeren Erregung  $-e E_0 e^{-i\omega t}$  eine erzwungene Schwingung ausführt. Diese Differentialgleichung hat Lösungen  $r(t)$ . Mit jeder Auslenkung des Elektrons aus seiner Ruhelage ist ein Dipolmoment  $p$  verbunden:

$$p(t) = r(t) \cdot e = \alpha \cdot E(t) \quad (2)$$

$\alpha$  ist die atomare Polarisierbarkeit. Mit der Lösung für  $r(t)$  erhält man für die Frequenzabhängigkeit von  $\alpha$ :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3)$$

Die makroskopische Polarisierung  $P$  ist als Dipolmoment pro Volumeneinheit definiert. Hat man  $N$  Elektronen je Volumeneinheit, ergibt sich:

$$P = N \cdot p = \chi \cdot E \quad (4)$$



$\chi$  ist die dielektrische Suszeptibilität.

Die dielektrische Verschiebung  $D$  ist definiert als

$$D = E + 4\pi P = \epsilon(\omega) \cdot E \quad (5)$$

Der Vergleich von (2) - (5) ergibt

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (6)$$

Sind die Elektronen unterschiedlich stark gebunden, so nimmt man an, daß  $N_j$  Elektronen mit einer Resonanzfrequenz  $\omega_j$  bei einer Dämpfung  $\Gamma_j$  gebunden sind. Aus (6) folgt:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j\omega} \quad (7)$$

Der Realteil davon ist:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j \cdot (\omega_j^2 - \omega^2)}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2} \quad (8a)$$

Der Imaginärteil lautet:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j \Gamma_j \omega}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_j^2 \omega^2} \quad (8b)$$

Da die Gesamtelektronenzahl erhalten bleiben muß, folgt daraus die Summenregel:

$$\sum_j N_j = N \quad (9)$$

Bei einem Isolator sind alle  $\omega_j > 0$ . In einem Metall sind freibewegliche, ungebundene Elektronen vorhanden. Für einen Teil der Elektronen, z.B.  $N_1$  gilt dann  $\omega_1 = 0$ .

Die dielektrische Funktion eines Metalls kann so als Summe von zwei Termen angesehen werden <sup>50,51,59,66</sup>

$$\epsilon = \epsilon_f + \epsilon_B \quad (10)$$

$\epsilon_f$  beschreibt den Anteil der freibeweglichen Ladungsträger, die sogenannten Drude-Elektronen. Das Drude-Verhalten wird in allen Metallen und metallischen Leitern beobachtet.

$\epsilon_B$  ist der Anteil der bei verschiedenen Frequenzen  $\omega_j$  gebundenen Elektronen. In einem Isolator ist  $\epsilon_f \equiv 0$ , in einem freien Elektronengasmetall ist  $\epsilon_B \equiv 0$ . In einem System wie z.B. den Hartstoffen sind beide Größen von Null verschieden.

Das quantenmechanische Analogon zu Gl. (8) lautet <sup>56</sup>:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \sum_m \frac{f_{m0}}{(\omega_{m0}^2 - \omega^2) - i\Gamma_m \omega} \quad (11)$$

$f_{m0}$  ist die Oszillatorenstärke eines Übergangs von einem Grundzustand  $|0\rangle$  zu einem angeregten Zustand  $|m\rangle$  und ist definiert als:

$$f_{om} = 2m \hbar \omega_{om} / \hbar^2 \cdot | \langle m | x | 0 \rangle |^2 \quad (12)$$

$\hbar\omega_{om}$  ist die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand.  $\langle m | x | 0 \rangle$  ist das Dipolmatrixelement. Gl. (11) erhält man in Analogie zur klassischen Drude-Lorentztheorie.

Ein Elektron befindet sich im Grundzustand  $|0\rangle$ . Durch eine zeitabhängige äußere Störung, z.B. die periodische äußere Störung in Gl. (1) werden Übergänge in energetisch höherliegende Zustände induziert. Man berechnet das Dipolmoment, die Polarisation, die Suszeptibilität und  $\epsilon(\omega)$  in einer zeitabhängigen Störungsrechnung 1. Ordnung. Vergleicht man (11) mit (7), so sind beide

Gleichungen identisch, wenn man  $N \cdot f_{m0}$  in Gl. (11), wie in Gl. (7) als Anteil der Elektronen  $N_m$ , die mit einer Resonanzfrequenz  $\omega_m$  gebunden sind, auffaßt. Die Aussage von (11) ist aber allgemeiner.

Es wird hier nicht vorausgesetzt, daß die Elektronen harmonisch gebunden sind. Gl. (11) folgt aus der quantenmechanischen Herleitung der dielektrischen Funktion eines Systems von N Elektronen.

Eine harmonische Näherung wie in Gl. (7) geht nicht ein.

### 3.1.2 Interband-Beitrag zu $\epsilon(\omega)$

In einem Kristall muß Gl. (11) aus Abschnitt 3.1.1 etwas modifiziert werden. Die Zustände der Elektronen sind Blochzustände und die Eigenwerte sind vom Wellenzahlvektor abhängig. Es können Übergänge von einem besetzten Band in ein unbesetztes Band stattfinden, dabei kann auch Impuls übertragen werden. Die verallgemeinerte Formel von Gl. (11) in Abschnitt 3.1.1 ist nach Ref. 57:

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\substack{n, n', k \\ n \neq n'}} \frac{f_{n, k, n', k+q}}{\omega_{n, k, n', k+q}^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega} \quad (1)$$

$f_{n, k, n', k+q}$  ist die verallgemeinerte Oszillatorstärke für einen Übergang aus einem Zustand im Band  $n$  mit Wellenzahlvektor  $k$  in ein Band  $n'$  mit Wellenzahlvektor  $k+q$ . Ist  $q \neq 0$ , so spricht man von einem nicht senkrechten Übergang.  $\omega_{n, k, n', k+q}$  ist die zu den Anfangs- und Endzuständen gehörende Energiedifferenz. Die Summation in Gl. (1) geht über alle besetzten Bänder  $n$ , alle unbesetzten Bänder  $n'$ , wobei  $n \neq n'$  gilt (Interbandübergänge) und alle  $k$ -Zustände innerhalb der 1. Brillouin-Zone. In der optischen Näherung ist  $q = 0$ ,  $k = k'$ . In diesem Fall läßt sich die generalisierte Oszillatorenstärke schreiben<sup>55</sup>:

$$f_{n, n', k} = \frac{2m\omega}{\hbar} |\langle n', k | x | k, n \rangle|^2 = \frac{2}{m\hbar\omega} |\langle n', k | p | k, n \rangle|^2 \quad (2)$$

Das ist die zu Gl. (12) des vorhergehenden Abschnitts analoge Oszillatorenstärke. Diese Gleichung beschreibt senkrechte Übergänge. Der Wellenzahlvektor von Anfangs- und Endzustand wird nicht geändert.

Für Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ergeben sich im optischen Grenzfall ( $q=0$ ) und  $\gamma \rightarrow 0$

$$\epsilon_1(0, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_{\substack{k, n, n' \\ n \neq n'}} \frac{f_{n, n', k}}{\omega_{n, n', k}^2 - \omega^2} \quad (3)$$

$$\epsilon_2(O, \omega) = \frac{4\pi e^2}{m \cdot \omega} \sum_{\substack{k, n, n' \\ n \neq n'}} f_{n, n', k} \delta(\omega_{n, n'}(k) - \omega) \quad (4)$$

Nimmt man näherungsweise an, daß die  $f_{n, n', k}$  gleich 1 sind <sup>58</sup>, dann kann die Summe in Gl. (4) in eine drei-dimensionale K-Integration und diese in eine Integration über Flächen konstanter Energie umgeschrieben werden <sup>59</sup>. Die Funktion

$$I(\omega) = \frac{2}{\pi} \sum_{\substack{n, n' \\ n \neq n'}} \delta(\omega_{n, n'}(k) - \omega) = \frac{1}{4\pi^4 L} \sum_{\substack{n, n' \\ n \neq n'}} \int_{\Omega = K\omega} \frac{dS}{\nabla_K (E_{kn'} - E_{kn})} \quad (5)$$

nennt man optisch kombinierte Zustandsdichte. Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Elektron ist definiert als:

$$W(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega) \cdot \omega}{\frac{\pi}{2} \omega_p^2} \quad (6)$$

Unter der oben gemachten Annahme  $f_{n, n', k} = 1$  sind kombinierte Zustandsdichte und Übergangswahrscheinlichkeit identisch. Sind numerische Bandstrukturdaten, also die  $E_n(k)$  vorhanden, so kann man mit einem geeigneten Integrationsverfahren im k-Raum, z.B. der Tetraeder-Methode <sup>74</sup>, die rechte Seite von Gl. (5) numerisch berechnen. Durch die Nullstellen im Nenner sind die Singularitäten in der kombinierten Zustandsdichte bestimmt (van-Hove-Singularitäten). Nullstellen im Nenner von Gl. (5) können auftreten, wenn entweder die Bänder sowohl des Anfangs- wie des Endzustands waagrecht sind oder wenn beide Bänder parallel verlaufen. Die letzte Möglichkeit macht Strukturen in der kombinierten Zustandsdichte möglich, die man nicht von einer hohen Anfangs- und Endzustandsdichte (beide Bänder waagrecht) erwartet. Der Vorteil von Gl. (5) besteht darin, daß man aus Bandstrukturdaten ( $E_n(K)$ -Werten) ohne aufwendige Berechnung der Matrixelemente die kombinierte Zustandsdichte berechnen kann. Vergleiche mit der experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeit können angestellt werden. Wegen der Vernachlässigung der Matrixelemente können allerdings die Intensitäten von berechneten und experimentell bestimmten Übergängen Unterschiede aufweisen.

In der Literatur findet man teilweise auch andere Definitionen der kombinierten Zustandsdichte, je nachdem, ob die Autoren das Dipol-, das Impulsmatrixelement oder die Oszillatoren-

stärke in Gl. (2) als konstant annehmen. Das führt zu anderen Frequenzabhängigkeiten der kombinierten Zustandsdichte. Darauf weisen Liang und Beal<sup>58</sup> hin.

### 3.1.3 Drude-Beitrag zu $\epsilon(\omega)$

Der Drude-Beitrag kommt, wie bereits erwähnt, durch den Beitrag frei beweglicher Elektronen zustande. Schreibt man Gl. (7) aus Abschnitt 3.1.1 in einen freien und einen gebundenen Anteil um, so erhält man:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_F(\omega) + \epsilon_B(\omega) = 1 + \frac{4\pi e^2 N}{m} \left( \frac{f_0}{\omega^2 - i\Gamma\omega} + \sum_j \frac{f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j\omega} \right) \quad (1)$$

$N$  ist hier die Gesamt-Valenzelektronenkonzentration,  $f_0$  der Anteil der freien und  $f_j$  der Anteil der bei einer Frequenz  $\omega_j$  gebundenen Elektronen. Der Imaginärteil von (1) ist

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi e^2}{m} N \cdot \left( \frac{f_0 \cdot \Gamma_0}{\omega^3 + \Gamma_0^2 \omega} + \sum_i \frac{f_i \Gamma_i \omega}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right) \quad (2)$$

Die zu (2) gehörende Übergangswahrscheinlichkeit ist

$$W(\omega) = \frac{m \cdot \omega \cdot \epsilon_2(\omega)}{2\pi^2 e^2 \cdot N} = \frac{2}{\pi} \left( \frac{f_0 \Gamma_0}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + \sum_i \frac{f_i \Gamma_i \cdot \omega^2}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} \right) \quad (3)$$

Der erste Term stellt den Drude-Beitrag zur gesamten Übergangswahrscheinlichkeit dar, der zweite stellt den Interband-Beitrag dar. Sind Drude- und Interband-Beitrag energetisch getrennt, d.h., kann man Interband-Übergang bei kleiner Energie über dem Drude-Verhalten vernachlässigen, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit bei kleinen Energien durch den ersten Term in Gl. (3) also eine Lorentz-Funktion mit der Halbwertsbreite  $\Gamma_0$  gegeben.

Eine Auftragung der reziproken Übergangswahrscheinlichkeiten gegen  $\omega^2$  ergibt, wenn reines Drudeverhalten vorliegt, eine Gerade, aus deren Steigung und Achsenabschnitt die Drudeparameter  $f_0$  und  $\Gamma_0$  bestimmt werden können. Es gilt:

$$\frac{1}{W(\omega)} = \frac{\pi}{2f_0\Gamma_0} \cdot \omega^2 + \frac{\pi}{2} \frac{\Gamma_0}{f_0} \quad (4)$$

Mit  $Z = \omega^2$  und  $Y = 1/W(\omega)$  erhält man eine Gerade

$$Y = A \cdot Z + B \quad (5)$$

Aus der experimentell bestimmten Steigung A und dem Achsenabschnitt B lassen sich die Drude-Parameter bestimmen.

$$\Gamma_0 = \sqrt{\frac{B}{A}} \quad ; \quad f_0 = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{1}{A \cdot B}} \quad (6)$$

$N \cdot f_0$  ist die Zahl der "freien" Elektronen, die zum Drudeverhalten beitragen. Dieser Elektronenkonzentration entspricht die sogenannte Drude-Plasmafrequenz:

$$\omega_{po} = \frac{4\pi e^2 N f_0}{m} \quad (7)$$

Diese Größe ist mit den Eigenschaften an der Fermifläche verknüpft<sup>70-73</sup>

$$\hbar^2 \omega_{po}^2 = \frac{8\pi}{3} \hbar^2 e^2 N(E_F) \cdot \langle v_F^2 \rangle \quad (8)$$

$N(E_F)$  ist die Zustandsdichte an der Fermienergie,  $\langle v_F^2 \rangle$  ist die mittlere quadrierte Fermigeschwindigkeit.

Die frequenzabhängige Leitfähigkeit ist gegeben durch

$$\sigma(\omega) = 4\pi \epsilon_2(\omega) \cdot \omega = \frac{\pi \cdot e^2 N}{2 \cdot m} W(\omega) \quad (9)$$

Extrapoliert man die optische Leitfähigkeit gegen Null, so ergibt sich bei einem idealen Kristall die spezifische Gleichstromleitfähigkeit. In einem realen Festkörper ist dieser Zusammenhang nur näherungsweise erfüllt.

### 3.2 ABSORPTIONSKANTEN

Im optischen Bereich, also bei Energieverlusten unterhalb ca. 40 eV werden die Verlustspektren durch die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers (kollektive Anregungen, Interbandübergänge) bestimmt. Bei höheren Energien können Rumpfstände angeregt werden.  $\epsilon_1$  ist bei diesen Energien gleich 1,  $\epsilon_2$  ist klein. Es gilt für die Verlustfunktion:

$$\text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \approx \epsilon_2 \quad \text{für} \quad \epsilon_1 \approx 1, \quad \epsilon_2 \ll 1 \quad (1)$$

Der Absorptionskoeffizient (Gl. (9), Abschnitt 2.3.4) wird in diesem Fall:

$$\mu(\omega) \approx \frac{\omega}{c} \cdot \epsilon_2 \quad (1a)$$

Röntgenabsorptionskoeffizient und Verlustfunktion sind dann einander proportional.  $\epsilon_2(\omega)$  ist mit Gl. (2) und (4) aus Abschnitt 3.1.2 proportional zu

$$\epsilon_2(\omega) \sim \sum_{n,k} \langle \Psi_{CB} | r | \Psi_C \rangle \delta(\omega_C - \omega_{CB} - \omega) \quad (2)$$

$\Psi_C$  ist ein Rumpfstand,  $\Psi_{CB}$  ein Zustand im Leitungsband, der vom Bandindex  $n$  und vom Wellenzahlvektor  $k$  abhängt. Die Summation erfolgt über alle  $k$  und alle unbesetzten Bänder. Der Rumpfstand  $\Psi_C$  zeigt im Gegensatz zum Anfangszustand in optischen Spektren in der gesamten Brillouin-Zone keine Dispersion. Die Übergangswahrscheinlichkeit (Gl. (6), Abschnitt 3.1.2) wird, falls man den Einfluß der Matrixelemente vernachlässigt, nur von der Dichte der Endzustände bestimmt. Das Spektrum ergibt dann eine Abbildung der Dichte der unbesetzten Zustände. Die Rumpfwellenfunktion ist vollkommen in unmittelbarer Nähe des absorbierenden Atoms lokalisiert. Zum Matrixelement in Gl. (2) tragen deshalb nur die Leitungsbandwellenfunktionen in diesem Gebiet bei. Außerhalb ist der Überlapp null.

In der Literatur gibt es eine Reihe von Arbeiten über die Berechnung von Röntgenabsorptions- und Emissionsspektren<sup>7,8,61-65</sup>. Die Röntgenemission ist der zur Röntgenabsorption inverse Prozeß.

Die Berechnung unterscheidet sich nur durch einen anderen Vorfaktor und unterschiedliche Wellenfunktionen für Anfangs- und Endzustand <sup>62</sup>.

Bei der Berechnung eines Spektrums nach Gl. (2) wird die Wellenfunktion des Zustands im Leitungsband um das absorbierende Atom nach Drehimpulsquantenzahlen  $\ell$  entwickelt <sup>7,8,61,63</sup>. Aufgrund des Dipolmatrixelements tragen nur Endzustände bei, deren  $\ell$  sich um  $\pm 1$  vom Rump fzustand unterscheidet. Bei einer Nichtmetall-K-Kante in Hartstoffen tragen also nur Wellenfunktionen mit p-Charakter bezüglich des Nichtmetallatoms bei. Bei einer Metall-L<sub>2,3</sub>-Kante (2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub>-Rumpfniveau) tragen sowohl die Metall d-Zustände wie auch Zustände mit s-Charakter bei. Das Matrixelement läßt sich in einen radialen und einen winkelabhängigen Anteil zerlegen. Der radiale Anteil ist eine monotone Funktion der Energie <sup>7,8</sup>. Der winkelabhängige Anteil stellt eine Linearkombination der lokalen Zustandsdichte mit den erlaubten Drehimpulsquantenzahlen dar, die sich um  $\pm 1$  von der des Rump fzustands unterscheiden: eine ausführliche Herleitung der Berechnung eines Emissionsspektrums für Hartstoffe wird in Ref. 7 und 8 gegeben.

Für ein Nichtmetall (NM) K-Absorptionsspektrum erhält man nach Ref. 7:

$$\mu(E) \sim |M_{NM}(p, 1s, E)|^2 \chi_p^{NM}(E) \sim \text{const.} * \chi_p^{NM}(E) \quad (3)$$

$M_{NM}$  ist die radiale Übergangswahrscheinlichkeit eines 1s-Elektrons in einem p-artigen Zustand im Leitungsband. Nach Ref. 7 ist sie eine monoton steigende Funktion der Energie, die sich in einem Energieintervall von 20 eV etwa um den Faktor 2 ändert.  $\chi_p^{NM}(E)$  ist die lokale Zustandsdichte am Nichtmetallatom mit p-Charakter.

Um ein nach Gl. (3) berechnetes Spektrum mit einem Experiment zu vergleichen, müssen sowohl die endliche Lebensdauer des Rumpfloches und des angeregten Zustands wie auch die endliche Spektrometerrauflösung berücksichtigt werden. Dazu faltet man das Spektrum mit einer Gauß und/oder Lorentzfunktion, deren Halbwertsbreite den Verbreiterungseinflüssen angepaßt werden. Dieses Verfahren wird von Müller et al. <sup>65</sup> ausführlich beschrieben.



## 4. ERGEBNISSE

### 4.1 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN

#### 4.1.1 Stöchiometrische Verbindungen

##### 4.1.1.1 Verlustfunktionen, $\epsilon_1, \epsilon_2$

Die Verlustfunktionen der Verbindungen  $\text{TiC}_{1.0}$ ,  $\text{TiN}_{1.0}$ ,  $\text{VC}_{0.88}$  und  $\text{VN}_{1.0}$  im Bereich von 0-40 eV sind in Abb. 9a-d gezeigt. Da VC nicht mit weniger als 12 % Leerstellen auf den Nichtmetallgitterplätzen hergestellt werden kann, wurde die Probe mit dem größten Kohlenstoffgehalt genommen. Ebenfalls in Abb. 9 a-d sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion, die durch Kramers-Kronig-Analyse berechnet wurde, eingezeichnet. In allen Spektren ist das Volumenplasmon die dominierende Struktur. Es liegt in allen Verbindungen in der Nähe der Plasmaenergie eines freien Elektronengases:

$$\hbar\omega_p = \hbar \left( \frac{4\pi e^2 N}{m} \right)^{1/2} \quad (1)$$

und ist vorwiegend durch die Valenzelektronenkonzentration  $N$  bestimmt. Eine Zusammenstellung der gemessenen Plasmaenergien und den aus Gl. (1) berechneten Werten ist in Tabelle 2 zu sehen. Zur Berechnung wurden die Gitterkonstanten aus Tabelle 1 sowie die im atomaren Zustand besetzten Nichtmetall 2s und 2p sowie das Metall 3d und 4s Orbitale verwendet. Die Valenzelektronen sowie die Zahl der Valenzelektronen je Formeleinheit sind ebenfalls in Tabelle 2 eingetragen.

Neben dem Volumenplasmon sind in den Spektren eine Reihe von Strukturen sichtbar. Karbide und Nitride zeigen untereinander große Ähnlichkeit. In den Karbidspektren ist bei etwa 12 eV ein Peak sichtbar, der in TiC schärfer ist als in VC. Außerdem ist im TiC-Spektrum bei etwa 17 eV eine Schulter sowie zwischen 6 und 9 eV eine Reihe schwacher Strukturen erkennbar. Im VC-Spektrum sind die Strukturen verwaschener als im TiC Spektrum. Das VC-Spektrum zeigt große Ähnlichkeit mit dem stark unter-

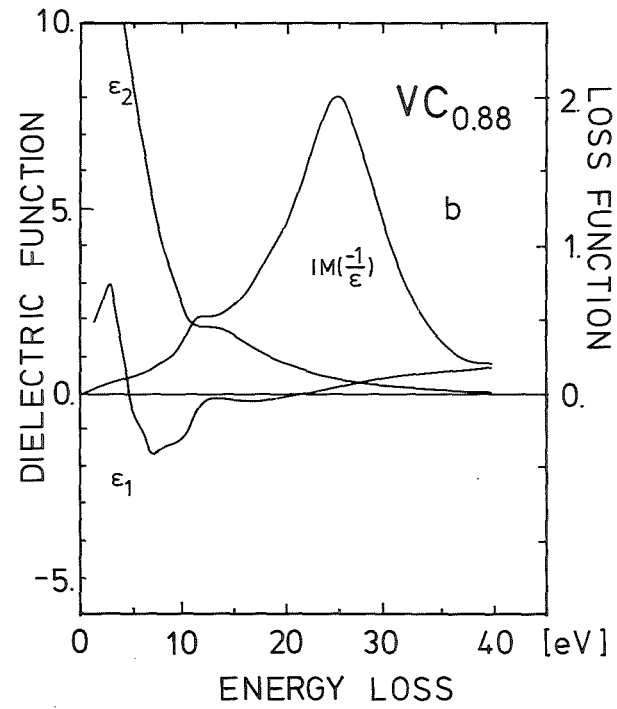
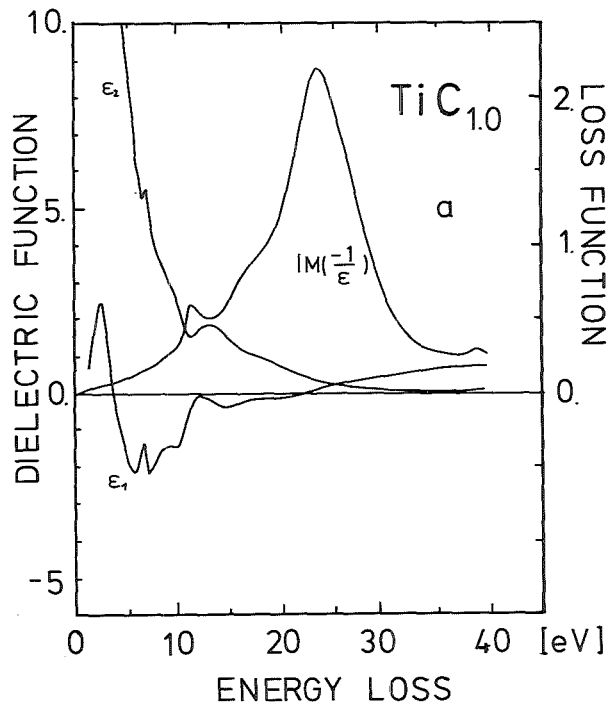


Abb. 9a), b) Verlustfunktionen, Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktionen von  $\text{TiC}_{1.0}$  und  $\text{VC}_{0.88}$

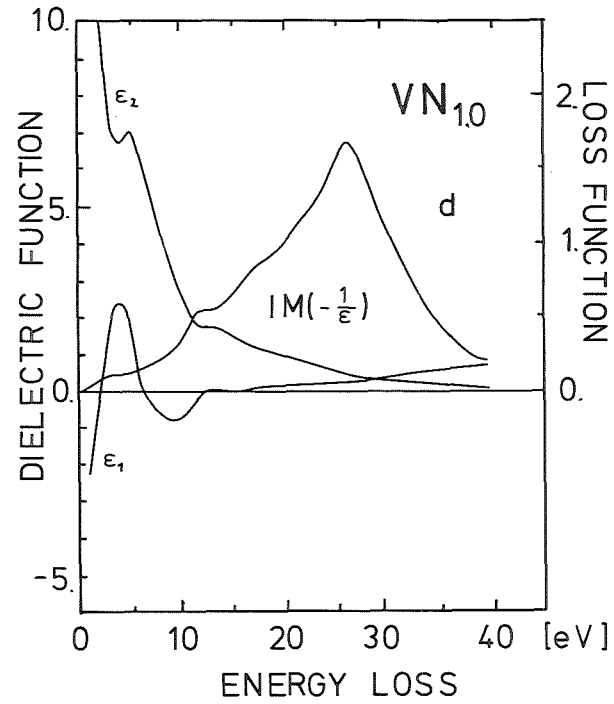
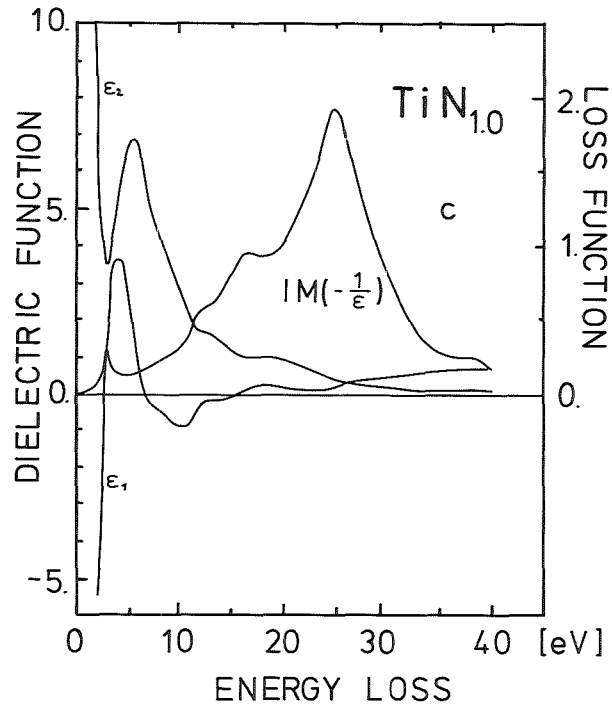


Abb. 9c), d) verlustfunktion, Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von  $\text{TiN}_{1.0}$  und  $\text{VN}_{1.0}$

Tabelle 2 Energie des Volumenplasmons, der Plasmaenergie, Zahl der Valenzelektronen und Valenzelektronenkonzentration

	gemessen $\hbar\omega_p$ (eV)	frei +) $\hbar\omega_p$ (eV)	VE	VEC (EL/Å <sup>3</sup> )
TiC <sub>1.0</sub>	23.5	23.3	8	0.393
TiC <sub>0.9</sub>	23.4	22.8	7.6	0.376
TiC <sub>0.7</sub>	23.2	21.6	6.8	0.337
VC <sub>0.88</sub>	24.9	25.5	8.5	0.473
VC <sub>0.78</sub>	24.6	25.1	7.8	0.458
TiN <sub>1.0</sub>	24.9	25.5	9.0	0.471
TiN <sub>0.9</sub>	24.6	24.9	8.5	0.447
VN <sub>1.0</sub>	26.3	28.0	10.0	0.568
VN <sub>0.82</sub>	25.9	27.0	9.1	0.528

+ ) berechnet aus der Formel:

$$\hbar\omega_p = \left( \frac{4\pi e^2}{m} \text{VEC} \right)^{1/2}$$

stöchiometrischen TiC-Spektren (siehe auch Abschnitt 4.1.2). Bei etwa 39 eV ist im TiC-Spektrum der Einsatz des Ti 3p-Rumpfniveaus zusehen, das gegenüber dem Wert im Ti-Metall (32.6 eV)<sup>77</sup> stark verschoben ist. Das entsprechende V-3p-Niveau in VC liegt außerhalb des Meßbereichs für die optischen Konstanten.

Im Vergleich zu den Karbiden zeigen die Nitride eine Reihe von Unterschieden. Am auffälligsten ist in TiN ein scharfes Maximum bei 2.8 eV, das in VN bei etwa 3.1 eV liegt, jedoch viel breiter ist als in TiN. Oberhalb dieser Verluste sind in TiN und VN Maxima bei 12.1 eV sowie in TiN bei 16.4 eV und in VN bei 17.4 eV sichtbar. Auch hier sind in TiN die Strukturen deutlicher und schärfer ausgebildet als in VN. Stöchiometrieinflüsse können hier jedoch im Gegensatz zu den Karbiden ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich der Verlustfunktionen mit den Real- und Imaginärteilen der dielektrischen Funktionen zeigt, daß Maxima in der Verlustfunktion immer dort auftreten, wo  $\epsilon_1$  einen Nulldurchgang hat, mindestens aber dem Betrage nach sehr klein wird und  $\epsilon_2$  ein Minimum hat oder sehr klein wird. Je kleiner der Wert von  $\epsilon_2$  ist, desto schärfer ist das Maximum in der Verlustfunktion ausgebildet.

Die Verlustfunktionen der Hartstoffe sind nicht die eines freien Elektronengases. Hier tragen sowohl frei bewegliche Leitungselektronen wie auch gebundene Valenzelektronen zur Verlustfunktion bei. Starke Interbandübergänge führen zu neuen Maxima in der Verlustfunktion, sogenannten Interbandplasmonen, die sich durch Nullstellen in  $\epsilon_1$  und Minima in  $\epsilon_2$  identifizieren lassen. Illustrative Beispiele hierzu werden in Ref. 50 an einer Reihe von Übergangsmetallen gegeben. Die Maxima der Verlustfunktion definieren keineswegs die Frequenzen der Oszillatoren. In der Nähe eines Plasmons ist  $\epsilon_1 = 0$ . Dann gilt:

$$\operatorname{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) \approx \frac{1}{\epsilon_2} \quad \text{wenn } \epsilon_1 \approx 0. \quad (2)$$

Die Lage eines Oszillators ist an einem Maximum in  $\epsilon_2$  sichtbar,

das Maximum der Verlustfunktion an einem Minimum  $\epsilon_2$ . Die genaue Lage der Oszillatoren ist erst nach einer Kramers-Kronig-Analyse an  $\epsilon_2$  oder den Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmbar. Die Interbandübergänge, die die Lage der Oszillatoren bestimmen, werden im Detail im nächsten Abschnitt anhand der Übergangswahrscheinlichkeiten diskutiert. Für das qualitative Verständnis der beobachteten Unterschiede der Verlustfunktionen genügen einige grobe Details.

Das Entstehen der 2.8 eV bzw. 3.1 eV-Anregung in TiN und VN ist in Abb. 10 schematisch dargestellt. Die dielektrische Funktion in diesem Energiebereich setzt sich vereinfacht aus zwei Anteilen zusammen, einem Drudeanteil und einem starken Oszillator bei 7 eV. Dieser Oszillator ist im  $\epsilon_2$  von TiN und VN in Abb. 9c), d) deutlich sichtbar. Er wird durch Interbandübergänge zwischen besetzten Zuständen in den p-Bändern in unbesetzte Zustände in den d-Bändern verursacht. TiN ist mit optischen Methoden im Energiebereich 0.1 - 12 eV sehr gut untersucht<sup>33-36</sup>. Dabei zeigte sich unterhalb einer Energie von etwa 2.5 eV reines Drude-Verhalten. Diese Beobachtung ist auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Das dielektrische Verhalten von Kupfer in diesem Energiebereich ist dem des TiN ähnlich<sup>66</sup>. Die strichpunktierte Linie in Abb. 10a-c skizziert das dielektrische Verhalten von TiN schematisch. Dem Drudeanteil mit einer Konzentration von  $0.038 \text{ E1/\AA}^3$  entspricht nach Gl. (7) aus Abschnitt 3.1.3 eine Drude-Plasmafrequenz von 6.95 eV. Die Dämpfungskonstante  $\Gamma_0$  wurde in Übereinstimmung mit Literaturwerten aus Ref. 33-36 und den Ergebnissen dieser Arbeit mit 1.5 eV angenommen. Dem Drudeverhalten überlagert sich die dielektrische Funktion eines Oszillators bei 7 eV, der in Abb. 10 b) gesondert eingezeichnet ist. Dazu tragen  $0.141 \text{ E1/\AA}^3$  bei, die Dämpfung beträgt 4 eV.  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  von Drudeverhalten und Oszillator addieren sich. Der große positive Wert von  $\epsilon_1$  des Oszillators verschiebt den Nulldurchgang des Drude  $\epsilon_1$  von 6.95 eV zu 2.8 eV (Abb. 10c). Das resultierende Gesamt- $\epsilon_2$  weist bei 2.8 eV ein Minimum auf. Die resultierende Verlustfunktion zeigt zwei Maxima. Eines bei 2.8 eV, das somit als verschobene Drude-Plasmaschwingung bezeichnet werden kann. Das zweite Maximum liegt bei etwa 16 eV und wird durch die Gesamtelektronenkonzentration

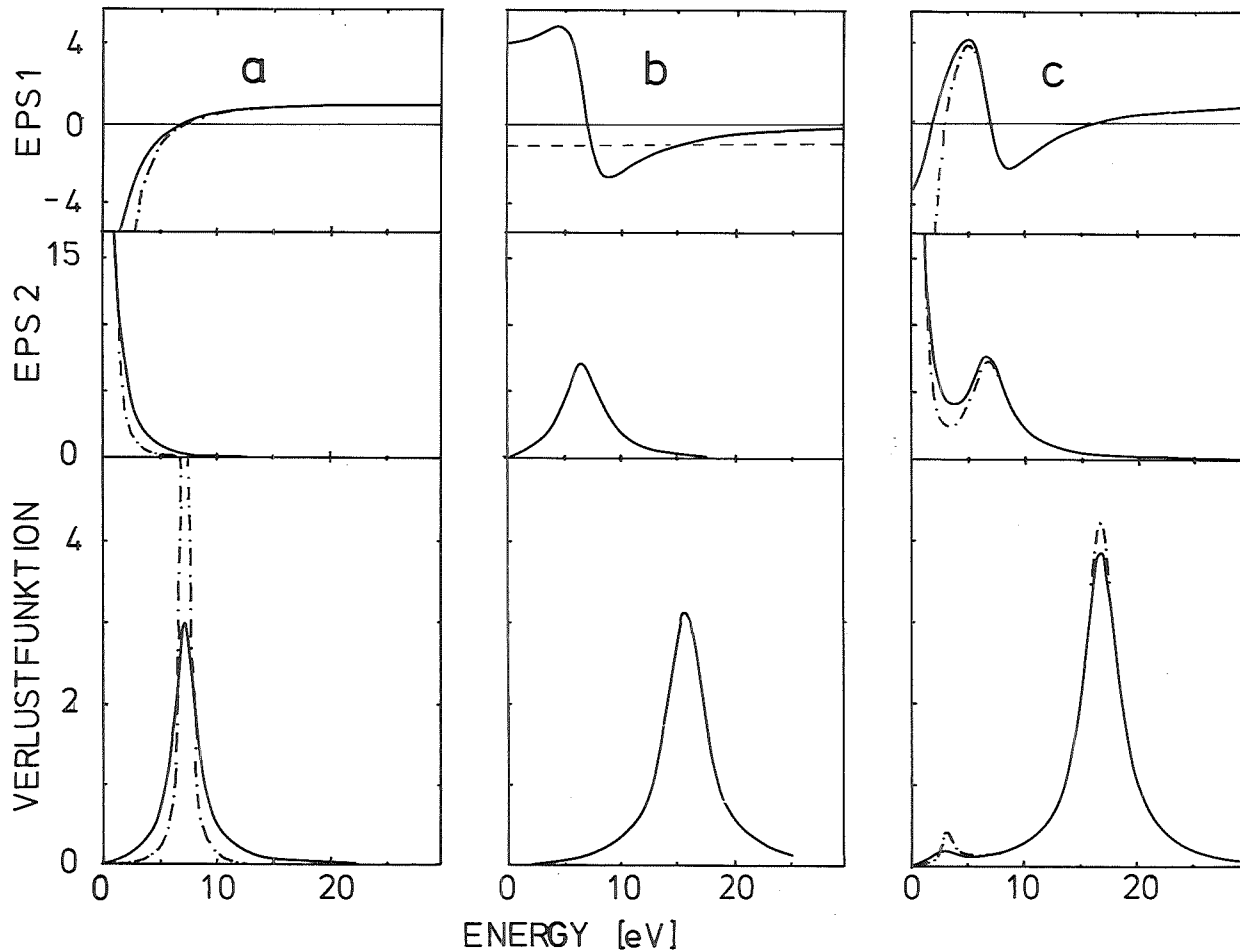


Abb. 10  
 Zur Demonstration der Dämpfung des  
 2.8 eV Plasmons in TiN und VN

- a. Drude-Anteil; Drudeelektronen-  
 konzentration entsprechend der im TiN  
 unterbrochen  $\Gamma = 1.5$  eV (wie TiN)  
 ausgezogen  $\Gamma^0 = 3.0$  eV (wie VN)
- b.  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  eines starken Oszillators  
 bei 7 eV  $\epsilon_2$  unten ist die Verlust-  
 funktion des Oszillators alleine  
 eingezeichnet.
- c. Überlagerung von a und b.  
 Durch das positive  $\epsilon_1$  des Oszillators  
 wird der Nulldurchgang von  $\epsilon_1$  zu  
 kleineren Energien hin verschoben.  
 Das Maximum bei ca. 3 eV ist ein  
 Rest des Drudeplasmons von Fall a).  
 Unterschiedliche Drudedämpfungs-  
 konstanten bewirken unterschiedliche  
 Dämpfung des 2.8 eV Plasmons.  
 Unterbrochen  $\Gamma = 1.5$  eV  
 ausgezogen  $\Gamma^0 = 3.0$  eV.  
 Interbandübergänge bei ca. 3.0 eV im  
 Minimum von  $\epsilon_2$  können eine weitere  
 Dämpfung des Plasmons bewirken, was  
 bei TiC der Fall ist.

verursacht und hat keinen Bezug zu den Hartstoffen. Die Valenzelektronenkonzentration von TiN ist mit  $0.473 \text{ El}/\text{\AA}$  beträchtlich größer, da hier nur vereinfachend Drudeelektronen und ein Oszillator angenommen wurde. Die Hartstoffe enthalten aber beträchtlich mehr gebundene Elektronen. Das Verlustspektrum von VN kann simuliert werden, wenn man das Drude-Verhalten stärker dämpft ( $\Gamma_0 = 3 \text{ eV}$ ). Dieser Fall ist durch die durchgezogene Linie in Abb. 10 a-c dargestellt. Durch die größere Dämpfung fällt das Drude- $\epsilon_2$  langsamer ab. Das bewirkt einen größeren Wert im Minimum vom Gesamt- $\epsilon_2$  in Abb. 10 c. Infolgedessen wird die resultierende Verlustfunktion stärker gedämpft. Sind weitere Interbandübergänge bei kleinen Energien vorhanden, besonders im Minimum des Gesamt- $\epsilon_2$  (also bei 2.8 eV), so wird das Plasmon überdämpft und kann nicht mehr beobachtet werden. Das ist in TiC der Fall und deckt sich mit Beobachtungen an optischen Messungen. TiC zeigt nach Ref. 9 und Ref. 37 bis hinab zu 0.1 eV noch starke Interbandabsorption. Die Ursache für diese niederenergetischen Interbandübergänge in TiC werden im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

#### 4.1.1.2 Übergangswahrscheinlichkeiten

Die Übergangswahrscheinlichkeit pro Elektron ist definiert als

$$W(\omega) = \frac{2}{\pi \omega_p^2} \omega \cdot \epsilon_2 \quad (1)$$

Wie Gleichungen (4)-(6) in Abschnitt 3.1.2 zeigen, wird in  $W(\omega)$  die Lage und Stärke der Übergänge direkt sichtbar. Die Übergänge - oder im phänomenologischen Bild Oszillatoren - werden durch die Bandstruktur bestimmt. Gute Bandstrukturrechnungen sind daher für eine Interpretation der Übergangswahrscheinlichkeiten von großem Nutzen. Für alle in dieser Arbeit gemessenen Hartstoffe gibt es Bandstrukturrechnungen von Neckel et al.<sup>5</sup>, die jedoch den Nachteil haben, daß sie nur bis wenige eV oberhalb der Fermienergie berechnet wurden. Übergänge von besetzten Zuständen in Zustände, die darüberliegen, können mit diesen Rechnungen nicht interpretiert werden.



Aus diesem Grund wurden für TiC, TiN, VC und VN neue Bandstrukturrechnungen durchgeführt<sup>67</sup>. Nach dem selbstkonsistenten Gauß-LCAO-Verfahren von Hamann und Appelbaum<sup>69</sup> wurden mit einem Satz von insgesamt 31 Basisfunktionen an 89 K-Punkten im irreduziblen 1/48 Teil der Brillouin-Zone jeweils 31 Energieeigenwerte bestimmt. Mit dem großen Basissatz konnten auch Zustände, die weit über der Fermienergie liegen, gut beschrieben werden. Weiterhin wurde mit der Tetraëdermethode<sup>74</sup> die totale Zustandsdichte die genaue Lage der Fermienergie, die Zustandsdichte an der Fermienergie, die mittlere quadrierte Fermigeschwindigkeit sowie mit einem modifizierten Programm die optisch kombinierte Zustandsdichte entsprechend Gl. (5) (Abschn. 3.1.2) berechnet<sup>68</sup>. Diese kombinierten Zustandsdichten entsprechen, wie in Abschnitt 3.1.2 gezeigt wurde, dem Interbandbeitrag zur Übergangswahrscheinlichkeit unter der Annahme, daß die Oszillatorenstärken für alle Übergänge eins sind (Gl. (4)-(6), Abschn. 3.1.2). Die totalen Zustandsdichten von TiC, TiN, VC und VN, die mit den oben beschriebenen Verfahren berechnet wurden, sind in Abb. 11a-d zu sehen. Als Energienullpunkt wurde die Fermienergie gewählt. Ein Vergleich mit den Rechnungen von Neckel et al.<sup>5</sup> ergab gute Übereinstimmung. Etwa 6-8 eV oberhalb  $E_F$  werden neue Zustände sichtbar, die höheren Orbitalen (Metall 4s, 4p; Nichtmetall 3s, 3p, 3d) zugeordnet werden müssen. In den Rechnungen von Neckel et al. waren diese Zustände nicht mehr enthalten.

Die durch Kramers-Kronig-Analyse bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten sind in Abb. 12 a-d gezeigt (ausgezogene Kurven). Die kombinierten Zustandsdichten, die mit den oben beschriebenen Verfahren aus den Gauß-LCAO-Bandstrukturdaten berechnet wurden, sind ebenfalls eingetragen (unterbrochene Linien). Auch hier zeigen Karbid- und Nitridspektren untereinander große Ähnlichkeit. Die Übergangswahrscheinlichkeiten steigen in den Karbiden bis etwa 5 eV kontinuierlich an. In den Nitridspektren fallen sie zunächst ab und steigen dann monoton bis etwa 6 eV an. In TiN bildet sich dabei ein tiefes Minimum aus. Es liegt bei 2.8 eV. In VN liegt das Minimum bei 3.1 eV. Es ist

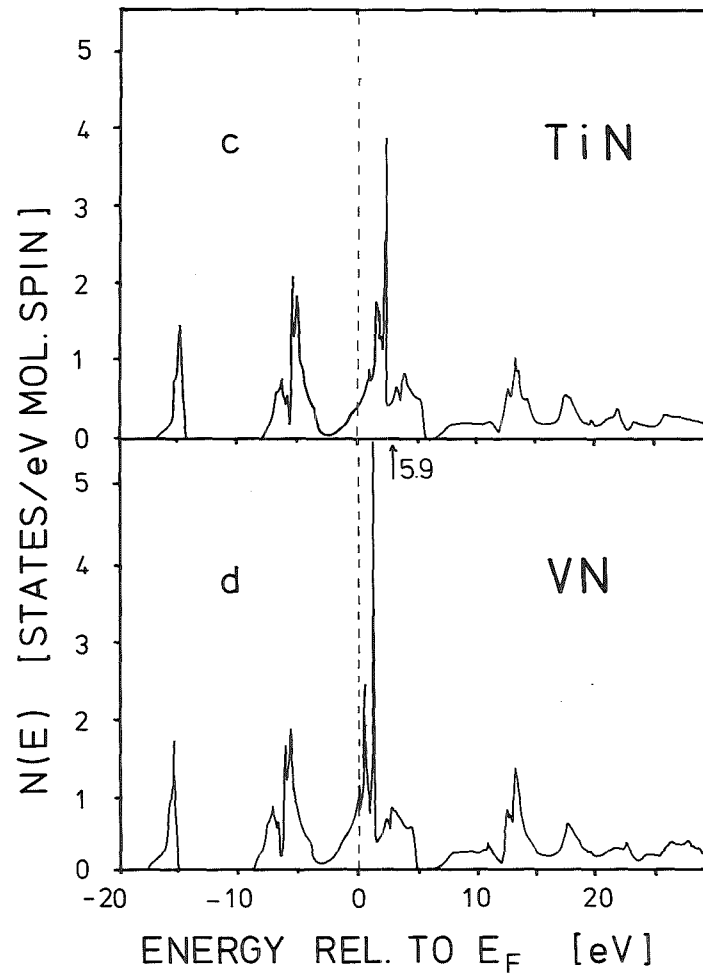
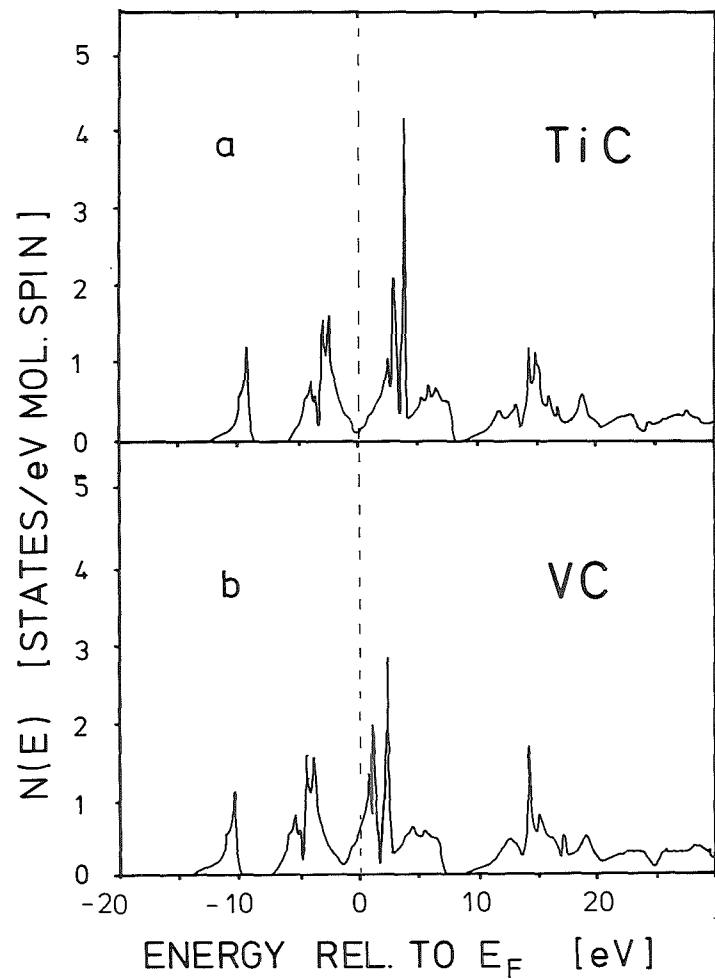


Abb. 11 a)-d) Totale Zustandsdichten aus Gauß-LCAO-Bandstrukturrechnungen von TiC, TiN, VC und VN

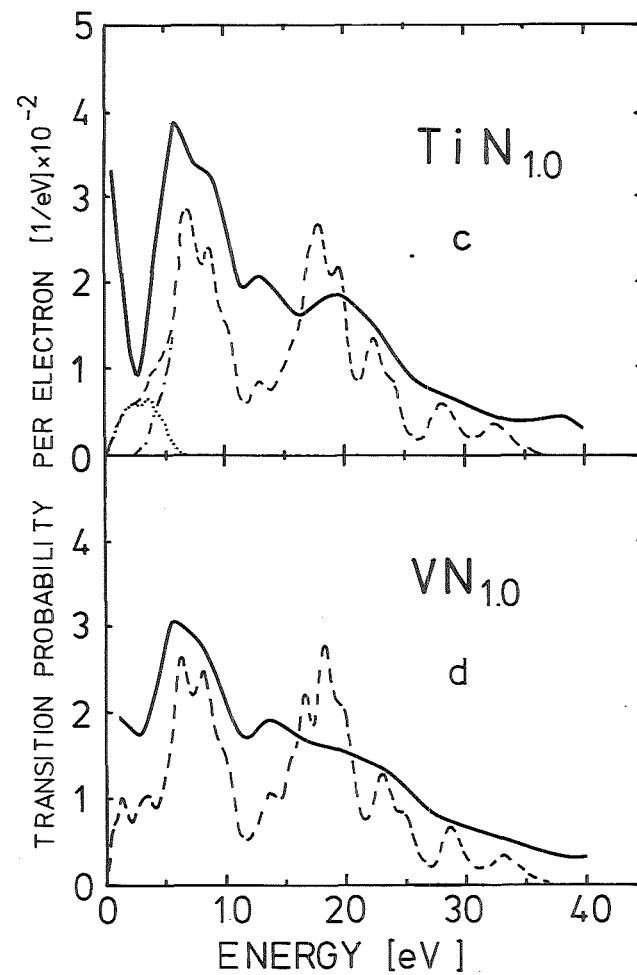
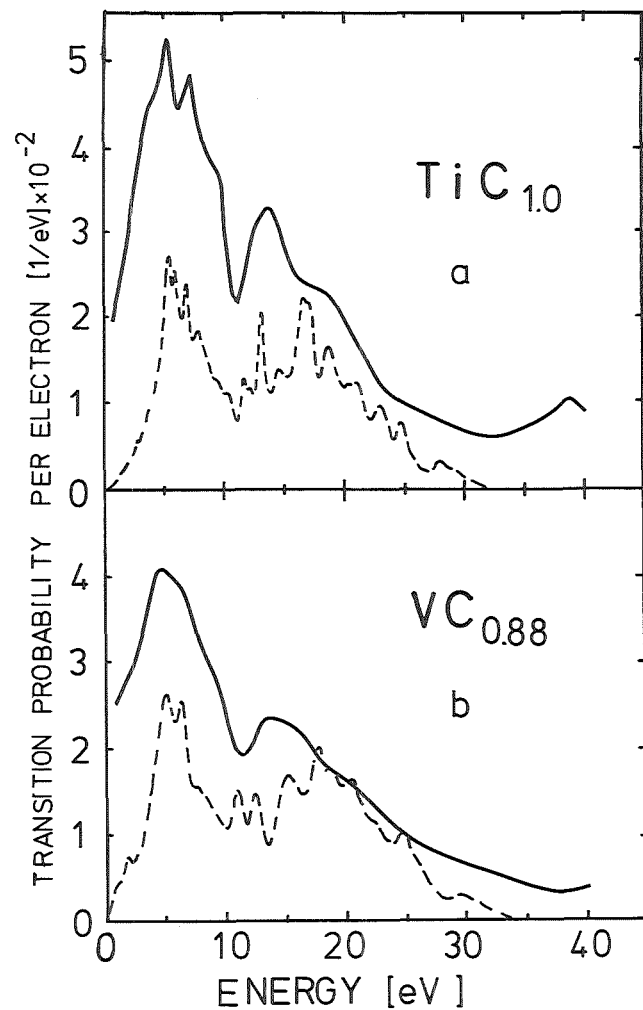


Abb. 12 a)-d) Übergangswahrscheinlichkeiten von TiC, TiN, VC und VN (durchgezogen)  
 Unterbrochene Kurven: Kombinierte Zustandsdichten aus den Gauß-LCAO-Bandstrukturrechnungen. Im TiN  
 Spektrum sind die dipolverbotenen Übergänge zwischen den d-Bändern (punktiert) und die Übergänge  
 ohne die d-d-Übergänge (strich-punktiert) gesondert eingezeichnet (siehe auch im Text)

aber viel flacher als in TiN. Die Lage der Minima in den Übergangswahrscheinlichkeiten ist nach Gl. (1) und Gl. (2) des vorhergehenden Abschnitts mit den Maxima der Verlustfunktion verknüpft. Das dielektrische Verhalten von metallischen Leitern wird bei kleinen Energien sowohl vom Drude-Verhalten als auch von Interband-Übergängen bestimmt. Das wurde in Abschnitt 3.1.2 und 3.1.3 ausführlich beschrieben. Setzen die Interband-Übergänge erst bei Energien ein, die größer als die Drude-Dämpfungs-konstante  $\Gamma_0$  sind, so hat die resultierende Übergangswahrscheinlichkeit die Form einer Lorentzkurve mit dem Schwerpunkt bei  $\omega = 0$  (Gl. (3) Abschn. 3.1.3). Eine Auftragung nach Gl. (4)-(6) desselben Abschnitts ergibt dann eine Gerade, aus deren Steigung und Achsenabschnitt die Drude-Parameter  $f_0$  und  $\Gamma_0$  bestimmt werden können. In Abb. 13 ist diese Auftragung für TiC, TiN und VN abgebildet.

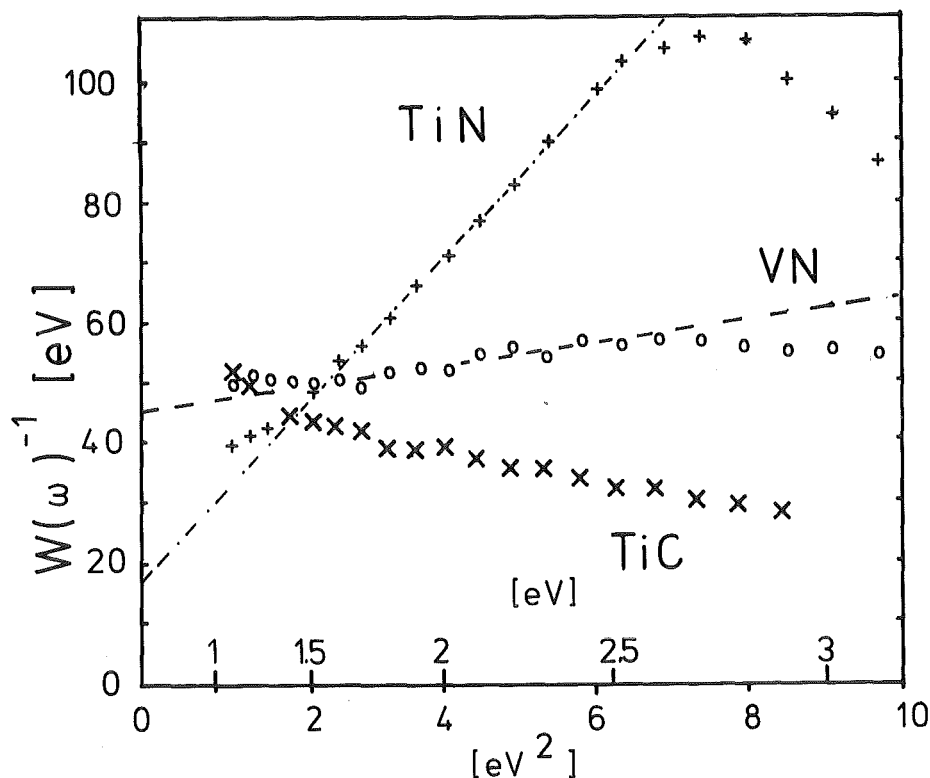


Abb. 13 Zur Demonstration des Drudeverhaltens in TiN und VN. Aus positiver Steigung und Achsenabschnitt lassen sich die Drude-Parameter bestimmen.

Bei TiN ist das Drude-Verhalten am deutlichsten sichtbar. Aus Achsenabschnitt und Steigung ergab sich:  $f_0 = 0.10$ ;  $\Gamma_0 = 1.4$  eV. Wie schon ein Vergleich der Übergangswahrscheinlichkeiten für VN und TiN zeigt, liegt bei VN das Drude-Verhalten auf einem sehr großen "Interband-Untergrund". Daher können die Drude-Parameter von VN nur als obere Grenze abgeschätzt werden. Für VN wurden folgende Werte bestimmt:  $f_0 \leq 0.16$ ;  $\Gamma_0 \leq 4.3$  eV.

Die Drude-Plasmafrequenz läßt sich aus  $f_0$  nach Gl. (7) aus Abschn. 3.1.3 bestimmen. Diese Größe ist über Gl. (8) desselben Abschnitts mit den Transporteigenschaften der Elektronen der Fermifläche verknüpft<sup>70-73</sup>. Die dazu notwendigen Größen  $N(E_F)$  und  $\langle v_F^2 \rangle$  wurden bei der Bestimmung der totalen Zustandsdichte mitberechnet. In Tabelle 3a sind die Drude-Parameter für TiN und VN sowie zum Vergleich die Werte aus den Ref. 33-36 eingetragen. In Tabelle 3b sind  $N(E_F)$ ,  $\langle v_F^2 \rangle$  sowie die theoretisch berechnete Drude-Plasmafrequenz eingetragen. In TiC und VC ließ sich kein Drudeverhalten bestimmen, was schon in Abb. 13 an der negativen Steigung der TiC-Kurve sichtbar wird. Bei den Karbiden muß daher angenommen werden, daß Interbandübergänge auch bei kleinen Energien noch stark zur Übergangswahrscheinlichkeit beitragen und das Drudeverhalten verdecken. Lynch et al.<sup>9</sup> konnten in TiC bis 0.1 eV noch starke Interbandabsorption beobachten, die das Drude-Verhalten verdeckten. Die starken Interbandübergänge in den Karbiden können durch die Bandstruktur erklärt werden. In TiC liegt die Fermienergie genau im Minimum der Zustandsdichte. Die Dichte der Nichtmetall (NM) p-Zustände und Metall (M)-d Zustände ist im Valenzband (den p-Bändern) bis zur Fermienergie annähernd gleich (s. auch Abb. 2). Unterhalb der Fermienergie steigt die NM p-Zustandsdichte oberhalb die M-d-Zustandsdichte. Wegen des starken Überlapps von NM-p- und M-d-Orbitalen sind auch bei kleinen Energien noch Übergänge aus den NM-p in M-d Zustände möglich, die das Drudeverhalten verdecken. Dagegen liegt in TiN die Fermienergie in den d-Bändern, wo der Anteil an NM-p-Zuständen an der Gesamtzustandsdichte sehr

Tabelle 3a Drude-Parameter für TiN und VN. Zum Vergleich sind Literaturwerte mit ihren Referenzen angegeben. Sie streuen stark

	$\Gamma_0$ (eV)	$f_0$	$\hbar\omega_{po}$ (eV)
TiN	1.4	0.1	8.7
VN	>4.3	<0.16	<11.8
TiN Ref. 33	0.6-0.8	0.067	6.9-7.0
TiN Ref. 34	1.3	0.1	8.7
TiN <sub>0.94</sub> Ref. 35	1.22	0.11	8.9
TiN Ref. 36	0.3	0.055	6.3

Tabelle 3b Transporteigenschaften an der Fermienergie

	$N(E_F)$ (States Molekül eV Spin)	$\langle v_F^2 \rangle \times 10^{16}$ (cm <sup>2</sup> /sec <sup>2</sup> )	$\hbar\omega_{po}$ (eV)
TiN	0.42	0.51	7.7
TiC	0.17	.31	3.7
VC	.58	.20	5.9
VN	.92	.21	7.7

klein ist. Etwa bis 2.5 eV unter- und oberhalb der Fermienergie bleibt die Dichte der NM-p Zustände sehr klein. Damit stehen für Übergänge bis etwa 2.5 eV praktisch nur d-Zustände zur Verfügung, die stark am Metall lokalisiert sind. Solche d-d Übergänge sind dipolverboten. Bis 2.5 eV sind daher Interbandübergänge in TiN stark unterdrückt, so daß das Drude-Verhalten ungestört beobachtet werden kann. Zur Veranschaulichung wurden in Abb. 12c die kombinierte Zustandsdichte der d-d-Übergänge gesondert berechnet und eingezeichnet (punktiert). Außerdem wurde die kombinierte Zustandsdichte ohne die d-d Übergänge berechnet (strich-punktiert). Man sieht, daß in TiN die Übergänge aus NM-p in die M-d Zustände bei etwa 2.8 eV, genau dem Minimum in der Übergangswahrscheinlichkeit, einsetzen.

In VN sind die Verhältnisse ähnlich wie in TiN. Die NM-p-Zustandsdichte in den d-Bändern ist bei VN jedoch größer (s. Abb. 2). Wegen der größeren NM-p Anteils in den d-Bändern sind zwischen diesen Bändern mehr Übergänge möglich als in TiN— die zu dem beobachteten "Interband-Untergrund" beitragen. Das Drude-Verhalten ist jedoch noch sichtbar. In VC nimmt die NM-p-Zustandsdichte im unteren Bereich der d-Bänder weiter zu, so daß noch mehr Übergänge möglich werden, die schließlich das Drude-Verhalten völlig verdecken.

Zwischen 5 und 10 eV zeigen alle Spektren ein breites Maximum. Im TiC-Spektrum sind noch zwei scharfe kleine Maxima sowie zwei Schultern überlagert. In den anderen Spektren sind ebenfalls Schultern erkennbar. Wie schon ein Vergleich mit den totalen Zustandsdichten in Abb. 11a-d zeigt, kommen für diese Strukturen nur Übergänge von den besetzten p-Bändern in unbesetzte d-Bänder in Frage. Im Falle von TiC entsprechen die beiden Maxima Übergängen aus Gebieten hoher Zustandsdichte, etwa 3 und 4 eV unterhalb  $E_F$  in Gebiete mit hoher Zustandsdichte, etwa 3 eV oberhalb  $E_F$ . Die Schultern können auf gleiche Weise erklärt werden. Selbstverständlich werden diese Details auch von der berechneten kombinierten Zustandsdichte richtig wiedergegeben. Die Vorderflanke des breiten Maximums wandert von TiC

über VC, TiN und VN zu immer höheren Energien, je nach Lage der Fermienergie. Da  $E_F$  je nach Valenzelektronenkonzentration mehr oder weniger weit in den d-Bändern liegt, setzen die p-d Übergänge je nach Lage auch erst bei höheren Energien ein. In TiC sofort, in TiN wie die vorangegangenen Diskussionen gezeigt haben, ab etwa 2.8 eV, in VN noch darüber. Die kombinierten Zustandsdichten geben diese Verschiebung ebenfalls korrekt wieder. Die totale Breite der p-d-Bänder kann aus den Spektren durch Extrapolation auf etwa 12-15 eV abgeschätzt werden, was mit den Rechnungen übereinstimmt.

Jenseits der p-d-Übergänge sehen die Spektren in den Karbiden und Nitriden unterschiedlich aus. Das Maximum bei 13.5 eV in TiC und VC entspricht Übergängen aus den Kohlenstoff 2s-Bändern in die d-Bänder. Diese Übergänge überlappen an ihrer niederenergetischen Seite mit den p-d-Übergängen. Deshalb bildet sich zwischen den beiden Übergängen nur ein Minimum und keine Lücke aus. Die Schultern um 19 eV werden durch Übergänge aus den p-Bändern in Zustände über den d-Bändern verursacht. Das Maximum dieser Zustände liegt in TiC etwa 15 eV über  $E_F$ , das Maximum der p-Zustandsdichte etwa 3-4 eV unterhalb  $E_F$ , was zusammen etwa 19 eV ergibt. In den Nitridspektren ist bei 13.5 eV ein Maximum erkennbar, das Übergängen zwischen den p-Bändern und Zuständen über den d-Bändern entspricht. Zustände etwa 9 eV oberhalb  $E_F$  wurden in  $N_K$ -Absorptionskantenspektren von TiN und VN gesehen<sup>31</sup>, (s. Abschn. 4.2.1). Zählt man zu diesen 9 eV wiederum 4-5 eV für die Lage des p-Maximums unterhalb  $E_F$ , so erhält man etwa die beobachteten 13.5 eV. Die Schulter bei 19 eV in VN und das ausgeprägte Maximum in TiN entsprechen Übergängen aus den Stickstoff 2s-Bändern in die freien d-Bänder. Bei diesen Energien überlagern sich natürlich Übergänge aus den p-Bändern in Zustände über den d-Bändern. Die kombinierten Zustandsdichten beschreiben die Lagen der Maxima der Übergangswahrscheinlichkeiten gut. Die Intensitäten werden jedoch nicht richtig wiedergegeben. Das liegt an der Vernachlässigung der Matrixelemente, die die Intensitäten entscheidend beeinflussen. Im Extremfall, bei Fehlen von Endzuständen geeigneter Symmetrie, führen Matrixelemente zu sogenannten Dipol-verbotenen Übergängen. Ein Beispiel dafür die die besprochenen d-d-Übergänge in TiN. Man sollte deswegen die Abweichungen der Intensitäten nicht überbewerten.



Die berechneten kombinierten Zustandsdichten zeigen vor allem bei höheren Energien mehr Struktur als die experimentell bestimmten Spektren. Das kann auf Lebensdauer-effekte zurückgeführt werden, die bei der Berechnung vernachlässigt wurden. Bei einem optischen Übergang wird ein Elektron aus dem Valenz- ins Leitungsband angehoben. Dabei entsteht ein Loch im Valenzband, ein zusätzliches Elektron ist im Leitungsband. Die Lebensdauer sowohl des Loches als auch des angeregten Zustandes ist in der Nähe der Fermienergie am größten. Sie nimmt ab, je weiter Ausgangs- und Endzustand von der Fermienergie entfernt sind und macht sich in einer Verschmierung der Spektren bemerkbar.

#### 4.1.2 Einfluß von Nichtmetallfehlstellen

Der Einfluß von Nichtmetallfehlstellen auf die optischen Eigenschaften wurde an allen Verbindungen untersucht. Die TiC-Proben waren für diese Messungen besonders geeignet, weil sie für Nichtmetall/Metall-Verhältnisse von 0.6 bis 1.0 zur Verfügung standen.

In Abb. 14a sind die Verlustfunktionen für die TiC-Proben mit unterschiedlichem C/Ti-Verhältnis abgebildet. Die Verlustfunktionen von  $\text{TiN}_{0.9}$ ,  $\text{VC}_{0.8}$  und  $\text{VN}_{0.82}$  sind in Abb. 14 b zu sehen.

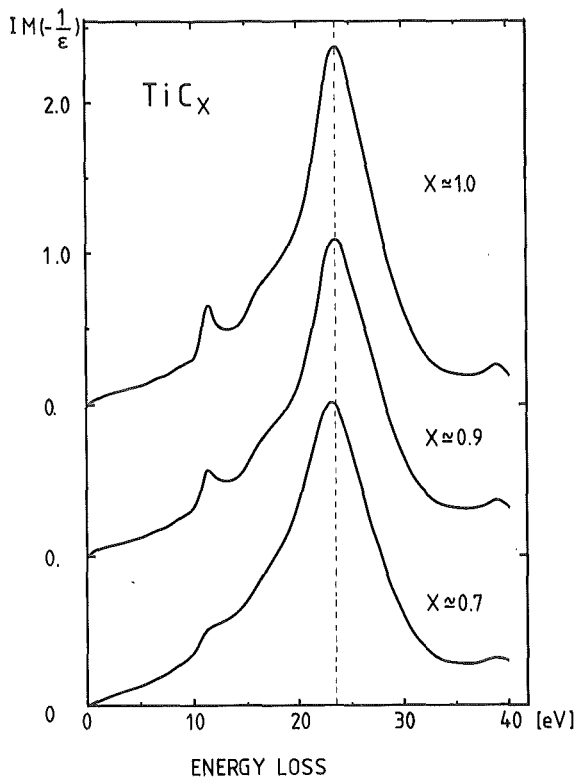


Abb. 14a) Stöchiometrieabhängigkeit der Verlustfunktion in TiC. Die Lage des Volumenplasmons bei 23.4 eV in  $\text{TiC}_{1.0}$  ist strichliert eingetragen.

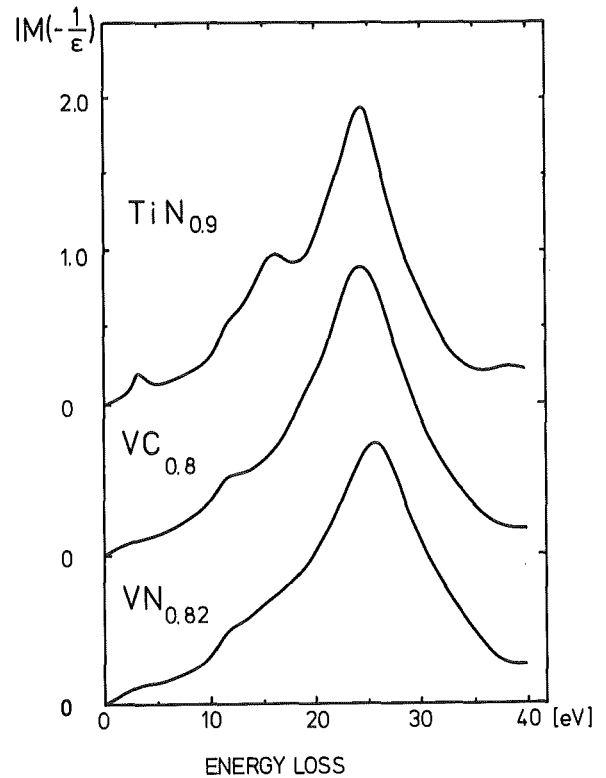


Abb. 14b) Verlustfunktionen von unterstöchiometrischem VC, TiN und VN

An allen Spektren werden die Strukturen mit zunehmender Nichtmetallfehlstellenkonzentration breiter und verwaschener. Sehr deutlich ist das an dem Maximum bei 11.5 eV und dem darauffolgenden Minimum an TiC zu sehen. Die Spektren in Abb. 14b zeigen das gleiche Verhalten, wie man aus einem Vergleich mit Abb. 9b-d sieht.

Die Lage des Volumenplasmons ist wegen der kleineren Valenzelektronenkonzentration in den unterstöchiometrischen Verbindungen zu kleineren Energien verschoben. Zur Verdeutlichung ist die Lage des Volumenplasmons in  $\text{TiC}_{1.0}$  bei 23.4 eV in Abb. 14a strichliert eingezeichnet. Die Verschiebung der Plasmons ist jedoch kleiner als es der nominalen Erniedrigung der Valenzelektronenkonzentration entspräche. In Tabelle 2, Abschnitt 4.1.1.1 sind die Werte für die unterstöchiometrischen Verbindungen zusammen mit den Ergebnissen für die stöchiometrischen Proben angegeben. In TiN ist die Plasmaanregung bei 2.8 eV für  $\text{TiN}_{1.0}$  nach 3.3 eV in  $\text{TiN}_{0.9}$  verschoben. Gegenüber der stöchiometrischen Verbindung ist das Plasmon breiter und schwächer ausgebildet. Die entsprechende Anregung ist in  $\text{VN}_{0.82}$  so überdämpft, daß sie im Spektrum nicht mehr genau lokalisiert werden kann.

Die Drude-Parameter als Funktion des Stickstoff-Gehalts von  $\text{TiN}_x$ -Sputterschichten wurden von Rivory et al.<sup>34</sup> aus Reflektionsdaten bestimmt. Dabei blieb die Drude-Plasmafrequenz  $\omega_{po}$  weitgehend unabhängig von der Leerstellenkonzentration, während die Dämpfungskonstante  $\Gamma_0$  von 1.3 eV für  $N/\text{Ti} = 1.0$  auf 1.9 eV für  $N/\text{Ti} = 0.55$  zunahm.

Die Verschiebung und Verbreiterung des Plasmons in TiN kann mit dem einfachen Modell, das in Zusammenhang mit Abb. 10 a-c diskutiert wurde, verstanden werden. Das Drude-Verhalten ändert seine Stärke als Funktion der Leerstellenkonzentration nicht. Es ist jedoch gegenüber der stöchiometrischen Verbindung stärker gedämpft. Der Oszillator bei etwa 7 eV entspricht, wie in Abschn. 2.1.1.2 beschrieben wurde, Übergängen aus den besetzten N-2p Bändern in unbesetzte Ti 3d-Bänder. Dieser Oszillator wird schwächer, je weniger Stickstoffatome und damit Stickstoffzustände

vorhanden sind. Als Folge verschiebt sich um unterstöchiometrischen TiN das Minimum im Gesamt- $\epsilon_2$  in Analogie zu Abb. 10 c zu höheren Energien. Die resultierende Verlustfunktion hat ein Maximum bei 3.3 eV und ist wegen der größeren Drude-Dämpfungs-konstante stärker gedämpft.

Die größere Drude-Dämpfungs-konstante kann durch eine erhöhte Zahl von Streuzentren im unterstöchiometrischen TiN erklärt werden, die die Lebensdauer der Zustände an der Fermienergie verkürzen.

Der Einfluß von Nichtmetallfehlstellen auf die Übergangswahrscheinlichkeiten von TiC ist in Abb. 15 zu sehen. Zwischen den Spektren von  $\text{TiC}_{1.0}$  und  $\text{TiC}_{0.9}$  sind nur geringe Unterschiede im Bereich des Minimums bei 12 eV und des Maximums bei 13.5 eV sichtbar. Diese Strukturen sind auf Übergänge aus den C-2s Bändern in unbesetzte Ti-3d-Bänder zurückzuführen (s. Abschn. 4.1.1.2). Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt werden diese Übergänge schwächer. Zwischen dem Spektrum von  $\text{TiC}_{0.7}$  und  $\text{TiC}_{0.9}$  sind große Unterschiede. Sämtliche Feinstrukturen im Bereich

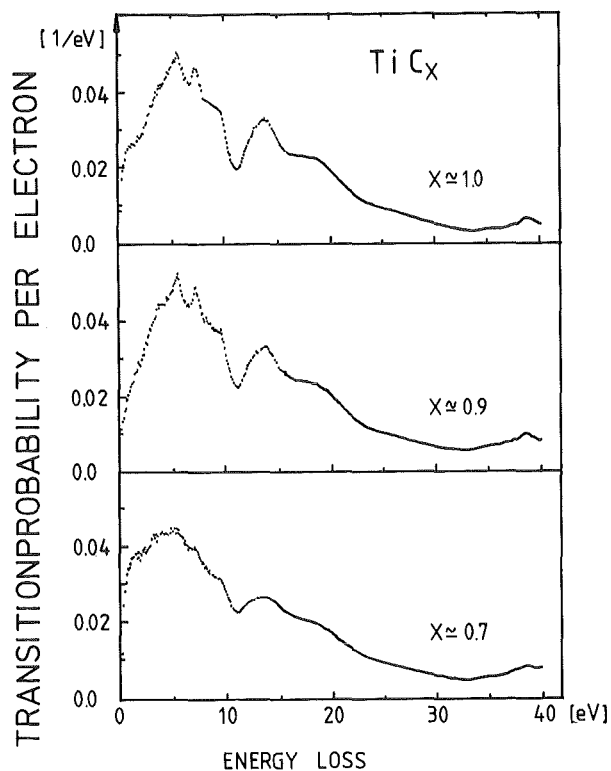


Abb. 15

Übergangswahrscheinlichkeiten von  $\text{TiC}_x$  als Funktion des Kohlenstoffgehalts

der p-d-Übergänge bei etwa 7 eV sind so stark verbreitet, daß sie nur noch andeutungsweise sichtbar sind. An der Vorderflanke dieses Maximums ist die Übergangswahrscheinlichkeit gegenüber der stöchiometrischen Verbindung deutlich erhöht. Wegen des geringen Kohlenstoffgehalts sind die Strukturen bei 13.5 eV weiter abgeflacht und verwaschen.

Nichtmetallfehlstellen verkürzen auch die Lebensdauer der Zustände im Valenz- und Leitungsband, wie sie auch die Lebensdauer der Zustände an der Fermienergie beschränken. Als Folge verbreitert sich neben dem Drude-Beitrag auch der Interband-Beitrag zu den Übergangswahrscheinlichkeiten. Für die beobachtete erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit bis etwa 4 eV bieten Ries und Winter<sup>13</sup>, Schwarz und Rösch<sup>14</sup> sowie die Superzellen-Bandstrukturrechnungen an unterstöchiometrischem NbO von Bohnen und Weber<sup>85</sup> und Wimmer et al.<sup>84</sup> eine Interpretationsmöglichkeit. In allen diesen Arbeiten wurden als Folge der Nichtmetallfehlstellen neue Defektzustände wenig unterhalb der Fermienergie gefunden. Übergänge aus diesen Defektzuständen in unbesetzte Leitungsbandniveaus würden eine gegenüber der stöchiometrischen Verbindung erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit ergeben.

## 4.2 NICHTMETALL K-KANTEN

### 4.2.1 Stöchiometrische Verbindungen

Dank der variablen Impuls- und Energieauflösung des Spektrometers konnten Ströme bis 90 nA durch das Spektrometer transmittiert und hinter dem Analysator gemessen werden (s. auch Abschn. 2.2). Die Impuls- und Energieauflösung wurde dazu auf  $0.3 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $0.3 \text{ eV}$  verschlechtert. Auf diese Weise konnten Anregungen, die einen kleinen Wirkungsquerschnitt hatten, mit guter Auflösung gemessen werden. Ein Beispiel dafür sind die Nichtmetall K- und die Metall  $L_{2,3}$ -Kanten. Die Nichtmetall K-Absorptionskanten von TiC, TiN, VC und VN sind in Abb. 16 a-d zu sehen (ausgezogene Linien). An den gemessenen Spektren wurde ein energieabhängiger Untergrund der Form

$$U(E) = A \cdot E^B \quad (1)$$

bestimmt. E ist die Energie, A und B sind Parameter, die an das Spektrum vor der Kante angepaßt wurden. Der Untergrund nach Gl. (1) wurde über das Spektrum hin extrapoliert und davon abgezogen. Das Differenzspektrum wurde auf die maximale Intensität normiert. Der Abstand Fermienergie - Nichtmetall 1s-Niveau ist  $281.5 \text{ eV}$  und  $282.6 \text{ eV}$  für TiC und VC sowie  $397.0 \text{ eV}$  und  $396.8 \text{ eV}$  in TiN und VN. Aus XPS-Messungen wurde in Ref. 24 für TiC ein Wert von  $281.4 \text{ eV}$  für das C-1s Niveau und in Ref. 16 für TiN ein Wert von  $397.4 \text{ eV}$  für das N-1s Niveau angegeben. Die entsprechenden Werte von atomarem Kohlenstoff und Stickstoff schwanken in der Literatur <sup>76,77</sup> zwischen  $283.8 - 284.7 \text{ eV}$  für das C 1s und  $399.4 - 409.9 \text{ eV}$  für das N 1s-Niveau. Die Verschiebung der C und N-1s Niveaus in den Hartstoffen

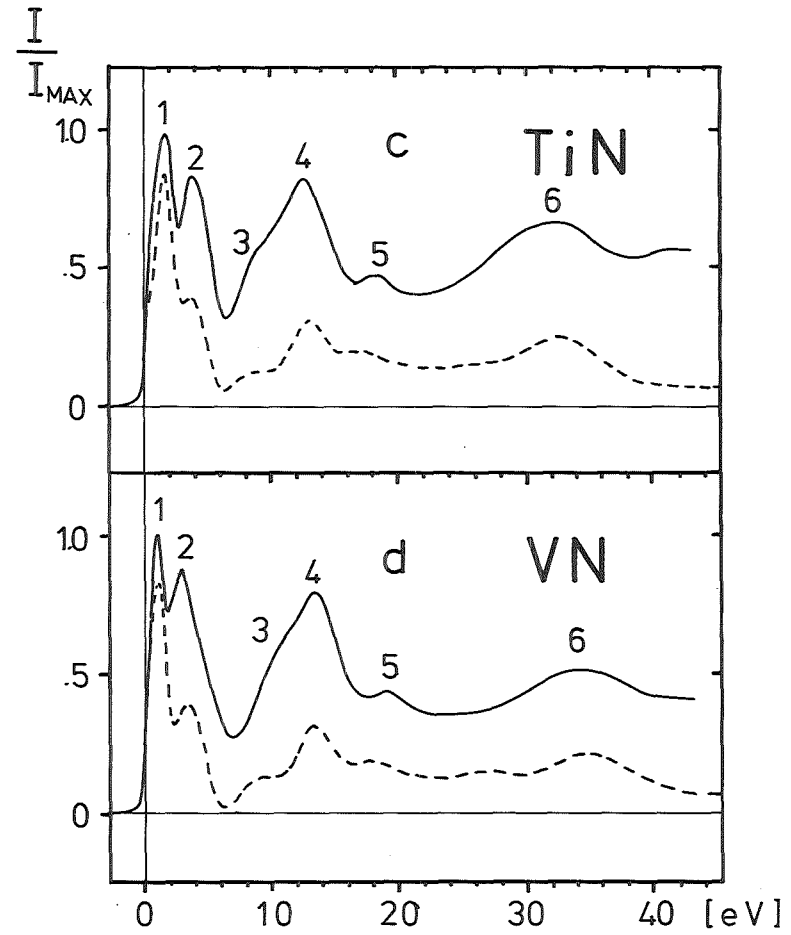
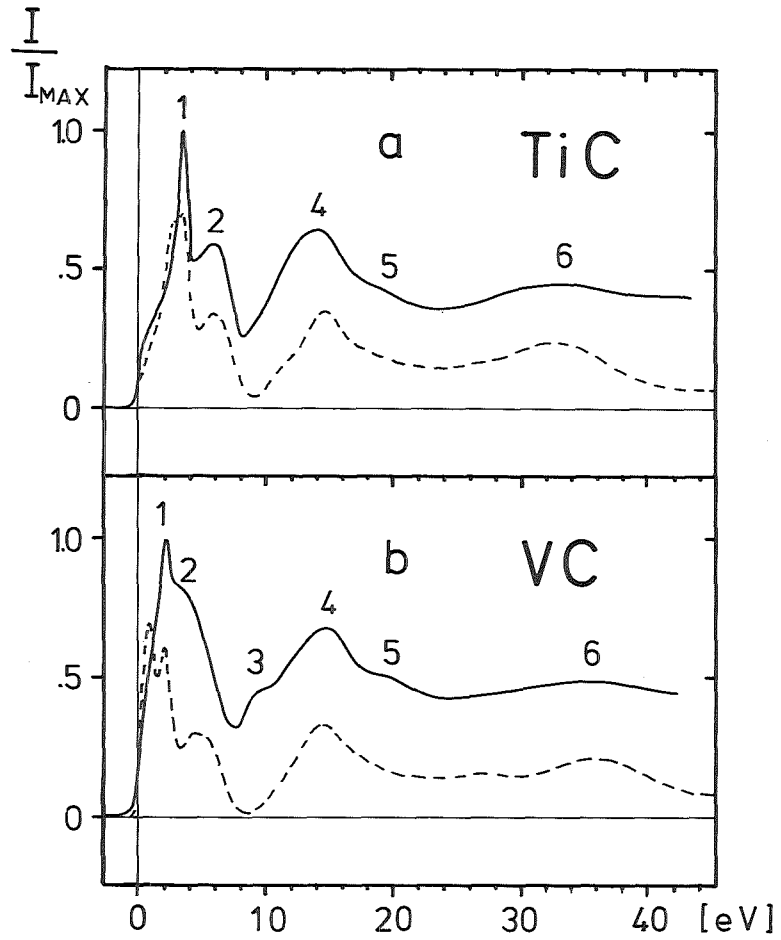


Abb. 16a)-d) Nichtmetall K-Kanten (ausgezogen); strichliert: unbesetzter Teil der totalen Zustandsdichte gefaltet mit einer Gaußfunktion mit energieabhängiger Halbwertsbreite

zu niederen Energien ist in qualitativer Übereinstimmung mit einem Ladungstransfer vom Metall ins Nichtmetall, wie sie auch durch die Bandstrukturrechnungen von Neckel et al.<sup>5-7</sup> berechnet wurden.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben wurde, ist die Intensität oberhalb der Kante der lokalen Dichte der unbesetzten Zustände am Nichtmetallatom mit einem Drehimpuls  $l = 1$  bezüglich dieses Nichtmetallatoms proportional. Durch Überlapp (Hybridisierung) tragen zu dieser lokalen p-artigen Zustandsdichte auch andere Orbitale, insbesondere Metall d-Orbitale bei, so daß die Spektren eine Abbildung der totalen Zustandsdichte ergeben sollten. Es wurde daher der unbesetzte Teil der totalen Zustandsdichte (s. Abschn. 4.1.1.2 und Abb. 11a-d) mit einer Gaußfunktion mit der energieabhängigen Halbwertsbreite

$$\Delta E = 0.6 \text{ eV} + 0.15 (E - E_F) \quad (2)$$

gefaltet. Der konstante Teil enthält alle Beiträge, die von der endlichen Spektrometerauflösung und der Lebensdauer des Lochs in der 1s Schale herrühren. Der energieabhängige Term berücksichtigt die Verbreiterung durch die endliche Lebensdauer des angeregten Zustands. Die Lebensdauer in einem idealen Kristall ist bei  $E_F$  unendlich und nimmt mit dem Abstand von der Fermienergie stark ab. Der genaue Wert (0.15) wurde aus einer von Müller et al.<sup>65</sup> angegebenen Kurve durch eine einfache lineare Anpassung bestimmt. Die verbreiterten Kurven sind in Abb. 16a-d strichliert eingezeichnet. Die Lage der Fermienergie bei TiC im Minimum der Zustandsdichte wird deutlich sichtbar. Mit zunehmender Valenzelektronenzahl steigt  $E_F$  an, da mehr Zustände besetzt werden. Bei VC, TiN und VN wird daher der Abstand Kante-Maximum 1 immer kleiner. Die Nitridspektren zeigen eine beeindruckende Übereinstimmung mit den verbreiterten Zustandsdichten. Abgesehen von den Intensitäten werden alle Strukturen, selbst Details, wie die schwache Schulter 3 oder Maximum 5 von



den totalen Zustandsdichten richtig wiedergegeben. Im Falle von TiC ist in der verbreiterten Zustandsdichte Maximum 1 auf der Vorderseite durch ein Doppelmaximum (s. Abb. 2 oder Abb. 11) verbreitert. Die übrigen Strukturen stimmen wiederum gut überein. Bei VC treten die größten Unterschiede auf. Maximum 1 der verbreiterten Kurve ist noch weiter aufgespalten als in TiC. Die Schultern 3 und 5 werden zwar im Experiment beobachtet, in der totalen Zustandsdichte jedoch nicht.

Die beobachteten Intensitätsunterschiede zwischen den Spektren und den verbreiterten Zustandsdichten können mit Hilfe der partiellen Zustandsdichten aus Ref. 5 interpretiert werden (s. auch Diskussion von Abb. 1 und 2 in Kap. 1). Die totale Zustandsdichte zeigt bei allen Verbindungen bei Maximum 1 eine Doppelstruktur, die in den Karbiden weiter aufgespalten ist als in den Nitriden. Der erste Teil dieses Doppelmaximums besteht aus fast reinen Metall  $d-t_{2g}$ -Zuständen, die mit p-Zuständen nur wenig überlappen. In den Spektren ist daher dieses Detail stark unterdrückt. Zum zweiten Teil des Doppelmaximums tragen sowohl in den Karbiden wie in den Nitriden mehr p-Zustände bei. In den Karbiden ist der Nichtmetall p-Anteil beträchtlich größer als in den Nitriden. Daher ist in den Karbidspektren Peak 1 stärker ausgebildet als in den Nitridspektren. Maximum 2 besteht in allen Spektren aus hybridisierten  $p-d_{eg}$  Zuständen, die aufgrund ihres großen Überlapps in allen Spektren gut zu beobachten sind. Die Rechnungen von Neckel et al.<sup>5</sup> reichen nur einige eV über die Fermienergie. Über die Zustände darüber und deren orbitalen Charakter kann keine Aussage gemacht werden. Zweifellos muß es sich um höhere Zustände wie Metall 4s, 4p, 4d; Nichtmetall 3s, 3p, 3d handeln. Je weiter aber diese Zustände von der Fermienergie entfernt sind, desto stärker sind sie delokalisiert, gleichen ebenen Wellen, so daß eine Zuordnung zu einem bestimmten Orbital ihren Sinn verliert.

#### 4.2.2 Einfluß von Nichtmetallfehlstellen

Der Einfluß von Nichtmetallfehlstellen auf die Kohlenstoff K-Absorptionsspektren ist in Abb. 17 zu sehen. Zum Vergleich der Spektren untereinander wurden sie folgendermaßen normiert: Zunächst wurde der energieabhängige Untergrund mit dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Verfahren bestimmt und vom gemessenen Spektrum abgezogen. Die Differenzspektren wurden so normiert, daß ihre Flächen 50 eV oberhalb der Kante jeweils den gleichen Wert ergaben.

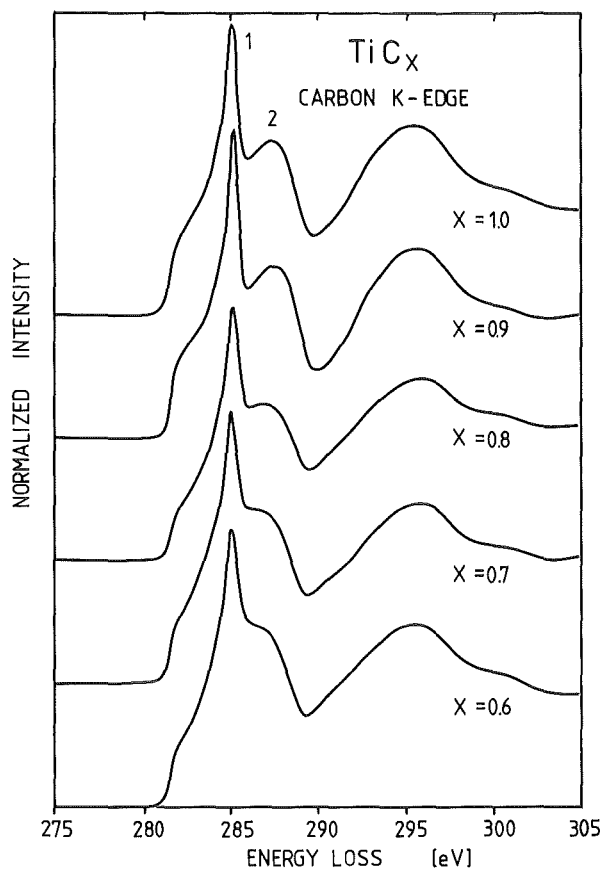


Abb. 17  
Kohlenstoff K-Kante  
von  $TiC_x$  als Funktion  
des Kohlenstoffgehalts

Die Proben waren jedoch unterschiedlich dick. Die Dicken schwankten zwischen 770 Å und 1500 Å (s. Tabelle 1). Bei dicken Proben konnte ab etwa 10-15 eV oberhalb der Kante systematisch mehr Intensität beobachtet werden als an dünnen Proben. Darunter litt die Genauigkeit der Normierung. Sie wurde auf

$\pm 15-20$  % geschätzt. Dieser Fehler ist beim Vergleich der normierten Intensitäten der Kurven von Abb. 17 untereinander zu beobachten.

Die Bindungsenergie des Kohlenstoffs 1s-Niveaus blieb mit 281.5 eV vom Kohlenstoffgehalt unabhängig, was gut mit dem XPS-Wert von 281.4 eV aus Ref. 24 übereinstimmt.

Das Kohlenstoff K-Spektrum von stöchiometrischem TiC wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits ausführlich diskutiert. Mit abnehmendem Kohlenstoffgehalt verschiebt sich in Abb. 17 nur Maximum 2 nach kleineren Energien. Im  $\text{TiC}_{1.0}$ -Spektrum sind Maximum 1 und 2 noch gut getrennt. Im  $\text{TiC}_{0.6}$ -Spektrum ist Maximum 2 nur noch eine Schulter am Maximum 1. Alle anderen Strukturen im Spektrum ändern sich als Funktion des Kohlenstoffgehalts nur wenig. Die Fermienergie behält ihre Position, sowohl relativ zu den Spektren als auch absolut (Bindungsenergie (281.5 eV)).

Wie auch schon in Kapitel 1 erläutert, gibt es eine Reihe sich zum Teil widersprechender theoretischer Arbeiten an unterstöchiometrischen Hartstoffen<sup>10-14, 84,85</sup>. Die "tight-binding"-CPA-Rechnungen von Klein et al.<sup>10</sup> und Klima<sup>11,12</sup> sagen eine Verschiebung der Fermienergie nach oben voraus. Für  $\text{TiC}_{0.6}$  gibt Klima<sup>10</sup> eine Verschiebung von 1.4 eV als Folge des Ladungstransfers an. Eine solche Verschiebung wäre in den Spektren besser sichtbar als die unterschiedliche Lage der Fermienergie in TiC, TiN, VC oder VN (s. Abb. 16a-d). Die Clusterrechnungen von Ries und Winter<sup>13</sup> zeigen dagegen keine Verschiebung der Fermienergie.

In Hartstoffen gibt es einen Ladungstransfer vom Metall- zum Nichtmetallatom. Das ist sowohl experimentell<sup>23</sup> als auch theoretisch<sup>5-7</sup> gesichert. Auch die in dieser Arbeit beobachteten

Verschiebungen der Bindungsenergien von Rumpfniveaus sind mit dieser Vorstellung konsistent. Da sich die Fermienergie in den unterstöchiometrischen Spektren nicht verschiebt, muß daraus auf das Vorhandensein von neuen Defektzuständen unterhalb  $E_F$  geschlossen werden. Diese Defektzustände wurden in Clusterrechnungen<sup>13,14</sup> und den Supereellen-Bandstrukturrechnungen<sup>84,85</sup> gefunden und von Höchst et al.<sup>15,16</sup> in XPS-Messungen direkt nachgewiesen.

Die Metall-Nichtmetall-Bindung in Hartstoffen erfolgt einmal durch eine starke  $\sigma$ -Bindung, einem Überlapp von d-eg- mit p-Orbitalen und zum anderen über eine schwächere  $\pi$ -Bindung, einem Überlapp zwischen d- $t_{2g}$  und p-Orbitalen (s. auch Diskussion von Abb. 1 in Kap. 1).

Durch Nichtmetallfehlstellen wird die Metall-Nichtmetallbindung gestört. Die Aufspaltung in bindende und antibindende Zustände wird mit zunehmender Nichtmetallfehlstellenkonzentration immer kleiner. Die bindenden Zustände in den p-Bändern werden angehoben und die antibindenden Zustände in den d-Bändern werden abgesenkt. Wegen des großen Überlapps der  $d_{eg}$  mit den p-Orbitalen ist die Änderung besonders gut am Maximum 2 in den Spektren sichtbar. Dieses Detail der Spektren wird qualitativ sowohl von den Supereellen-Bandstrukturrechnungen<sup>85</sup> als auch von den Tight-Bindung-CPA-Rechnungen<sup>10-12</sup> richtig wiedergegeben.

Leider rechnen die Clusterrechnungen von Ries und Winter<sup>13</sup> nur bis wenig über die Fermienergie, so daß sie für einen Vergleich mit den Spektren nicht verwendet werden können. Da diese Rechnungen die Lage der Fermienergie und die Defektzustände richtig wiedergeben, wäre ein solcher Vergleich interessant. Ob die Aussagen von Ref. 13 auch für große Fehlstellenkonzentrationen zutreffen, kann nur durch weitere Rechnungen nachgeprüft werden.

#### 4.3 METALL $L_{2,3}$ -KANTEN

Die  $L_{2,3}$ -Kanten von TiC, TiN, VC und VN sind in Abb. 18 zu sehen. In Tabelle 4 sind die entsprechenden Bindungsenergien, sowie zum Vergleich Bindungsenergien aus XPS-Messungen sowie die Bindungsenergien der reinen Metalle<sup>78</sup> und die Nichtmetall-K-Bindungsenergien eingetragen. Die Übereinstimmung mit XPS-Werten ist  $\leq 0.4$  eV. Gegenüber den reinen Metallen sind die  $L_{2,3}$ -Niveaus in den Verbindungen zu höheren Energien verschoben. Zusammen mit den Bindungsenergieverschiebungen der Nichtmetall-K-Kanten sind alle beobachteten Verschiebungen konsistent mit einem Ladungstransfer vom Metall ins Nichtmetall und in qualitativer Übereinstimmung sowohl mit experimentellen<sup>23</sup> als auch theoretischen<sup>5-8</sup> Ergebnissen. Die Ti  $L_3$ -Kante in TiC zeigte als Funktion der Kohlenstoff-Konzentration keine Verschiebung. Diese Feststellung steht im Gegensatz zu den XPS-Messungen von Ramquist et al.<sup>23</sup> sowie Johansson et al.<sup>24</sup> an TiC. In einer neueren Arbeit von Höchst et al.<sup>16</sup> wurde jedoch keine Verschiebung des Ti  $2p_{3/2}$  Niveaus in TiN als Funktion des Stickstoffgehalts gefunden, was durch die Ergebnisse dieser Arbeit unterstützt wird. Mit XPS und ELS werden die gleichen Bindungsenergien gemessen. ELS ist aber im Gegensatz zu XPS keine oberflächensensitive Methode. Ramquist et al.<sup>23</sup> und Johansson et al.<sup>24</sup> wiesen auf eine beträchtliche Kohlenwasserstoffkontamination hin, die in den C-Rumpfniveauspektren sichtbar wurde. Auch mögliche Inhomogenitäten an der Oberfläche könnten die Diskrepanzen verursacht haben.

In den Spektren in den Abb. 18 und 19 ist die Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen dem  $2p_{3/2}$  und  $2p_{1/2}$  Niveau am auffälligsten. Die beobachteten Spin-Bahn-Aufspaltungen an den Verbindungen sowie den reinen Metallen sind ebenfalls in Tabelle 4 eingetragen. Wieder zeigen Karbid- und Nitridspektren untereinander große Ähnlichkeiten. Während in den Nitriden nur zwei um die Spin-Bahn-Aufspaltung verschobene Maxima sichtbar sind, sind in den Karbiden zwei verschobene Doppelstrukturen sichtbar. Das TiC-Spektrum scheint schlanker und schärfer strukturiert zu

Tabelle 4 Bindungsenergien aller beobachteten Rumpfniveaus, sowie die Spin-Bahn, Aufspaltungen der Metall  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$  Niveaus. Vergleich mit XPS-Werten. Die Referenzen sind angegeben. Alle Angaben in eV.

	ELS				XPS	
	$E_B(L_3)$	S-O Splitting	$E_B(M_{2,3})$	$E_B(1s)$	$E_B(L_3)$	$E_B(1s)$
TiC	454.9 $\pm$ 0.2	5.5 $\pm$ 0.1	38.5 $\pm$ 0.3	281.5	454.8 <sup>24</sup>	281.4 <sup>24</sup>
VC	513.2 $\pm$ 0.2	6.3 $\pm$ 0.1	42.5 $\pm$ 0.5	282.6	-	-
TiN	455.4 $\pm$ 0.2	5.25 $\pm$ 0.1	37.5 $\pm$ 0.3	397.0	455.1 <sup>16</sup>	397.4 <sup>16</sup>
VN	513.2 $\pm$ 0.2	6.9 $\pm$ 0.1	40.5 $\pm$ 0.5	396.8	-	-
Ti met. <sup>78</sup>	454.0 $\pm$ 0.2	5.7 $\pm$ 0.1	32.7 $\pm$ 0.3		453.6 <sup>16</sup>	-
V met. <sup>78</sup>	511.9 $\pm$ 0.3	6.9 $\pm$ 0.2	36.5 $\pm$ 0.3		-	-

sein als das TiN-Spektrum. Das Intensitätsverhältnis vom  $2p_{3/2}$  zu  $2p_{1/2}$  Peak entspricht nicht dem erwarteten Wert 2, sondern ist in allen Verbindungen beträchtlich kleiner, bei den Titan-Verbindungen etwa 0.8, bei den Vanadiumverbindungen etwa 1.2.

In der Einteilchennäherung<sup>60-63</sup> sollten die gemessenen Spektren eine Abbildung der lokalen Zustandsdichte sowohl mit s als auch mit d-Charakter sein ( $\Delta l = \pm 1$ ), die um die Spin-Bahn-Aufspaltung verschoben und mit den entsprechenden Verbreiterungsfaktoren (Lebensdauer des Rumpfloches, Spektrometerauflösung, Lebensdauer des angeregten Zustands) verbreitert im Verhältnis 2:1 überlagert sein sollten.

Wie ein Vergleich zwischen Nitrid und Karbidspektren zeigt, können die beobachteten Spektren nicht in dieser Art interpretiert werden. Alle 3d-Hartstoffe haben eine sehr ähnliche

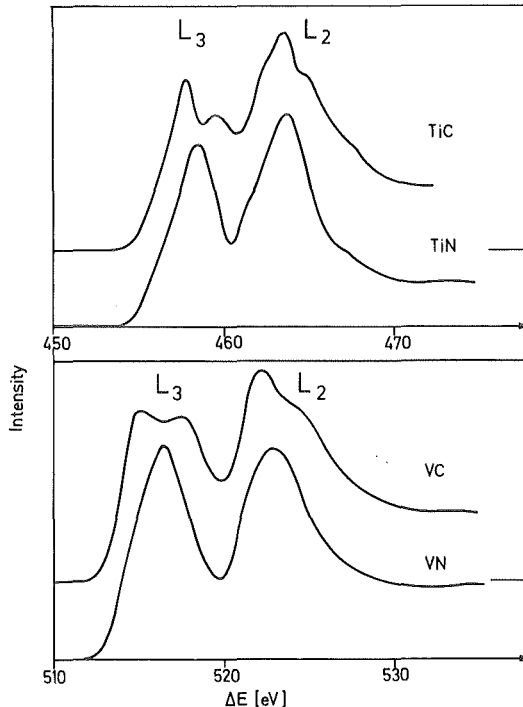


Abb. 18  
Metall L<sub>2,3</sub>-Kanten von  
TiC, TiN, VC und VN

Bandstruktur, wie sich auch bei den Nichtmetall K-Kanten gezeigt hat. Die Doppelstruktur in den Karbiden kann so nicht einer Kristallfeldaufspaltung der unbesetzten d-Zustände zugeordnet werden. Wie Abb. 19 zeigt, ist diese Doppelstruktur fast stöchio-

metrieunabhängig. Lediglich die Minima werden in den unterstöchiometrischen Verbindungen etwas aufgefüllt. Eine Verschiebung wie bei den Nichtmetall K-Kanten kann nicht beobachtet werden. Alle Spektren sind stärker verbreitert als es die Bandstruktur und in der Literatur gegebene Lebensdauern erwarten lassen. Für die Lebensdauer des Ti  $2p_{3/2}$ -Niveaus werden folgende Werte angegeben:  $0.9 \pm 0.1$  eV<sup>79</sup>,  $0.25 - 1.11$  eV<sup>76</sup>, für das  $Ti2p_{1/2}$ -Niveau  $0.9 \pm 0.1$  eV<sup>79</sup>,  $0.9 - 1.4$  eV<sup>76</sup>. Man sieht in Abb. 18, daß der  $L_2$ -Peak immer beträchtlich stärker verbreitert ist als der  $L_3$ -Peak. Die gleiche Beobachtung machten auch Papaconstantopoulos et al.<sup>62</sup> bei dem Versuch, den Röntgenabsorptionskoeffizienten für die V- $L_{2,3}$ -Kante im Vanadium-Metall aus Bandstrukturdaten zu berechnen. Eine Abweichung vom 2:1-Verhältnis der  $L_3$  zur  $L_2$ -Intensität ist auch bei den reinen Übergangsmetallen beobachtet worden<sup>75,78,82</sup>. Leapman et al. fand für Ti einen Wert von 0.7. An reinem Vanadium wurde mit einem Wert von etwa 1.2 ebenfalls ein von zwei unterschiedliches Intensitätsverhältnisse beobachtet<sup>78,82</sup>. Aus XPS-Messungen ist bekannt, daß sowohl in Ti als auch in TiC das  $L_3:L_2$ -Verhältnis ungefähr dem erwarteten Wert 2 entspricht<sup>23,24</sup>. Das deutet auf einen unterschiedlichen Einfluß des Endzustandes hin. Dieser liegt bei XPS weit über der Fermienergie, bei ELS und Röntgenabsorption in der Nähe der Fermienergie. Die beobachteten  $L_3/L_2$ -Intensitätsverhältnisse, wie auch die Verbreiterungen der Niveaus, sind noch weitgehend unverstanden.

Ein Faktor, der die beobachtete Breite der  $L_{2,3}$ -Niveaus verändern kann, ist die Multiplett-Aufspaltung der Anfangszustände durch Wechselwirkung mit der nur teilweise gefüllten d-Schale<sup>80</sup>. Multiplett-Aufspaltungen wurden in XPS-Rumpfniveauspektren von  $MnF_2$  gefunden<sup>81,83</sup>. Die Aufspaltung betrug etwa 4 eV. Die XPS-Ti-2p Spektren in TiC und TiN wie auch von Ti-Metallen sind aber wesentlich schmaler. Daraus kann geschlossen werden, daß ein Beitrag zur Verbreiterung bei TiN und VN wohl im Prinzip möglich, aber wesentlich kleiner ist als in  $MnF_2$ .



Das 2:1-Verhältnis der  $L_3$  zur  $L_2$ -Intensität kommt durch die Multiplizität der Anfangszustände nach dem j-j Kopplungsschema zustande ( $j=3/2$ ,  $j=1/2$ ), Leapman et al.<sup>82</sup> diskutieren die starke Abweichung von 2:1-Verhältnissen in einer Reihe von 3d-Übergangsmetallen durch einen Zusammenbruch des j-j Kopplungsschemas, hervorgerufen durch eine Austauschwechselwirkung zwischen dem einen ungepaarten Elektron und der d-Schale.

Vorläufige Resultate aus Clusterrechnungen von Winter<sup>86</sup> zeigen, daß die Wechselwirkung des Lochs in der 2p-Schale mit dem angeregten Zustand das  $L_3:L_2$ -Intensitätsverhältnis auf einen Wert um 1 reduzieren kann.

Zusammenfassend läßt sich für diesen Abschnitt sagen, daß die  $L_{2,3}$ -Kanten nicht mit einem einfachen Einteilchenbild

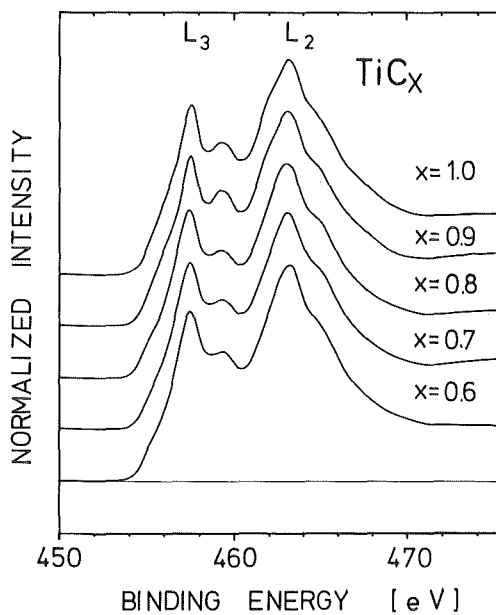


Abb. 19

Ti- $L_{2,3}$ -Kante von  $TiC_x$   
als Funktion der Kohlenstoff-Konzentration

erklärt werden können, das bei der Interpretation der Nichtmetall K-Kanten so erfolgreich war und die beobachteten Intensitätsverhältnisse ( $L_3:L_2$ ), Verbreiterungen und Unterschiede zwischen Karbiden und Nitriden noch nicht voll verstanden sind.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Hartstoffe TiC, TiN, VC und VN wurden mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (ELS) systematisch untersucht. Die Probenpräparation erfolgte durch reaktives Sputtern. Es wurden gezielt Proben mit unterschiedlichen Metall-zu-Nichtmetall-Verhältnissen hergestellt. Durch Rutherford-Rückstreuung, Kernreaktionen, Dünnschichtröntgenbeugung und Transmissions-elektronenmikroskopie konnten Zusammensetzung, Dicke, Gitterparameter, Gehalt an Fremdphasen und die Probenqualität bestimmt werden. Nur phasenreine Hartstoffe mit der B1-Struktur wurden zu den Messungen verwendet.

In allen Verbindungen wurden aus der Verlustfunktion von 0-40 eV durch Kramers-Kronig-Analyse Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion und die Übergangswahrscheinlichkeit bestimmt. Kombinierte Zustandsdichten, die aus Gauß-LCAO-Bandstrukturdaten berechnet wurden, ergaben gute Übereinstimmung mit den Übergangswahrscheinlichkeiten.

Das Plasmon bei 2.8 eV in TiN und 3.1 eV in VN ist eine durch höherliegende starke Interbandübergänge verschobene Drudeplasmaschwingung. In TiN ist diese Anregung wenig, in VN stark gedämpft. In TiC und VC ist sie überdämpft und kann im Spektrum nicht mehr beobachtet werden. Die Dämpfung erfolgt durch Interbandübergänge zwischen Nichtmetall-p Zuständen und Metall d-Zuständen. Die unterschiedliche Dämpfung konnte durch unterschiedliche Nichtmetall-p Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie erklärt werden.

Die Nichtmetall K-Absorptionsspektren wurden mit dem unbesetzten Teil der totalen Zustandsdichten verglichen, die aus den Gauß-LCAO-Bandstrukturdaten berechnet wurden. Um Lebensdauereffekte zu berücksichtigen, wurden sie mit einer geeigneten Verbreiterungsfunktion gefaltet. Die Übereinstimmung bei TiC, TiN und VN war sehr gut. Bei VC traten kleinere Diskrepanzen auf. Abweichungen der Intensitäten konnte qualitativ durch die partiellen Zustandsdichten und Matrixelementeffekte erklärt werden.

Der Einfluß von Nichtmetallfehlstellen wurde auch untersucht. In den optischen Spektren konnte mit steigender Fehlstellenkonzentration eine zunehmende Verbreiterung und Verschmierung der Strukturen beobachtet werden. Die Wahrscheinlichkeit für Übergänge bis etwa 4 eV war im unterstöchiometrischen TiC höher als für  $\text{TiC}_{1.0}$ . Übergänge aus Nichtmetall 2s oder 2p Zuständen nahmen mit fallender Nichtmetallkonzentration ab. In den Kohlenstoff K-Spektren von TiC konnte mit abnehmender Kohlenstoffkonzentration die Verschiebung eines Maximums, das Übergängen in hybridisierten  $p-d_{eg}$  Zuständen zugeordnet werden konnte, beobachtet werden. Die Lage der Fermienergie sowie die übrigen Strukturen in den Spektren änderten ihre Lage als Funktion des Kohlenstoffgehalts nicht. Die Ergebnisse stehen im Gegensatz zu Tight-Bindung-CPA-Rechnungen, die eine Verschiebung der Fermienergie als Folge des Ladungstransfers ins Nichtmetall um 1.4 eV vorhersagten. Clusterrechnungen sind in Übereinstimmung mit den Messungen dieser Arbeit. Um die Fermienergie konstant zu halten, müssen wegen des Ladungstransfers vom Metall ins Nichtmetall neue Defektzustände unterhalb von  $E_F$  entstehen. Solche Defektzustände wurden in Clusterrechnungen und Superzellen-Bandstrukturrechnungen berechnet und konnten in XPS-Valenzbandspektren direkt nachgewiesen werden.

Die Metall  $L_{2,3}$ -Kanten konnten nicht wie die Nichtmetall K-Absorptionskanten in einem Einteilchenbild erklärt werden. Die Spektren zeigten zwei Merkmale, wie sie auch bei den reinen Übergangsmetallen beobachtet wurden: Das Intensitätsverhältnis  $L_3:L_2$  war wesentlich kleiner als zwei, was nach dem j-j Kopplungsschema aus der Multiplizität der Anfangszustände zu erwarten ist. Die Spektren zeigen außerdem eine stärkere Verbreiterung als Bandstruktur, Lebensdauer- und Spektrometerauflösung es zulassen. Trotz der sehr ähnlichen Bandstruktur der Hartstoffe zeigten die Karbidspektren im Gegensatz zu den Nitridspektren eine Doppelstruktur, deren Ursache unklar ist und nicht einer Kristalleffekt-Aufspaltung der d-Zustände zugeordnet werden kann. Das zeigte auch eine stöchiometrieabhängige Untersuchung an TiC.

Erklärungen sowohl für die anormalen Verbreiterungen als auch für die beobachteten Intensitätsverhältnisse sind noch eher spekulativer Art. Für die Intensitätsverhältnisse wird in der Literatur ein Zusammenbruch des j-j Kopplungsschemas in Kombination mit einem Austauschmechanismus, für die Verbreiterung wird eine Multiplett-Aufspaltung diskutiert. Vorläufige Resultate aus Clusterrechnungen ergaben, daß das Intensitätsverhältnis durch die Wechselwirkung des Lochs mit dem angeregten Zustand reduziert wird.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 L.E. Toth, "The Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York, London (1971).
- 2 E.K. Storms, "The Refractory Carbides", Academic Press, New York, London (1967).
- 3 H. Bilz, Z. f. Phys. 153, 338 (1958).
- 4 J.L. Calais, Adv. in Phys. 26, 847 (1977).
- 5 A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz, J. Phys. C9, 579 (1976).
- 6 A. Neckel, K. Schwarz, R. Eibler, P. Weinberger, P. Rastl, Berichte der Bunsengesellschaft 79, 11 (1975) 1053.
- 7 A. Neckel, K. Schwarz, R. Eibler, P. Rastl, P. Weinberger, Mikrochimica Acta Suppl. 6 (1975) 257.
- 8 K. Schwarz, A. Neckel, Berichte der Bunsengesellschaft, 79, 11 (1975) 1071.
- 9 D.W. Lynch, C.G. Olson, D.J. Peterman, J.H. Weaver, Phys. Rev. B22, 8 (1980) 3991.
- 10 B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, L.L. Boyer, Phys. Rev. B22, 4 (1980) 1946.
- 11 J. Klima, J. Phys. C 12, (1979) 3691.
- 12 J. Klima, Czech, J. Phys. B 30 (1980).
- 13 G. Ries, H. Winter, J. Phys. F10, 1 (1979).
- 14 K. Schwarz, N. Rösch, J. Phys. C9, L 433 (1976).
- 15 H. Höchst, P. Steiner, S. Hufner, Z. Phys. B37, 27 (1980).
- 16 H. Höchst, R.D. Bringans, P. Steiner, Th. Wolf, Phys. Rev. B 25, 12, (1982) 7183.
- 17 L. Ramquist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, R. Manne, J. Phys. Chem. Sol. 30 (1969) 1849.
- 18 L. Ramquist, B. Ekstig, E. Källne, E. Noreland, R. Manne, J. Phys. Chem. Sol. 32 (1971) 149.
- 19 D.W. Fischer, J. Appl. Phys. 40, 10 (1968) 4151.
- 20 D.W. Fischer, J. Appl. Phys. 39, 10 (1968) 4757.
- 21 J.E. Holliday, J. Appl. Phys. 38, 12 (1967) 4720.
- 22 V.A. Gubanov, E.Z. Kurmaev, G.P. Shveikin, J. Phys. Chem. Sol. 38 (1977) 201.

- 23 L. Ramquist, K. Hamrin, G. Johansson, A. Fahlman, C. Nordling, J. Phys. Chem. Sol. 30, (1969) 1835.
- 24 L.I. Johansson, A.L. Hagström, B.E. Jakobson, S.B.M. Hagström, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 10 (1977) 259.
- 25 L.I. Johansson, P.M. Stefan, M.L. Shek, A.N. Christensen, Phys. Rev. B 22, 2 (1980) 1032.
- 26 A.L. Hagström, L.I. Johansson, S.B.M. Hagström, A.N. Christensen, Journal of Electron. Spectroscopy and Related Phenomena, 11 (1977) 75.
- 27 J.H. Weaver, F.A. Schmidt, Phys. Lett. 77A, 1 (1980) 73.
- 28 W.K. Schubert, R.N. Shelton, E.L. Wolf, Phys. Rev. B23, 10 (1981) 5097.
- 29 W.K. Schubert, R.N. Shelton, E.L. Wolf, Phys. Rev. B24, 11 (1981) 6278.
- 30 F. Ott, Dissertation, Universität Karlsruhe (1979).
- 31 J. Pflüger, J. Fink, G. Crecelius, K.-P. Bohnen, H. Winter, Sol. State.Comm. 44, 4 (1982) 489.
- 32 F. Riehle, Th. Wolf, C. Politis, Z. Phys. B47, 3 (1982) 201.
- 33 A. Schlegel, P. Wachter, J.J. Nikkl, H. Lingg, J. Phys. C, Vol. 10 (1977) 4889.
- 34 J. Rivory, J.M. Behaghel, S. Berthier, J. Lafait, Thin Sol. Films 78 (1981) 161.
- 35 G. Böhm, H. Goretzki, Journal of Less Common Metals 27 (1972) 311.
- 36 B. Karlsson, J.-E. Sundgren, B.-O. Johansson, Thin Solid Films 87 (1982) 181.
- 37 R. Lye, E.M. Logothetis, Phys. Rev. 147, 2 (1966) 622.
- 38 F.W. Fluck, H.P. Geserich, C. Politis, Phys. Stat. Sol. 112, (1982) 193.
- 39 Th. Wolf, private Mitteilung.
- 40 G. Foti, J.W. Mayer, E. Rimini, in "Ion Beam Handbook for Material Analysis", herausgegeben von J.W. Mayer und E. Rimini, Academic Press, New York, San Francisco, London (1977), S. 22 ff

- 41 L.C. Feldman, S.T. Picraux in: "Ion Beam Handbook for Material Analysis", herausgegeben von J.W. Mayer und E. Rimini, Academic Press, New York, San Francisco, London, (1977), S. 112 ff
- 42 Ch. Geibel, "Gitterdynamik und elektronische Eigenschaften von supraleitenden  $Nb_x V_{1-x} N_x$ -Legierungen", Dissertation, 1982, Universität Karlsruhe, KfK-Report Nr. 3339.
- 43 H. Neff, "Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse", Oldenbourg, München (1962).
- 44 B. Hofmann-Kraefft, "Messung des partiellen Isotopeneffektes an Vanadiumnitrid", Dissertation 1977, Universität Karlsruhe, KfK-Report Nr. 2524.
- 45 U. Schneider, J. Geerk, in: "Progress Report des Teilinstituts für Nukleare Festkörperphysik des Instituts für Angewandte Kernphysik 1979/80", KfK-Report Nr. 3051, S. 142 ff
- 46 O. Meyer, F. Ratzel, in: "Progress Report des Teilinstituts für Nukleare Festkörperphysik des Instituts für Angewandte Kernphysik 1975/76", KfK-Report Nr. 2357, S. 98 ff
- 47 R.F. Egerton, Ultramicroscopy 3, 243 (1978).
- 48 C.E. Kuyatt, J.A. Simpson, Rev. of Scientific Instruments, 38, 1 (1967) 103.
- 49 J. Geiger, "Elektronen und Festkörper", Vieweg und Sohn, Braunschweig (1968).
- 50 J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Raether, K. Zeppenfeld, in "Springer Tracts in Modern Physics", 54, 77 (1970).
- 51 H. Raether in "Springer Tracts in Modern Physics", 38, 84 (1965).
- 52 R.H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957).
- 53 H. Raether in "Springer Tracts in Modern Physics", Vol. 88 (1980).
- 54 J.J. Ritsko, P.C. Gibbons, S.E. Schnatterly, Phys. Rev. Lett. 32, (1974) 671.
- 55 F. Wooten, "Optical Properties of Solids", Academic Press, New York, London, (Kap. 3), (1972).
- 56 J.M. Zimann, "Prinzipien der Festkörpertheorie", Verlag H. Deutsch, Zürich, Frankfurt/M., Kap. 8

- 57 J. Geiger, "Elektronen und Festkörper", Vieweg und Sohn, Braunschweig (1968), Kap. 3.
- 58 W.Y. Liang, A.R. Best, J. Phys. C 9, 2823 (1976).
- 59 F. Wooten: Optical Properties of Solids, Academic Press, New York, London, Kap. 5 (1972).
- 60 L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Theoretische Physik Bd. 8, "Elektrodynamik der Kontinua", Kap. 58-64. Pergamon Press, Oxford (1960).
- 61 D.A. Goodings, R. Harris, J. Phys. C 2, (1969) 1808.
- 62 D.A. Papaconstantopoulos, D.J. Nagel, C. Jones-Bjorklund, Int. Journal of Quantum Chemistry: Quantum Chemistry Symposium 12, 497 (1978).
- 63 D.A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. Lett. 31 (1973) 17.
- 64 J.E. Müller, Ph.D. Thesis, Cornell-University (1980).
- 65 J.E. Müller, O. Jepsen, J.W. Wilkins, Sol. State Comm. 42, 5 (1982) 365.
- 66 H. Ehrenreich, H.R. Phillips, Phys. Rev. 128 (1962) 1622.
- 67 K.P. Bohnen, z.T. unveröffentlichte Rechnungen, siehe auch Ref. 31.
- 68 W. Weber, unveröffentlichte Rechnungen.
- 69 J.A. Appelbaum, D.R. Hamann, Transition Metals (Herausgeber: J.J.G. Lee, J.M. Pert, E. Fawcett), Conf. Series Nr. 38, The Institute of Physics, Briston (1977), S. 111 ff
- 70 L.F. Mattheis, L.R. Testardi, W.W. Yao, Phys. Rev. B 17, 12 (1978) 4640.
- 71 W.E. Pickett, P.B. Allen, Phys. Rev. B 13, 4 (1976) 1473.
- 72 N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, "Solid State Physics", Kap. 13. Holt, Rhinehort and Winston, New York (1976).
- 73 M.H. Cohen, Phil. Mag. 3 (1958) 762.
- 74 G. Lehmann, M. Taut, Phys. Stat. Sol. 54 (1972) 469.
- 75 R.D. Leapman, L.A. Grunes, Phys. Rev. Lett. 45, 5 (1980) 397.
- 76 K.D. Sevier, Low Energy Electron Spectrometry, John Wiley & Son, (1972).
- 77 Topics in Applied Physics, Vol. 27, "Photoemission in Solids", Vol. I, Editors L. Ley, M. Cardona, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.



- 78 J. Fink, G. Crecelius, unveröffentlichte Messungen.
- 79 J.C. Fuggle, S.F. Alvarado, Phys. Rev. A 22, 4 (1980) 1615.
- 80 R.P. Gupta, S.K. Sen, Phys. Rev. B 10, 1 (1974) 71.
- 81 C.S. Fadley, D.A. Shirley, Phys. Rev. A 2, (1970) 1109.
- 82 R.D. Leapman, L.A. Grunes, P.L. Fejes, Phys. Rev. B 26, 2 (1982) 614-35.
- 83 S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.A. Pollak, F.R. McFeely, D.A. Shirley, Phys. Rev. B7, 8 (1973), 4009.
- 84 E. Wimmer, K. Schwarz, R. Pödloucky, P. Herzig, A. Neckel, J. Phys. Chem. Sol. 43, 439 (1982).
- 85 K.-P. Bohnen, W. Weber, D.R. Hamann, in "Progress Report des Teilinstituts für Nukleare Festkörperphysik des Instituts für Angewandte Kernphysik", KfK-Report Nr. 3051 (1980), s. 40
- 86 H. Winter, vorläufig unveröffentlichte Resultate (1983).