РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ИНСТИТУТ ХИМИИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

Разинкин Андрей Сергеевич

ОКСИДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ НИОБИЯ (110): РФЭС-, РФД- И СТМ-ИССЛЕДОВАНИЕ

Специальность 02.00.21- химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель доктор химических наук Кузнецов М.В.

Екатеринбург 2009

Оглавление

введение	4
1. ПОВЕРХНОСТЬ НИОБИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ	7
ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ.	
1.1. Поверхность ниобия, адсорбционные структуры на ниобии и других	7
<i>d</i> -металлах IV-VI групп.	
1.1.1. Структура и свойства металлического ниобия.	8
1.1.2. Система O-Nb.	9
1.1.3. Чистая поверхность ниобия: эксперимент и теоретические расчеты.	12
1.1.4. Адсорбционные структуры на поверхности ниобия и <i>d</i> -металлов IV-VI	15
групп.	
1.2. Методы исследования поверхности.	35
1.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).	36
1.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД).	37
1.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).	40
1.3. Постановка задачи для диссертационного исследования.	42
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.	44
2.1. Исследовательский комплекс на базе электронного спектрометра	
ESCALAB MK II.	44
2.2. Экспериментальные характеристики электронного спектрометра	46
ESCALAB MK II и СТМ-микроскопа OMICRON	
2.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением	47
(РФЭС УР).	
2.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция.	49
2.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.	50
2.3. Методика квантовохимических расчетов (VASP, SIESTA).	52
2.4. Методика подготовки поверхности монокристаллического ниобия Nb(110).	53
2.4.1. Ориентация Nb-образца с помощью рентгеновских лауэграмм.	53
2.4.2. Механическая и электрохимическая полировка поверхности	
монокристалла Nb(110).	54
2.4.3. Подготовка поверхности Nb(110) в СВВ-условиях.	55
2.4.4. Методика формирования упорядоченных оксидных структур на	
поверхности Nb(110).	58
2.5. Основные выводы.	58

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ Nb(110) МЕТОДАМИ	
РФЭС, РФД И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.	60
3.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности Nb(110).	60
3.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности Nb(110).	65
3.3. Компьютерное моделирование поверхностей Nb(110), и Nb(100). Эффект	
релаксации межслоевых расстояний в поверхностных слоях ниобия.	78
3.4. Основные выводы.	83
4. СУБМОНОСЛОЙНЫЕ ОКСИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХНОСТИ	
Nb(110): ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ	
СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ	84
СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением	84
СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO _x /Nb(110) и оксидов системы Nb-O.	84 84
 СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO_x/Nb(110) и оксидов системы Nb-O. 4.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности NbO_x/Nb(110). 	84 84 96
 СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO_x/Nb(110) и оксидов системы Nb-O. 4.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности NbO_x/Nb(110). 4.3. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракция поверхности 	84 84 96
 СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO_x/Nb(110) и оксидов системы Nb-O. 4.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности NbO_x/Nb(110). 4.3. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракция поверхности NbO_x/Nb(110) в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов. 	848496101
 СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO_x/Nb(110) и оксидов системы Nb-O. 4.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности NbO_x/Nb(110). 4.3. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракция поверхности NbO_x/Nb(110) в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов. 4.3. Квантовохимические расчеты NbO_x-структур на поверхности Nb(100). 	 84 96 101 110
 СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ 4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO_x/Nb(110) и оксидов системы Nb-O. 4.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности NbO_x/Nb(110). 4.3. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракция поверхности NbO_x/Nb(110) в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов. 4.3. Квантовохимические расчеты NbO_x-структур на поверхности Nb(100). Основные выводы. 	 84 96 101 110 112

5. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ КВАЗИУПОРЯ-ДОЧЕННЫХ NbO_x-СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Nb(110) И РЯДА ТЕСТОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ. 114

5.1. СТМ-микроскопия тестовых поверхностей дихалькогенидов TiS_2 , $TiSe_2$ и	114
TiTe ₂ .	
5.2. СТМ-микроскопия поверхности NbO _{x/} Nb(110).	120
5.3. Атомная топология поверхностных NbO _x -структур на Nb(110).	127
5.4. Модель формирования поверхности NbO _x /Nb(110).	128
5.5. Основные выводы.	132

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	134
Список литературы	136

Введение

Вопросы самоорганизации атомов на поверхности твердых тел и начальные стадии фазообразования занимают одно из ведущих мест в современной химии твердого тела и являются основополагающими при решении задач гетерогенного катализа, осаждения тонких пленок и покрытий, создания поверхностных наноструктур для электроники, фотоники т.д. Очевидные успехи в изучении поверхности твердых тел во многом связаны с развитием физических методов анализа поверхности и теоретических подходов ее моделирования. В совокупности данные методы позволяют получать сведения о морфологии и структуре поверхности, локализации адсорбированных атомов и молекул, электронном строении и природе химических связей между атомами на поверхности.

В настоящее время продолжается поиск новых методов и подходов изучения поверхности, также расширяется круг объектов исследования с переходом к более сложным системам, характеризующимся многообразием протекающих на поверхности процессов. Одним из примеров подобных систем является взаимодействие газов с поверхностью *d*-металлов IV-VI групп, где одновременно и согласованно происходит диссоциативная хемосорбция адсорбата, диффузия адатомов в объем металла или, напротив, сегрегация атомов на поверхности, формирование на поверхности новых структур и т.д.

Настоящая работа посвящена изучению поверхности ниобия. Анализ литературных данных позволяет утверждать, что при большом числе публикаций, характеризующих фундаментальные и прикладные свойства "объемного" ниобия, количество работ, касающихся его поверхности, весьма ограничено. Интерес к ниобию и сплавам на его основе обусловлен уникальными сверхпроводящими свойствами данных соединений. В пленочном состоянии Nb используется в датчиках магнитного поля, работающих на основе эффекта Джозефсона. Недавно сообщалось о создании сверхпроводящего детектора на основе монослоев NbN, способного регистрировать отдельные фотоны инфракрасного излучения с чувствительностью и быстродействием в тысячи раз больше (несколько ГГц) по сравнению с полупроводниковыми детекторами. Рассматриваются варианты создания на базе соединений ниобия новых устройств памяти на одноэлектронных транзисторах и быстрой одноквантовой логики (БОКЛ). Все эти устройства основаны на пленках Nb или NbN, причем речь идет об очень тонких и максимально чистых от примесей слоях. Проблема, однако, заключается в том, что получить "чистые" пленки ниобия очень сложно, лаже в вакууме 10⁻⁸ Па осаждаемые слои содержат на поверхности оксидные структуры. Что это за структуры, какова их химическая природа и атомная топология, как от них можно избавиться или, напротив, использовать в практических целях?

В связи с вышеизложенным, <u>целью настоящей работы</u> является создание и всестороннее исследование оригинальных оксидных наноструктур на поверхности монокристаллической грани ниобия (110) комплексом экспериментальных и теоретических методов. Низкая размерность поверхностных структур определяет выбор оригинальных методик в их исследовании. В работе использована комбинация методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотоэлектронной дифракции (РФД) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) для установления состава, структуры, химических состояний атомов на поверхности. Теоретическая часть работы включает в себя развитие новых подходов в расчетах поверхностных систем Nb-O/Nb методами компьютерного моделирования.

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. В первой главе сделан обзор литературных данных по системе газ/ниобий (и металлам IV-VI групп) и современным методам исследования адсорбционных систем. Во второй главе приведено описание экспериментальной установки и методик, используемых в работе. Третья глава посвящена изучению чистых граней Nb(110) и Nb(110) экспериментальными и теоретическими методами, в четвертой содержатся результаты исследования квазипериодических NbO_x-структур на Nb(110). В диссертационной работе оксидные наноструктуры на поверхности Nb(110) часто обозначаются как NbO_x/Nb(110); при этом подразумевается, что в силу низкой размерности и поверхностной природы они отличаются от классического монооксида NbO как по составу, так и структуре. В пятой главе приводятся результаты СТМ-исследования поверхностей Nb(110) и Nb-O/Nb(110) и предлагается модель формирования упорядоченных оксидных структур NbO на ниобии (110). Основные результаты суммированы в заключении.

Диссертационная работа изложена на 142 страницах машинописного текса, включая 77 рисунков и 8 таблиц, список цитируемой литературы содержит 159 наименований.

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих VI Семинаре СО-УрО PAH "Термодинамика конференциях И семинарах: И (Екатеринбург, 2006), IX, X, XII Международных симпозиумах материаловеление" "Упорядочение в минералах и сплавах, ОМА-2006, ОМА-2007, ОМА-2009" (Ростов-на – Дону, 2006, 2007, 2009), XIX Всероссийской школе-семинаре "Рентгеновские и электронные спектры и химическая связь" (Ижевск, 2007), Первом международном симпозиуме "Физика низкоразмерных систем и поверхностей, LDS-2008" (Ростов-на-Дону, 2008), ХХ симпозиуме "Современная химическая физика" (Туапсе, МГУ, 2008), Всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы" (Екатеринбург, 2008), I Международном форуме по нанотехнологиям. (Москва, Российская

корпорация нанотехнологий, 2008), Третьей всероссийской конференции по наноматериалам "НАНО-2009" (Екатеринбург, 2009), XIX-ой российской молодежной научной конференции, посвященная 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева "Проблемы теоретической и экспериментальной химии" (Екатеринбург, УрГУ, 2009), Второй всероссийской школе-конференции "Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике" (Екатеринбург, 2009), XII международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов, ОДРО-2009" (Ростов-на-Дону, 2009).

По материалам диссертации опубликовано 18 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 3 статьи в электронных журналах, 3 статьи в сборниках трудов и 9 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Исследования выполнены в Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 05-03-32178, 08-03-00043) и фонда молодых ученых УрО РАН (гранты 2007-2009 г.).

1. ПОВЕРХНОСТЬ НИОБИЯ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В настоящей главе сделан краткий обзор литературных данных по экспериментальному и теоретическому исследованию поверхности ниобия и ряда других *d*-металлов. В главе обсуждаются методические аспекты исследования поверхности, среди прочих выделены и подробно рассмотрены методы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), фотоэлектронной дифракции (РФД) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а также теоретического зонные методы расчета атомной и электронной структуры поверхности.

1.1. Поверхность ниобия, адсорбционные структуры на ниобии и других *d*металлах IV-VI групп

Ниобий и сплавы на его основе традиционно используются в высокотехнологичных устройствах как сверхпроводящий материал. Например, они применяется в элементах, использующих эффект Джозефсона для туннелирующих электронов (СКВИД-магнитометр) [1], в сверхпроводящих ячейках ускорителей элементарных частиц [2], детекторе фотонов инфракрасного излучения [3], а также элементах памяти на одноэлектронных транзисторах [4] и быстрой одноквантовой логике (БОКЛ) [5]. На свойства ниобия как сверхпроводника, особенно в случае тонких Nb-пленок, отрицательным образом сказываются оксидные слои на поверхности металла и иные фазы, не обладающие сверхпроводящими свойствами. Здесь важно понимать процессы, протекающие на поверхности ниобия при взаимодействии с газами, ионами и т.д. с целью создания барьерных наномерных слоев, препятствующих деградации поверхности или, напротив, использовать данные слои для создания новых функциональных устройств на основе ниобия. Считается, что для ниобия, как и для титана "нет вакуума", т.е. даже в условиях сверхнизких давлений на его поверхности аккумулируются хемосорбированные частицы остаточных газов. Сильный характер химического взаимодействия газ/ниобий и многообразие процессов, протекающих на поверхности ниобия ставят данный металл в ряд неудобных с точки зрения экспериментального исследования поверхности И адсорбционных процессов на поверхности.

Ранее в исследовательской лаборатории, где выполнена эта работа, были детально изучены адсорбционные процессы на поверхности титана [6-8]; в качестве основных экспериментальных методов использовались рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и фотоэлектронная дифракция (РФД). Настоящая работа является логическим продолжением этих исследований с той разницей, что объектом изучения здесь выступают монокристаллические грани ниобия (110) и (100), а в качестве дополнительного

экспериментального метода использована сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), новыми являются также теоретические подходы моделирования поверхности ниобия и оксидных структур на поверхности этого металла.

1.1.1. Структура и свойства металлического ниобия

Ниобий – химический элемент V-группы периодической системы Менделеева, атомный номер 41, атомная масса 92,9064, конфигурация внешних электронных оболочек атома Nb $4d^45s^1$. Ниобий, как другие металлы этой группы: ванадий и тантал, относится к семейству переходных *d*-металлов. Ниобий и тантал не проявляют полиморфных превращений, их структура соответствует кубической объёмноцентрированной решетке (*оцк*) с пространственной группой – *Im3m*. Эти элементы имеют кубическую объёмноцентрированную решетку (*оцк*), параметр кристаллической решетки ниобия *a* = 3.294 Å. Основные физические свойства металлического ниобия приведены в *Таблице 1.1*.

Структурные характеристики *оцк*-решетки приведены на рис.1.1. Данная решетка является не плотноупакованной, характеризуется наличием двух типов междоузлий – октаэдрических и тетраэдрических. Октаэдрические поры располагаются в позициях типа (001/2) и эквивалентных им (рис.1.1*a*,*б*); тетраэдрические поры в позициях типа (1/201/4) (рис.1.1*в*). Наиболее плотноупакованными в структуре являются плоскость типа (110) и направление типа [111] (рис.1.1*г*). Эти характеристики определяют позиции локализации растворенных атомов металлоидов (азота, кислорода, углерода) и предпочтительные взаимно-ориентационные соотношения с решетками фаз, образующихся в процессе структурно-химических превращений.





Рис.1.1. Структура *оцк*-ниобия: октаэдрические междоузлия (a, δ) тетраэдрическое междоузлие (e), наиболее плотноупакованная плоскость Nb(110) ниобия (c)

Таблица 1.1. Физические свойства ниобия

Свойства	Величина
Атомный номер	41
Атомная масса, а.е.м	92.90638
Атомный радиус, Å	1.46
Плотность,г/см ³ (293 K)	8.57
Электронная конфигурация	$[Kr] 4d^4 5s^1$
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	9.25
Температура плавления, К	2741
Температура кипения, К	5015
Давление пара, мм.рт.ст	10 ⁻¹¹ (1953 K)
	10 ⁻⁵ (2467 К)
	10 ⁻⁴ (2628 К)
Теплопроводность, Вт/(м·К) (273 - 373 К)	54.1
Удельная теплоемкость Дж/(К·моль)	0.268
Удельная теплота сублимации, кДж/гр•атом (298 К)	722.2
Удельная теплота испарения, кДж/гр·атом (t _{кип})	683.7
Потенциал ионизации, эВ	6.77
Работа выхода, эВ	4.01
Структура решетки	ОЦК
Период решетки, А	3.294
Температура Дебая, К	275

1.1.2. Система О-Nb

Предметом исследования в данной работе являются оксидные структуры, формирующиеся на поверхности ниобия при адсорбции кислорода или его сегрегации из объема. Чтобы получить общее представление о характере взаимодействия в системе Nb-O, в этом разделе кратко рассмотрим фазовую диаграмму состояний системы, имеющиеся данные о структурных и термодинамических свойствах объемного твердого раствора Nb(O), стабильных и метастабильных оксидных фаз, а также кинетические и диффузионные характеристики взаимодействия ниобий-кислород в объеме.

На рис.1.2 представлена фазовая диаграмма системы Nb-O, построенная для давления 133 Па [9]. При взаимодействии с кислородом ниобий образует твердый раствор α -Nb(O) с *оцк*-решеткой и три устойчивые модификации оксидов: NbO, NbO₂ и Nb₂O₅, которые существуют до температур 2218 К, 2188 К и 1768 К, соответственно. Для высшего оксида Nb₂O₅ существуют многочисленные структурные модификации, найдено также несколько оксидов состава NbO_{2.42-2.50}. При нагревании на воздухе или в среде O₂ все низшие оксиды окисляются до Nb₂O₅. Кристаллографические данные для известных структур стабильных оксидов представлены в *Таблице 1.2* и на рис.1.3. Термодинамические свойства оксидных фаз приведены в *Таблице 1.3*. Ниобий проявляет большую склонность к окислению, все оксидные фазы характеризуются высокими значениями энтельпий и свободных энергий.

Отметим следующие существенные структурно-химические свойства фаз в системе ниобий – кислород. Первое, для фазовой диаграммы Nb-O характерна узкая концентрационная область стабильности α-твердого раствора Nb(O). Это значительно отличает ниобий от переходных *гпу*-металлов IV-группы. Максимально достигаемая концентрация растворенного кислорода в решетке *оцк*-Nb не превышает 7.5 ат.%, что указывает на значительную деформацию исходной решетки. Предпочтительными позициями для внедрения атомов кислорода в структуру α-Nb(O), как показывают эксперименты по каналированию протонов и измерению внутреннего трения, являются октаэдрические междоузлия [10,11].



Рис.1.2. Диаграммы состояний систем Nb: Nb-O (*a*) [9]

Bce стабильные оксиды имеют узкие области гомогенности. Второе, В концентрационном интервале между α -Nb(O) и NbO обнаружен ряд метастабильных низших субоксидов состава NbO_x ($x \approx 1/6$, 1/4, 1/2). Эти субоксиды образуются при распаде пересыщенных твердых растворов кислорода в ниобии [12]. Субоксидные фазы, по мнению авторов, являются промежуточными при постепенной трансформации кубической оикрешетки Nb(O) в структуру NbO. Низкая растворимость кислорода в оцк-решетке ниобия, формирование низших субоксидных фаз уже при небольших концентрациях кислорода, а также высокие значения энтальпий и свободной энергии образования оксидных фаз (Таблица 1.3) являются теми предпосылками, которые указывают на возможность формирования наряду со стабильными оксидными фазами подобного рода промежуточных субоксидных структур на гранях монокристаллического ниобия в вакууме. Отметим, что все перечисленные фазы, включая метастабильные, обнаружены при изучении кинетики окисления ниобия в фольгах и объемных образцах, причем субоксидные в виде тонких пленок на начальных стадиях окисления Nb при низких давлениях кислорода.

		Параметр			Параметры элементарной ячейки				
Соединение	Сингония	а,нм	<i>b</i> ,нм	с,нм	угол, град	формульных единиц в ячейке	группа		
NbO	Кубич.	0.42101	-	-	-	3	Pm3m		
a-NbO ₂	Тетрагон.	1.3690	-	0.59871	-	32	I4 _L /a		
β-NbO ₂	Тетрагон.	0.9693	-	0.59875	-	16	<i>I4</i>		
β -Nb ₁₂ O ₂₉	Ромбич.	2.072	0.3825	2.899	-	4	Стст		
α -Nb ₁₂ O ₂₉	Моноклинная.	2.073	0.3835	1.767	112.90	2	C2/m		
Nb ₂₂ O ₅₄	Моноклинная.	2.186	0.3822	1.575	122.50	1	-		
Nb ₂₅ O ₆₂	Моноклинная.	2.990	0.3827	2.119	94.97	2	C2/m		
Nb ₄₇ O ₁₁₆	Моноклинная.	5.774	0.3823	2.118	105.32	2	-		
α -Nb ₂ O ₅	Ромбич.	0.623	4.380	0.391	-	12	-		
$\alpha'-Nb_2O_5$	Моноклинная.	1.273	0.488	0.556	105.10	4	C2/m		
β-Nb ₂ O ₅	Моноклинная.	2.126	0.3821	1.935	119.74	14	P2		

Таблица 1.2. Кристаллическая структура и параметры решеток фаз в системе Nb-O [13]

Таблица 1.3. Физико-химические свойства оксидов ниобия [14]

	NbO	NbO ₂	Nb ₂ O ₅
Т _{пл.} , °С	1945	1917	
ρ, г/см ³	7.26	5.98	
С ⁰ _p , Дж/(моль К)	41.25	57.49	
$-\Delta H^0_{o o p}$, кДж/моль	408.2	799.3	1900.8
<i>S</i> ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль ⁻ К)	-	54.55	137.3
- $\Delta G_{o \delta p}$, кДж/моль	375.48	741.28	1772.71

Для изучения адсорбционных свойств системы ниобий–кислород и получения чистой поверхности имеет значение также общая информация о кинетических характеристиках взаимодействия в этой системе. Кинетика взаимодействия в системе ниобий-кислород при низких давлениях в области образования объемного твердого раствора характеризуется высокими значениями коэффициентов абсорбции (r) вплоть до высоких температур (2000-2200°C); $v=1.16\cdot10^3 rp_{02}$, где v - скорость абсорбции кислорода. Процессы растворения и диффузии кислорода, как установлено, не являются лимитирующими стадиями. Конкуренция процессов растворения кислорода в ниобии и удаления оксидов начинает сказываться при температурах выше 1800°С.

1.1.3. Чистая поверхность ниобия: эксперимент и теоретические расчеты

На сегодняшний день существует весьма ограниченное число работ, посвященных поверхности ниобия. экспериментальному исследованию чистой Это связано с техническими сложностями в получении такой поверхности и, как следствие, нереальностью ее практического использования. Под чистой поверхностью МЫ подразумеваем, прежде всего, монокристаллические грани ниобия – свободные от примесей и обладающие совершенной атомной структурой. Определенный интерес представляют также поверхности поликристаллических образцов Nb (например, Nb-пленок) и наноматериалов на основе ниобия: частиц и кластеров ниобия. Литературные данные по экспериментальному и теоретическому исследованию чистой поверхности Nb собраны в Таблиие 1.5 (раздел 1.1.4).

Как уже отмечалось, ниобий имеет *оцк* – кристаллическую решетку, где наиболее плотноупакованными являются плоскости сечения Nb(110), Nb(100) и Nb(111) (рис.1.1). Большинство публикаций по чистым поверхностям ниобия и адсорбционным структурам на ниобии выполнено именно на этих гранях.

Чем объясняется научный интерес к "идеальной" поверхности Nb-кристалла? Казалось бы, атомы металла на такой поверхности должны в точности воспроизводить структуру металла в одной из плоскостей сечения *оцк*-Nb, выбранной для исследований. Однако за счет обрыва металл-металл связей на поверхности атомы стремятся оптимизировать свои структурные позиции. Это приводит к структурной релаксации поверхностных слоев, которая наиболее часто сводится к изменению межслоевых расстояний вблизи поверхности. В результате электронная структура поверхностных слоев, а, следовательно, и физико-химические свойства поверхности претерпевают изменения.

Из экспериментальных исследований чистой поверхности ниобия выделим работу [15], фотоэлектронные внутренних Nb3*d*_{5/2}-состояний где изучались спектры монокристаллической грани Nb(001) с использованием синхротронного излучения (рис.1.3). Для повышения чувствительности к поверхности авторы выбрали энергии рентгеновских квантов hv=220 и 250 эВ, при этом кинетическая энергия Nb3d-электронов составляет всего несколько десятков эВ и глубина анализа не превышает 2-4 поверхностных монослоя. В работе [15] впервые была установлена величина химического сдвига Nb3d_{5/2}-уровней поверхностных состояний ниобия относительно спектральной линии от "объема" металла (так называемый surface core-level shifts, SCLS's). Для первого поверхностного монослоя химический сдвиг (S₁) составил 0.49 \pm 0.01 эВ в направлении больших энергий связи ($E_{ce.}$) от основного состояния, для второго монослоя (S₂)-0.13±0.01 эВ также в направлении

больших *E*_{св.}. Экспериментальные значения сдвигов хорошо согласуются с результатами квантовохимических расчетов [16].

Существование поверхностных состояний Nb(001) в валентной зоне обсуждается в работах [17] на основе данных ультрафиолетовой спектроскопии (УФЭС) и фотоэмиссии, инициированной синхротронным излучением. В УФЭС-спектрах поверхностные состояния (резонансы) находятся непосредственно около уровня Ферми, их энергия связи составляет всего E_{cB} = -0.06 эВ. На рис.1.36 поверхностные состояния обозначены как S, объемные 4*d*-состояния ниобия обозначены В. УФЭ-спектры валентной полосы поверхности Nb(110) исследовались также в *I.Colera et. al.* [18], здесь наблюдали интенсивный максимум Nb4*d* при 0.4 эВ ниже E_F от объема кристалла, поверхностное состояние разрешено не было.





Рис.1.3. Фотоэлектронные спектры Nb3 $d_{5/2}$ поверхности Nb(001) при 130 К, записанных при энергиях падающих hv-фотонов 240 и 250 эВ [15] (a). На спектрах выделены состояния от объема кристалла первого второго Nb(001) (B). И монослоев поверхности (S₁ и S₂, соответственно). УФЭ-спектры поверхности Nb(001) [17] для разных источников фотонов (б): В-объемные 4d-состояния Nb, Sповерхностные резонансные состояния

W.-S. Lo с коллегами [19] провели интересный эксперимент по фотоэлектронной дифракции на поверхности Nb(100), цель исследований - определение величины межслоевого сжатия двух верхних слоев ниобия. Для этого были измерены интенсивности фотоэмиссии Nb3*d*-электронов в зависимости полярного угла (θ) для нескольких азимутальных направлений (ϕ) поверхности Nb(100). Энергия падающих *hv*-квантов составляла 1253.6 эВ (Mg K_α-излучение), при E_{cB} (Nb3*d*_{5/2})~202.3 эВ кинетическая энергия фотоэлектронов равнялась ~1050 эВ. При столь высоких энергиях реализуется модель

прямого рассеяния фотоэлектронов на атомах ближайшего окружения и по максимумам на угловых зависимостях $I(\theta)$ можно оценить геометрию ближайшего окружения атомов ниобия. Авторы [19] пошли дальше, они провели расчеты угловых зависимостей РФД в приближении многократного рассеяния фотоэлектронов (*MSC-WS*) и предложили модель поверхности Nb(100), которая наилучшим образом согласуется с экспериментом. Использовался так называемый *R*-фактор Van Hove-Tong [20], определяющий среднюю величину расхождение между экспериментальными и теоретическими РФД-кривыми. Оказалось, что минимальное значение *R* достигается при сжатии верхних монослоев Nb(100) на 12.7 % относительно межслоевого расссяяния в объеме Nb-кристалла.

Технические сложности в приготовлении атомарно чистых поверхностей ниобия и проведении экспериментов в условиях сверхглубокого вакуума (< 10⁻⁸ Па) делают актуальными исследования по компьютерному моделированию свойств поверхности Nb современными методами квантовой теории. Авторы [21,22] в рамках самосогласованного метода псевдопотенциалов (в приближении нерелаксированной поверхности Nb(100)) провели анализ особенностей дисперсии энергетических зон поверхностных монослоев ниобия вблизи уровня Ферми. Оценки поверхностной энергии (E_{surf}, с учетом релаксационных эффектов) показали, что поверхность (100) в сравнении с (110), (111) обладает минимальной E_{surf} ; причем для всех (100), (110), (111) граней наблюдается сжатие приповерхностных слоев. Близкие результаты получены с использованием метода сильной связи (ТВ) и полно-потенциального метода линеаризованных *muffin-tin* орбиталей (FP-LMTO) [23]. Полученные данные, однако, количественно не соответствуют экспериментальным результатам по сжатию приповерхностных слоев грани Nb(100), которое составляет, как отмечалось выше [19], около 12,7%.

Авторы [24] использовали для изучения основных граней ниобия (100), (110), (111) метод сильной связи NRL-TB и установили величины сжатия двух поверхностных слоев: 11.7% для Nb(100), 5.8% для Nb(110) и 24.8% для Nb(111). Пример расчета релаксации поверхности Nb(111) демонстрируется на рис.1.4. Здесь кристалл ниобия моделировался суперячейкой (слэбом) из 30 атомных монослоев Nb и нескольких пустых слоев, описывающих вакуум. Центральная часть суперячейки соответствует объему металла, а два крайних слоя – поверхности ниобия. Изначально суперячейка строилась с равными межслоевыми расстояниями, свойственными объему оик-Nb. В процессе самосогласованных расчетов позиции Nb-атомов оптимизировались. В конечном варианте структура Nb-слэба представляет собой "гармошку", где межслоевые расстояния отклонены от исходного величины, в процентах эти отклонения представлены на рис.1.4.

Рис.1.4. Отклонение межслоевых расстояний в суперячейке из 30 слоев ниобия (111) относительно межслоевого расстояния в объеме *оцк*-Nb для [24]



Как можно видеть, релаксация охватывает почти 10 поверхностных слоев грани Nb(111) и носит затухающий гармонический характер. Два верхних монослоя сжаты на ~25%, следующие – также сжаты на ~12%, затем происходит увеличение межслоевого расстояния на ~12%, далее опять имеет место сжатие, растяжение и т.д., амплитуда релаксации последовательно снижается по мере удаления от поверхности. Получается, что при толщине Nb(111)-пленки менее 20 монослоев в ее структуре нет слоев, не охваченных релаксацией. Можно ожидать, что свойства таких пленок будут отличаться от физико-химических свойств кристалла ниобия. В качестве замечания отметим, что величины релаксационного сжатия межслоевых расстояний в работе [24] зависят от размера выбираемой модельной суперячейки; с физической точки зрения это маловероятно, и связано, по-видимому, с ограничениями метода NRL-TB.

1.1.4. Адсорбционные структуры на поверхности ниобия и d-металлов IV-VI групп

В настоящее время накоплен богатый материал по созданию и исследованию адсорбционных структур, наноразмерных слоев и тонких пленок нитридов, карбидов, оксидов на поверхностях переходных *d*-металлов, часть результатов собрана в монографии [6]. В данном разделе мы уделим основное внимание системе ниобий-кислород, рассмотрев также наиболее интересные примеры исследования адсорбции газов на других металлах IV-VI групп.

Адсорбционные свойства системы д-металл-кислород, ранние исследования

Из ранних работ большой интерес представляет обзор Фромма [25], где обобщаются экспериментальные данные по взаимодействию кислорода с пленками переходных металлов. Автор предложил интерпретировать адсорбционные свойства металлов исходя из физических характеристик для объемных материалов, таких как величины теплот растворения кислорода в металле ΔH_s и энергии активации объемной диффузии кислорода A_D . Для определения маршрутной диаграммы энергия-реакция молекул газа на поверхности металла дополнительно необходимо знать теплоты молекулярной адсорбции (физической

адсорбции или молекулярной хемосорбции) ΔH_p , диссоциативной хемосорбции ΔH_c , сегрегации ΔH_{seg} , энергии активации диссоциации молекул газа на поверхности A_d и активации проникновения адатомов под поверхность A_s . Примеры типичных маршрутных диаграмм энергия-реакция приведены на рис.1.5 [25].

Рис.1.5. Возможные варианты *(a-∂)* взаимодействия потенциалов O_2 c поверхностью *d*-металла [25], Приведены *∆H*_{*p*} - теплота молекулярной адсорбции (1), А_d - энергия активации диссоциации молекул газа на поверхности (2), ДН_с теплота диссоциативной хемосорбции (3), энергия активации проникновения адатомов под поверхность A_s (4), ΔH_{seg} сегрегации теплота адатомов под поверхностью A_D (5), - энергии активации объемной диффузии кислорода (6), ΔH_s - теплоты растворения кислорода в металле (7)



Первая кривая (а) характеризует физсорбированные системы или системы с молекулярной хемосорбцией: здесь величины ΔH_s и A_D положительны и достаточно велики и при относительно низких температурах возможна только физическая адсорбция. На следующих двух диаграммах (δ) и (ϵ) величина ΔH_s также положительна (эндотермическая система), в то время как теплота хемосорбции ΔH_c (3) отрицательна. При этих условиях возможна диссоциативная хемосорбция кислорода со степенью покрытия 9<1 и случай (б) требует термической активации из-за высокого активационного барьера A_d (2). В системах металл-кислород с экзотермической реакцией растворения дополнительно к хемосорбции происходит формирование адсорбционного слоя, т.е. возможно проникновение кислорода в поверхность. Это проникновение может реализовываться через низкоэнергетические адсорбционные центры, а также дефекты в структуре термодинамически стабильного сорбционного слоя (на рис. 1.5г и 1.5д показаны штриховыми линиями). В системах, где теплота хемосорбции ΔH_c ниже теплоты растворения ΔH_s (диаграммы б, г), происходит заметная поверхностная сегрегация, т.е. накопление атомов адсорбата на поверхности и в приповерхностных слоях металла. Проникновение кислорода в более глубокие слои возможно в случае преодоления активационного барьера объемной диффузии A_D.

Таблица 1.4. Некоторые параметры процесса адсорбции O₂ на пленках переходных *d*-металлов: отношение теплоты растворения O в металле (ΔH_s) к энергии активации объемной диффузии (A_D) и максимальное количество адсорбированного азота в различных состояниях (N в молекулах/см², фактор шероховатости поверхности пленок 2÷3) [25]

Металл	$\Delta H_{ m s}/A_{ m D}$	Физическая адсорбция		Молекулярная х	кемосорбция	Хемосорбция + адсорбционный сдой		
		N×10 ⁻¹³	T (K)	N×10 ⁻¹⁴	T (K)	N×10 ⁻¹⁵	T (K)	
Ti, Zr, Hf	-2,6	-	-	1-2	77	6-16	<360	
V, Nb , Ta	-3,5	-	-	2-4	77	8-12	<360	
Mo, W	-2,4	-	-	5-6	77	6-9	<360	
Re, Fe, Ni	-1,6	-	-	8-9	77	7-9	<360	
Cu, Ag	-0,5, +1	-	-	-	77	0,6-1,2	<330	

Как видно из *Таблицы 1.4* для металлов V-группы, в том числе и ниобия, характерно формирование на поверхности при комнатной температуре адсорбционного слоя плюс хемосорбированные молекулярные (или атомарные) состояния. При *T*=77 К на поверхности имеет место только молекулярная хемосорбция газов.

Более поздние исследования уточнили, а в отношении ниобия опровергли выводы [25]. Так в работе [26] адсорбция кислорода на монокристаллической грани Nb(110) была детально изучена спектральными (ВР СЭПЭ, ЭОС) и дифракционными (ДМЭ) методами при комнатной температуре и температурах 80 и 20 К. Было показано, что при 300 и 80 К адсорбция кислорода (0÷32 Л) сопровождается диссоциативным распадом молекул O₂, хемосорбцией атомарного кислорода и ростом оксидных слоев NbO+NbO₂. На поверхности NbO и NbO₂ обнаружены также следы Nb₂O₅. При низкой температуре 20 К на поверхности оксидов дополнительно формируется слой физически сорбированного молекулярного кислорода.

Следует отметить, что Фромм проводил исследования на поликристаллических образцах. Для практических задач важны именно интегральные адсорбционные характеристики для поликристаллических материалов. В фундаментальном плане более интересны исследования на поверхностях граней монокристаллов, поскольку они позволяют более точно описать механизм и кинетику адсорбции на атомарном (молекулярном) уровне.

Отметим большой цикл работ по адсорбции кислорода на монокристаллических гранях ниобия и тантала, выполненный авторами [27-31]. Методами ЭОС, ДМЭ, термодесорбции и контактной разности потенциала исследовались кинетика адсорбции кислорода на поверхности ниобия (тантала) и структурные превращения поверхности при различных степенях покрытия металлов кислородом. После осаждения кислорода при комнатной температуре кристаллы отжигались вплоть до 1600 К, при этом изучалась термическая устойчивость образующихся на поверхности адсорбционных структур и масштабы диффузии кислорода в объем металла. Было установлено, что при адсорбции

кислорода (в вакууме при T=300 К) растворения кислорода в ниобии и тантале не происходит, на поверхности металла образуется монооксид ниобия (тантала), точнее - срез грани соответствующего оксида, структура и толщина которого зависят от выбранной поверхности монокристалла металла, температуры и концентрации кислорода на поверхности. Например, для наиболее плотноупакованной грани Nb(110) на поверхности формируется один монослой оксида NbO (максимальное значение $\mathcal{G}_{max}\approx1$ монослой), на грани Nb(100) толщина оксида составляет два ($\mathcal{G}_{max}\approx2$), и для на наиболее "раскрытой" грани Nb(111) - три монослоя ($\mathcal{G}_{max}\approx3$). Адсорбция кислорода на поверхности Nb(110) и (100) сопровождается формированием ряда поверхностных структур в зависимости от содержания кислорода на поверхности, в случае грани Nb(111) упорядоченные структуры на поверхности не образуются. Набор фазовых состояний и особенности кинетики сорбции кислорода на грани Ta(110) в целом повторяют таковые для грани Nb(110) [27-31].

Отжиг в вакууме оксидных структур на Nb и Ta приводит, по мнению авторов [29,31], к последовательному разрушению поверхностных оксидных фаз и растворению кислорода в объеме ниобия и тантала, причем указанные процессы заметно отличаются для разных граней. Например, если для плотноупакованных граней Nb,Ta(110) наблюдается обратимость фазовых состояний поверхностного слоя при изменении концентрации кислорода как в результате адсорбции, так и при отжиге в вакууме, то на гранях Nb(100) и Nb(111) обратимость отсутствует, что может быть связано с особенностями перестройки данных граней, затрагивающей несколько атомных слоев металла. В результате такой перестройки образуются трехмерные структуры "объемного" оксида, которые не могут развиваться в условиях дефицита кислорода на поверхности.

Предположение авторов [27] о растворении кислорода из поверхностных оксидов в объем ниобия при отжиге в сверхвысоком вакууме (CBB) интересно, но требует уточнений. Согласно более поздним данным [32] при комнатной температуре за счет остаточных газов или адсорбции O_2 на поверхности ниобия формируются аморфные оксиды, последовательно: NbO, NbO₂ и Nb₂O₅. При отжиге при температуре 598 К в CBB оксид Nb₂O₅ восстанавливается до NbO₂ и далее NbO благодаря растворению кислорода в объеме металла, при отжиге до 2273 К начинает испаряться NbO.

Кислород-индуцированные адсорбционные структуры на гранях Nb (110), Nb (100)

Из всех оксидов на поверхности ниобия наибольший интерес вызывают оксиды с малыми содержаниями кислорода NbO_x с x≤1. Успехи в изучении структуры и свойств поверхностных слоев этого типа на Nb достигнуты в последние несколько лет при

использовании комбинации спектральных, дифракционных и микроскопических методов исследования поверхности, а также разработке способов приготовления сверхчистых поверхностей ниобия. В *Таблице 1.5* собраны литературные данные по экспериментальному и теоретическому исследованию адсорбционных и оксидных структур на поверхности поли- и монокристаллических образцов ниобия.

Морфология кислород-индуцированных структур на поверхностях Nb(100), Nb(110) и Nb(111) достаточно подробно изучалась методом дифракции медленных электронов (ДМЭ). На поверхности Nb(100) наблюдалась фасеточная структура [33,34], структуры (3×1)-О [34,35], (4×1)-О [35], c(2×2)-О [33-35], чистая (1×1)-структура [33-36] в процессе температурного отжига в условиях СВВ между 1973 и 2673 К. После создания чистой поверхности Nb(100) на ней адсорбировался кислород при комнатной температуре и формирование *c*(2×2)-O-И диффузионной (1×1)-О-структур наблюдалось [33]. Обнаруженные ДМЭ-методом структуры (3×1)-О и (4×1)-О были связаны при помощи фотоэлектронной спектроскопии [35] с оксидами NbO и NbO₂, структуры $c(2\times 2)$ -О и (1×1)-О формировались за счет хемосорбированного кислорода [33]. Точная пространственная геометрия атомов в этих кислород-индуцированных структурах на сегодняшний день не выяснена.

Оксидные структуры на поверхности монокристаллов Nb(100) [37] и Nb(110) [38,39] были изучены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Uehara с коллегами [37] наблюдал пирамидальные выступы на Nb(100) (Ar⁺-чистка и отжиг до 1273 K) и интерпретировал их как одиночные нанокристаллы NbO, выросшие эпитаксиально на Nb(100). Li с коллегами [40] наблюдали сверхструктуру, похожую на "лестницу" (*ladderlike superstructure*) на поверхности Nb(100) после Ar⁺-чистки и отжига до 1973 K условиях сверхвысокого вакуума (*CBB*). В этих экспериментах оксидные структуры формировались на Nb(100) без создания изначально чистой (1×1) поверхности металла; поэтому эволюция атомного окружения ниобия на поверхности и эпитаксиальные отношения решеток оксида и подложки не были изучены.

В работах [39,41,42] методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с синхротронным источником фотонов и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследовался тонкий слой на поверхности Nb(110), появляющейся в результате сегрегации кислорода, растворенного в объеме ниобия, после нагрева в *CBB* до 1200-2200 К. Анализ спектров 3*d*-состояний ниобия позволил авторам сделать вывод о комплексной природе данного слоя, содержащего ряд оксидных форм ниобия (рис.1.6*a*,*б*). Две основные формы NbO_x, найденные в этой системе находятся в области составов NbO_{0.8}-NbO_{1.2} для оксида на поверхности и Nb_{1.5}O для атомов ниобия в оксид/металл интерфейсе.

Табл	ица 1.5.	Исследовани	ие поверхности	чистого	ниобия,	адсорбционных	к и оксидных	структур на
пове	рхности	и поли- и мон	окристалличес	кого нис	бия			

Система	Методы исследования	Литературный
		источник
Nb(110)	РФЭС, РФД	[43]
	VASP-расчеты	[44]
	<i>NRL-TB</i> расчеты	[24]
	FP-LMTO	[23]
O/Nb(110)	ЭОС, ДМЭ, ТДС, КРП	[29], [45]
	ДМЭ, ВР СЭПЭ	[26]
	СТМ, ЭОС, РФЭС	[37]
	ДМЭ, РФЭС, РФД	[46]
	СТМ, РФЭС, ЭОС, ДМЭ	[39,41,42]
	ЭОС, ВЭЭД, СТМ, СТС	[38]
	ЭОС, ДМЭ, РВ	[33]
	РФЭС, РФД	[47-49]
	РФЭС, УФЭС, ЭОС	[50]
Y ₂ O ₃ /NbO/Nb(110)	ДМЭ, РФЭС, РФД	[51]
C,O,H ₂ O,CH ₃ OH	ВР СЭПЭ, ЭОС, УФЭС	[18,52,53]
Nb(110)	ВР СЭПЭ, ЭОС, ДМЭ	[54]
$N_{\rm M}$ (NIL (110)	Расчеты, CASTEP code	[55]
$N_2/NO(110)$	УФЭС	[56,57]
	УФЭС, электропроводимость	[58,59]
H ₂ /Nb(110)	Теоретическое моделирование	[60,61]
Nb(100)	РФЭС синхротронное излучение	[15]
	РФЭС синхротронное излучение	[17]
	РФЭС синхротронное излучение	[62,63]
	NRL-TB расчеты	[24]
	FP-LMTO	[23]
	РФД	[64]
O/Nb(100)	ЭОС, ДМЭ, СТМ,	[32, 33, 40, 65]
	РФЭС синхротронное излучение	[66]
	Зонные расчеты	[21,22]
	ЭОС, ДМЭ, ТДС, КРП	[28]
S/Nb(100)	РФЭС	[67]
N/Nb(100)	СТМ, ЭОС, ДМЭ	[68]
N/Nb(100)	ДМЭ, ЭОС	[69,70]
H/Nb(100)	РФЭС синхротронное излучение	[71]
	ВР СЭПЭ	[72]
	CTM	[73]
	Расчеты молекулярной динамики	[74]
	Фотоэмиссионная спектроскопия	[75]
Nb(111)	NRL-TB расчеты	[24]
O/Nb(111)	ЭОС, ДМЭ, ТДС, КРП	[30,33]
Nb (поликрист.)	РФЭС УР	[76]
Nb(нанокластер)	ТВМD-расчет	[77]
O/Nb	РФЭС	[78]
H/NbOx/Nb	ЭОС, ТД	[79]
Nb ₂ O ₅ /Nb	РФЭС	[80]

ЭОС – электронная Оже-спектроскопия;

ДМЭ – дифракция медленных электронов;

СТМ – сканирующая туннельная микроскопия

ТД - термодесорбция;

КРП – контактная разность потенциалов;

ВР СЭПЭ – спектроскопия энергетических потерь электронов высокого разрешения;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная

спектроскопия;

УФС – ультрафиолетовая спектроскопия;

РФД – рентгеновская фотоэлектронная дифракция; ДВЭ – дифракция высокоэнергетичных электронов на отражение;

СТС – сканирующая туннельная спектроскопия;

РВ – работа выхода электрона;

FP-LMTO – полно-потенциальный метод линеаризованных muffin-tin орбиталей NRL-TB – метод сильной связи

Отметим, что химический сдвиг максимума B (рис.1.6a), связанного с поверхностным оксидом относительно полосы A (металлический ниобия) составляет ~1.4 эВ, что меньше химического сдвига, свойственного NbO (1.8 эВ) [39]. Авторы не смогли дать объяснение этому факту. СТМ-картины (рис.1.6e) демонстрируют закономерно расположенные плотноупакованные ряды атомов на поверхности ниобия. В работе сделан вывод, что поверхностный слой состоит из нанокристаллов NbO_{x~1} и содержит множество дефектов, сопровождающих их формирование на грани (110)Nb.



Рис.1.6. Разложение РФЭС Nb3*d*-спектра на составляющие [39] (*a*) от: металлической подложки Nb(110) (спектр *I*), поверхностного оксида в разных формах (спектры 4-6) и пентаоксида (спектр 7). Сопоставление данных разложения с анализом химического сдвига Nb3*d*-линии в объемных оксидах (б). Поверхностные оксидные упорядоченные структуры на поверхности Nb(110) [39] (*в*)

Высоко оценивая СТМ-результаты авторов [39, 41,42] заметим, что представленные ими РФЭС-данные в части разложения спектров на составляющие некорректны. Нет никаких оснований моделировать экспериментальный спектр 3*d*-ниобия с помощью пяти дублетов ($3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$) от неэквивалентных химических форм металла и использовать сильно отличающиеся параметры разложения для каждого из состояний (ширина линии на полувысоте и др.).

Еще раз подчеркнем принципиальную точку зрения авторов [39]: на поверхности Nb(110) в результате сегрегации кислорода эпитаксиально растут отдельные линейчатые нанокристаллы NbO. Гексагональная плотноупакованная плоскость нанокристаллов (111) параллельна плотноупакованной плоскости (110) подложки ниобия, а направление <110> гцк-решетки монооксида параллельно <111> направлению оцк-упаковки металла. Согласование двух решеток подчиняется правилу Курдюмова-Закса.

Иной взгляд на природу оксидных структур на Nb(110) изложен Заргером (*Ch. Surger*) и коллегами в работе [38]. Здесь поверхность ниобия (110) до и после температурного отжига в вакууме (1300 К) исследовалась методами Оже-спектроскопии (ЭОС), высокоэнергетичной электронной дифракции на отражение (ДБЭ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и спектроскопии (СТС). Авторы получили аналогичные [39] СТМ-картины поверхности, при этом дифракция электронов выявила формирование длиннопериодной сверхструктуры, развернутой относительно направления Nb<111> на пять градусов. Сопоставляя данные СТМ и электронной дифракции авторы [38] пришли к заключению, что формирующаяся на поверхности сверхструктура связана с регулярно расположенными на поверхности рядами Nb-атомов (рис.1.7). По мнению авторов [38], взаимная ориентация двумерной периодической сверхструктуры и плоскости (110)Nb, соотношение их параметров и межатомных расстояний свидетельствуют о том, что образующаяся напряжений, сверхструктура является результатом аккомодации возникающих при сопряжении слоя Nb(110) и растущем на нем слое типа NbO(111) в Nb0[101] || Nb[001] ориентационных рамках соотношений, близких к И Nb0[1 $\overline{2}$ 1] || Nb[1 $\overline{1}$ 0]. Формирование полноценного стехиометрического NbO_x (x~1) затруднено, поскольку данный оксид имеет очень узкую область гомогенности и небольшое отклонение от состава приводят к многофазности материала. Это может быть причиной локального формирования NbO-подобных областей в дополнении к вакансиям и дефектам. Таким образом, авторы [38] рассматривают поверхностные структуры не как нанокристаллы NbO, а как кислород-индуцированные поверхностные слои, выступающие прекурсором для роста слоя монооксида ниобия.

СТМ-изображения прекрасно отражают морфологию квазиупорядоченных NbOструктур, главным образом, за счет туннелирования электронов с атомов ниобия. При этом, однако, исключается из рассмотрения кислород: как в сорбированной на поверхности форме, так и в составе поверхностных оксидных структур. Информацию о локализации и химическом состоянии атомов кислорода на поверхности ниобия можно получить из фотоэмиссионных спектров и дифракционных картин рассеяния O1*s*- и Nb3*d*фотоэлектронов на атомах ближайшего окружения.



Рис.1.7. СТМ-изображения поверхности Nb(110) после ионной чистки в вакууме (*a*) и отжига при 1300 К (*б-г*) [38]

Соответствующий эксперимент по рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) Nb3d-электронов с разделением химических состояний от Nb(110)-подложки и NbO_x -слоя выполнен в работе [46]. В спектре ниобия Nb3d была выделена поверхностная компонента, сдвинутая относительно металлического состояния на 1.6 эВ, эта компонента приписана NbO-форме ниобия (рис.1.8*a*). Толщина поверхностного NbO_x-слоя оценена в 4.5 Å, что соответствует 1 ÷2 атомным монослоям. Спектры Nb3d были собраны в 4945 различных направлениях над поверхностью образца и разложены на объемную и поверхностную составляющие. Для каждой из них были построены 2π-картины фотоэлектронной дифракции, отражающие локальную структуру атомов ниобия внутри Nb(110)-подложки и NbO_x-слоя (рис.1.86). Анализ дифракционной картины от оксидной составляющей позволил установить, что атомы кислорода локализованы примерно на 1.2Å над поверхностью ниобия. По нашему мнению, данный кислород отвечает за "хемосорбированную" О-форму, для анализа позиций кислорода "структуре" В поверхностного оксида логичнее исследовать фотоэлектронную дифракцию не Nb3d-, а O1s-электронов. Фотоэлектронная дифракция O1s-фотоэмиссии авторами [46] не изучалась.

Очевидным методическим недостатком работы [46] является способ разложения Nb3d-спектров на составляющие Nb-металла и поверхностного NbO-оксида в виде функций Гаусса. Известно, что форма РФЭС-линий наилучшим образом описывается суперпозицией функций распределения Гаусса и Лоуренса или их интегральной сверткой (функция Войгта). Также для двух состояний ниобия (металл и оксид) должны отличаться формы РФЭС-линий и величины мультиплетного расщепления Nb3 $d_{5/2}$ - и $3d_{3/2}$ -полос. Фотоэлектронные спектры металлического ниобия (как и других переходных металлов) по своей природе ассиметричны, т.е. имеют хвосты со стороны больших энергий связи

относительно максимума пика. Использование только функций Гаусса приводит к неправильному разложению Nb3*d*-спектров, а именно, искусственному усилению интенсивности NbO_x-составляющей за счет "металлической" полосы Nb3*d*. Последняя в 2-5 раз (в зависимости от полярного угла РФЭС-анализа) превосходит составляющую от оксида и может оказаться, что дифракционная картина для NbO_x-слоя в значительной степени определяется фотоэмиссией от металлической подложки Nb(110). Удивительно, но экспериментальная РФД-картина для Nb(110) слоя находится в удовлетворительном согласии с расчетами РФД (3 и 5 на рис.1.8). С другой стороны, расчет дифракции Nb3*d*-фотоэлектронов для подложки столь сильно отличается от эксперимента (2 и 4 на рис.1.8), что ставит под сомнение теоретическую часть исследований [46]. Мы пришли к выводу, что постановка задачи в работе [46] очень интересна и следует повторить эти исследования с учетом сделанных замечаний.



Рис.1.8. РФЭС Nb3*d*-спектры поверхности NbO/Nb(110), полученные в направлении нормали к поверхности (верхний спектр) и 60° от нормали (нижний спектр) (*a*). Выделены состояния ниобия от подложки Nb(110) и поверхностного слоя NbO. Картины фотоэлектронной дифракции Nb3*d*-состояний (*б*): суммарная Nb3*d*-дифракционная картина (*1*), РФД подложки Nb(110) (*2*) и поверхностного слоя NbO (*3*). Теоретические расчеты РФД для подложки Nb(110) (*4*) и монослоя NbO (*5*), модель поверхности NbO_x/Nb(110) [46]

Одной из наиболее значимых работ по заявленной теме является публикация *B. An, S. Fakuyama et. al.* в журнале *Phys. Rev. B* в 2003 году [32]. Авторы изучали формирование поверхностных кислородных структур на Nb(100) в процессе термической чистки в

условиях *CBB* и окисления при экспозиции кристалла в кислороде при 300 и 900 К, используя комбинацию методов ЭОС, ДМЭ и СТМ. Пожалуй, это первая работа, где удалось создать идеально чистую от примесей и совершенную с точки зрения структуры поверхность ниобия (100). Для этого монокристалл ниобия чистился ионным пучком Ar^+ и отжигался в условиях *CBB* до 2500 К. В диапазоне температур отжига от 1970 до 2500 К на поверхности Nb(110) СТМ-методом последовательно наблюдались адсорбционные структуры (3×1)-O, (4×1)-O, *c*(2×2)-O и чистая структура металла (1×1) (рис.1.9).

Структура (3×1)-О характеризуется формированием доменных областей с границами по направлениям типа [100]. Эта доменная структура обнаруживает тенденцию к упорядочению (каждый прямоугольный домен содержит до 11 элементарных ячеек в направлении меньшего параметра), но длиннопериодную сверхструктуру и соответствующие сверхструктурные рефлексы на ДМЭ картинах, как например, для адсорбционных структур на грани Nb(110) [38], авторам наблюдать не удалось.

Рис.1.9. СТМ- и ДМЭ-результаты исследования

поверхности O/Nb(100) [32]:

- структура (3×1)-О после отжига в *CBB* при 1970 К: размер изображения 40×33 нм² (*a*) и 8.5×7 нм² (*б*).

- структура(4×1)-О после отжига в *CBB* при 2270 К: размер изображения 40×33 нм² (*в*) и 8.5×7 нм² (*г*).

- структура $c(2\times 2)$ -О при последовательном отжиге в *СВВ* при 2370 К (∂ , e), размер изображения 8.5×7 нм².

- трансформация структуры $c(2\times 2)$ -О в (1×1) в результате отжига в *CBB* при 2500 К (*ж*,*з*), размер изображения 8.5×7 HM^2 .



По мнению авторов [32] стремление к образованию сверхструктуры связано, в основном, с релаксацией напряженного состояния на границе эпитаксиальных слоев Nb(100) и NbO(100) с *гцк*-структурой, где Nb[010] || NbO[110]. При более высоких температурах отжига часть молекул NbO испаряется и структура (3×1)-О переходит в (4×1)-О, это сопровождается ростом параметров квазипериодической доменной структуры. При дальнейшем испарении NbO на базе структуры (4×1)-О формируются структуры *с*(2×2)-О с полностью неупорядоченной доменной структурой. Наконец, отжиг при 2500 К приводит к полному удалению с поверхности кислорода и наблюдается структура (1×1) поверхности Nb(100). Интересно, что в своих более ранних работах [65], [40] *B. An, S. Fakuyama et. al.* интерпретировали периодические оксидные структуры на Nb(100) как эпитаксиальный слой диоксида ниобия NbO₂ (010).

Экспозиция чистой поверхности Nb(100) в кислороде $0.2 \div 1.5$ Ленгмюр ($2 \div 15$ сек. при давлении $P(O_2)=10^{-5}$ Па) при комнатной температуре приводит к образованию структур $c(2\times2)$ -О и (1×1)-О. Дальнейшая экспозиция кислорода ведет к формированию кластероподобных структур NbO, NbO₂ и далее Nb₂O₅ [26,32]. При отжиге в *CBB* до 870 К эти структуры трансформируются в структуру (3×1)-О. Если окисление чистой поверхности Nb(100) проводить при более высокой температуре, например, 900 К, то при экспозициях кислорода $0.2 \div 1.5$ Л последовательно образуются спруктура (3×1)-О. Авторы [32] делают вывод, что эпитаксиальный оксид NbO растет на поверхности в процессе осаждения O₂ при повышенных температурах благодаря диффузии кислорода в объем металла, в то время как аморфные оксиды образуются на поверхности при комнатной температуре, поскольку диффузии кислорода в объем не происходит, а высшие оксиды являются легко аморфизирующимися.

Как видим, необходимыми условиями получения совершенных по составу и структуре поверхностей монокристаллических граней ниобия (например, Nb(110), Nb(100)) и NbO_x-структур на них являются сверхглубокий вакуум и очень высокие температуры отжига кристаллов. В этом плане показательны результаты [26], где вакуум в экспериментальной камере поддерживался на уровне 5×10^{-9} Па, а температура отжига кристалла Nb(110) (диск диаметром 6.2 мм и толщиной 1.2 мм) варьировалась от 2200 К до 2700 К. Анализ поверхности методами Оже-электронной спектроскопии показал, что после Ar⁺-чистки и отжига до 2200 К с поверхности удаляются высшие оксиды Nb₂O₅ и NbO₂, но остается кислород в форме NbO. Продолжительный циклический отжиг кристалла методом вспышки (по 2 мин.) до 2200 К в течение часа не приводит к изменению концентрации

кислорода на поверхности (рис.1.10). Аналогичная обработка отжигом до 2700 К более чем в 8 раз уменьшает концентрацию кислорода на поверхности до уровня ~ 5 ат.%. ДМЭкартины свидетельствуют о существовании NbO(111) монослоя на Nb(110) после отжига 2273 К и структуры (1×1) поверхности Nb(110) после продолжительного отжига при 2700 К. Авторы [26] предостерегают от продолжительного отжига кристалла ниобия вблизи температуры плавления, поскольку образец можно испортить.

Рис.1.10. Содержание кислорода (ЭОС-отношение $I_{\rm O}/I_{\rm Nb}$) на поверхности Nb(110) в процессе отжига кристалла в условиях СВВ до температур 2200 К и 2700 К [26]



На наш взгляд, практический интерес, например, для наноэлектроники представляют периодические структуры (3×1)-О и (4×1)-О на Nb(100). На поверхности данных структур можно расположить магнитные ионы и добиться их атомного и магнитного упорядочения. Из результатов исследований [32] следует три варианта создания структуры (3×1)-О на поверхности Nb(100):

- Ионная Ar⁺-чистка поверхности Nb(100) и отжиг в условиях *CBB* при температурах 1970÷2270 К (возможно, данные структуры можно получить при более низких температурах отжига);
- Ионная Ar⁺-чистка, отжиг при *T*~2500 К с получением чистой поверхности Nb(100), экспозиция в кислороде более *L*>1.5 Л при комнатной температуре и отжиг в CBB при *T*~870 К.
- Ионная Ar⁺-чистка, отжиг при *T*~2500 К с получением чистой поверхности Nb(100) и адсорбция кислорода до экспозиции *L*=300 Л при 900 К.

В заключение к этой части обзора еще раз подчеркнем два пути формирования кислород-индуцированных структур на монокристальных поверхностях Nb: в результате высокотемпературного отжига в сверхвысоком вакууме и в результате адсорбции на чистую поверхность ниобия при более низких температурах. Данные, полученные в последние годы, дополнили ранние исследования (до конца 90-х годов) и установили новые кислородсодержащие структуры, образующиеся на сверхчистой поверхности ниобия при классической схеме адсорбции на ее ранних стадиях. Абсолютно новые адсорбционные структуры сформированы первым способом – отжигом исходной поверхности в

сверхвысоком вакууме.

В подтверждение подхода Фромма [25], предложенного для анализа адсорбционных процессов, в последующих экспериментах удалось показать решающую роль конкуренции процессов сегрегации растворенного в объеме кислорода и испарения оксидов с поверхности для формирования кислород-индуцированных слоев с малым содержанием кислорода.

Из обзора видно, что наиболее подробно изучены кислород-индуцированные слои типа NbO_x на плотноупакованных поверхностях (110) и (100) ниобия. Хотя их атомная структура не установлена, предполагается, что они родственны монооксиду NbO и используют соответствующие ориентационные соотношения для согласования структур оксида и металлической подложки. Отметим, что структура кислород-индуцированного слоя на грани Nb(110) более сложная, при ее формировании поверхность испытывает реконструкцию, связанную с несовпадением симметрий и параметров сопрягающихся плоскостей ниобия и оксида, и в результате релаксации напряженного состояния на интерфейсе образуется длиннопериодная сверхструктура. В случае кислородиндуцированных слоев на грани Nb(100) реконструкции не происходит (совпадающие плоскости имеют одинаковую симметрию). Длиннопериодные структуры на грани Nb(100) не образуются, обнаруживается только тенденция к формированию квазипериодической доменной структуры; очевидно, что накапливающиеся напряжения на интерфейсе менее плотноупакованных плоскостей NbO_x(100)/Nb(100) не столь значительны, как для интерфейса NbO_x(111)/Nb(110).

В дальнейшем для установления атомной структуры адсорбционных слоев и для анализа энергетики и стабильности этих структур могут быть весьма полезны первопринципные квантово-химические расчеты. Первым объектом здесь могут выступать кислород-индуцированные структуры на грани Nb(100), как более простые. В случае же адсорбционных структур на грани Nb(110) еще необходимы экспериментальные работы по выяснению более четкой структурной модели интерфейса NbO_x(111)/Nb (110).

Адсорбция азота, водорода и других газов на поверхности ниобия

R.Franchy и *T.U.Bartke* исследовали адсорбцию N_2 на поверхности Nb(110) при 80 и 20 К с помощью высокоразрешающей спектроскопии энергетических потерь электронов (ВР СЭПЭ) [54]. Было показано, что при *T*=80 К азот диссоциативно хемосорбируется на Nb(110) с образованием нитрида NbN и атомарных хемосорбированных форм Nb=N. При температуре *T*=20 К имеет место молекулярная хемосорбция N_2 , после насыщения

поверхности данными состояниями азот продолжает адсорбироваться на поверхности Nb(110) в физической молекулярной форме. Можно ожидать, что при комнатной температуре ситуация будет близка к адсорбции N₂ при 80 К: формирование NbN-нанослоя и атомарная хемосорбция азота. Ключевую роль в подобных экспериментах играет чистота поверхности ниобия: присутствие на поверхности кислорода или оксидных фаз на порядок снижает адсорбционную активность азота.

В.Ап, S.Fukuyama и др. [68] в продолжения своих работ над системой O/Nb(100) провели серию исследований по диссоциативной хемосорбции азота на поверхности ниобия Nb(100). Было установлено, что при комнатной температуре чистая (1×1)-структура ниобия трансформируется в неупорядоченную структуру с образованием локальных (2×1)-N фрагментов при экспозиции 0.4 Ленгмюра, дальнейшая адсорбция N₂ приводит к формированию на поверхности кластероподобных структур нитрида ниобия. При 620 К чистая (1×1)-структура переходит сначала в $c(2\times2)$ -N (при 0.6 Л), а затем в (5×5)-N (при 10 Л) структуру. Последняя трансформируется в (1×5)-N структуру в процессе отжига в условиях *CBB* или давлении азота (10⁻⁷ Па) при 620 К.

Большое число работ посвящено взаимодействию с водорода с поверхностью Nbметалла. Водород образует с ниобием твёрдый раствор внедрения (до 10 ат.% H) и гидрид состава от NbH_{0,7} до NbH. Растворимость водорода в Nb при 20 °C составляет 104 z/cm^3 , при 500 °C 74.4 z/cm^3 , при 900 °C 4.0 z/cm^3 . Поглощение водорода обратимо: при нагревании, особенно в вакууме, водород выделяется; это используют для очистки Nb от водорода. Ниобий рассматривается как перспективный материал для накопления водорода (контейнер для водорода). Обсуждается возможность создания насосов на основе ниобиевых мембран для откачки водорода и его изотопов в будущих реакторах термоядерного синтеза [81]. Результаты экспериментов показали, что на захват низкоэнергетичных ионов дейтерия ниобием сильно влияет состояние поверхности. Так, наличие на поверхности ниобия оксидного слоя в несколько раз увеличивает коэффициент захвата.

В работе [73] поверхностные структуры, возникающие на Nb(100) в ходе адсорбции водорода (T=300 K) исследовалась методом сканирующей туннельной микроскопии. Было показано, что структура (1×1) чистой поверхности ниобия сохраняется вплоть до экспозиции $L(H_2)$ =8 Ленгмюр, после чего трансформируется в кластероподобные фрагменты гидрида ниобия при $L(H_2)$ =50 Ленгмюр. Последние легко разрушаются при отжиге в вакууме при T≥450 K и атомы водорода диффундируют в объем ниобия, образуя твердый раствор. При охлаждении до комнатной температуры атомы водорода сегрегируют обратно из объема к поверхности, водород накапливается в приповерхностном слое и расширяет решетку ниобия под поверхностью. За счет этого на самой поверхности вновь

образованная структура (1×1) из атомов ниобия, которая формируются в виде маленьких островков с линейными дефектами, учитывающими дисторсию (геометрическое искажение) решетки Nb под поверхностью.

Существует две модели, описывающие механизм взаимодействия ниобия с водородом. В первой модели считается, что на поверхности ниобия формируется слой гидрида ($T \le 350$ K), контролирующий перенос водорода через поверхность в объем [58] [82]. Lagos с коллегами [56] предложил двухслойную модель, где диффузию водорода через поверхность определяет подповерхностный слой, насыщенный водородом. Авторы считают, что водород в поверхностных междоузлиях наиболее энергетически стабилен и играет роль барьера между хемосорбированным водородом и объемом металла до критической температуры 473 К. По данным [72] позиции водорода под поверхностью ниобия по своей природе близки к тетраэдрическим позициям, занимаемым H в гидриде NbH. Теоретические расчеты целесообразности приповерхностной локализации водорода на грани Nb(100) выполнены в работе [74].

В качестве примеров исследования адсорбции других газов на поверхности ниобия отметим теоретические работы *Crawford* и *Hu* [83] и *Cheng* с коллегами [84] на системах CO,CN/Nb(110) и NH₃/Nb(100), соответственно. В первой работе исследовалась стабильность молекулярной адсорбции CO и CN (устойчивость к диссоциативному распаду) на поверхностях ряда 4*d*-металлов, в том числе Nb(110). Показано, что молекулы CO более стабильны на поверхностях 4*d*-металлов правой части периодической таблицы (начиная с T_c), а молекулы CN, напротив, начала ряда: Zr, Nb и Mo.

В работе [84] моделировался процесс адсорбции и диссоциации молекул аммиака NH_3 и их производных на двух типах поверхностных центров: над атомами Nb (*on-top*-позиции) и между четырьмя Nb-атомами над октаэдрической порой (*4-fold-hollow*-позиция). Расчеты показали, что молекулярная хемосорбция является энергетически выгодным процессом для всех фрагментов распадающегося аммиака, однако, сам процесс диссоциации зависит от позиции молекул на поверхности. На "*on-top*"-центрах распад NH_3 энергетически затратен и диссоциация невозможна в этой позиции. При локализации на "*4-fold-hollow*"-центрах трансформация NH_3 в NH_2 +H протекает медленно, но после образования NH_2 этот процесс ускоряется и создание более мелких фрагментов происходит быстро. Последние диффундируют в объем ниобия, образуя нитриды и изменяя состав поверхности.

Адсорбция воды на поверхности Nb(110) исследовалась в работе [85] с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Было показано, что молекулы H₂O частично распадаются на поверхности ниобия на OH⁻ и H⁺; при этом допускается как линейная, так и наклонная конфигурации Nb-O-H связи.

Чистые поверхности d-металлов IV-VI-групп и оксидные структуры и них

Исследованию поверхностей переходных металлов и адсорбционных систем на их основе посвящено большое число работ [86]; мы остановимся лишь на ряде примеров, близких к теме диссертационной работы и опубликованных сравнительно недавно. Обсуждаться, в основном, будут *d*-металлы IV-VI групп (рис.1.11).

Рис.1.11. Переходные металлы в периодической таблице элементов. Отмечены *d*-металлы IV-VI-групп

IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB		VIII	
²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni
³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd
⁵⁷ La	72 Hf	⁷³ Ta	^{74}W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt

Атомная и электронная структуры поверхности *d*-металлов IV-VI групп, в частности, эффекты релаксационного сжатия (растяжения) поверхностных слоев подробно изучены теоретическими методами квантовой химии (*Tаблица 6*). *Кádas* с коллегами [87] в рамках теории функционала плотности провели систематические исследования межслоевой релаксации поверхности ряда 4*d*-металлов, для анализа были выбраны наиболее плотноупакованные грани металлов. Было показано, что величины релаксационного сжатия первых двух слоев Zr(0001), Nb(110) и Mo(110) не превышают 2-6 % (в зависимости от использованного метода расчета) относительно межслоевого расстояния в объеме металлов. В ряду 4*d*-металлов масштаб релаксации последовательно снижается от ~4% для Y(0001) до нуля в случае Ag(111).

В работах [87-92] на примере *d*-металлов V-группы (V, Nb, Ta) демонстрируется, как релаксационные эффекты усиливаются при переходе от плотноупакованных граней с низкими индексами (110) к открытым поверхностям типа (100) и далее - (111): в случае тантала этот параметр возрастает от 5% для Ta(110) до 27 % для Ta(111); у ниобия от 5.8 (Nb(110)) до 24.8% (Nb(111)). Релаксационное сжатие (растяжение) не ограничивается первыми двумя слоями. *Lekka* [77] и *Bihlmayer* [88] с коллегами исследовали поверхности Nb,V, Cr и показали, что релаксация гармонически затухает по мере продвижения в объем металла: два первых монослоя грани Cr(100) [88] сжаты на 3.7%, второй и третий слои, напротив, раздвинуты на 4.4%, третий и четвертый снова сжаты на 0.2 %. В результате релаксационные эффекты на поверхности Cr(100) ограничивается 3-4 слоями. В случае более "открытых" поверхностей, например, Nb(111) релаксация охватывает 10 слоев и выше.

Экспериментально релаксационное сжатие (растяжение) поверхностных слоев *d*металлов изучено методами ДМЭ, РФД, данные для Ti(0001), V(110), Zr(0001) и Mo(110) представлены в *Таблице 1.6*.

22		23			24~		
'Ti		23V			²⁴ Cr		
Ti(0001) 6.8±1%	[89]	V(110)	5%	[91]			
7.7	[90]	Эксп.	3.3%	[91]	Cr(100)	3.7%	[88]
Ti(111) 7.1	[90]	V(100)	11%	[88]			
⁴⁰ Zr		⁴¹ Nb			⁴² Mo		
Zr(0001) 2.8%	[87]	Nb(110)	1.9%	[87]	Mo(110)	1.6%	[87]
6±2%	[94]		5.8%	[77]	Эксп.	1.6%	[87]
6.3	[90]	Nb(100)	4.7%	[87]			
Эксп. 2.54±0.05%	[93]		11.7	[77]	Mo(100)	4.4%	[87]
Zr(111) 5.9	[90]	Nb(111)	24.8	[77]	Эксп.	11.5%	[87]
⁷² Hf		⁷³ Ta			^{74}W		
		Ta(110)	5%	[92]	W(110)	0.8%	[95]
нет данных		Ta(100)	14%	[92]		3.1	[96]
		Эксп.	11±2%	[93]	W(100)	4%	[95]
		Ta(111)	27%	[92]	Эксп.	3.13%	[95]

Таблица 1.6. Теоретические расчеты и экспериментальные значения величин релаксационного сжатия поверхностных слоев *d*-металлов IV-VI периодов и экспериментальные данные

Другим важным свойством рассматриваемых поверхностей *d*-металлов является трансформация электронной структуры верхних слоев относительно таковой в объеме металла. Здесь можно выделить два интересных момента: *i*) появление дополнительных поверхностных состояния около уровня Ферми и *ii*) "поверхностные" сдвиги остовных электронных уровней (*surface core-level shifts, SCLS*). Теория и спектроскопия этих явлений подробно изложена в монографии *S.Hüfner* [97] и главах, написанных *K.Jakobi* для сборника *Springer*, данные по "поверхностным" сдвигам 2p-, 3d- и 4d-электронных уровней переходных металлов IV-VI групп собраны в *Таблице* 1.7.

		T			^	
²² Ti	Ti2p	²³ V	V2p	²⁴ Cr	Cr2p	
Ti(0001): <i>S</i> ~+ 0.5 9B [107]		нет данных		Cr(polycr): <i>S</i> = -0.8 9B [112]		
⁴⁰ Zr	Zr3d	⁴¹ Nb	Nb3d	⁴² Mo	Mo3d	
Zr(0001): <i>S</i> ~ 0.0 9B [108]		Nb(100): $S_1 = +0.49 _{9}\text{B} [15]$ $S_2 = +0.13 _{9}\text{B} [15]$		Mo(110): $S_1 = -0.33$ \Rightarrow B [15] $S_2 = -0.14$ \Rightarrow B [15]		
⁷² Hf	Hf4f	⁷³ Ta	Ta4f	^{74}W	W4f	
Hf(polycr): $S = +0.42 9\text{B} [15]$ Hf(0001): $S = +0.40 9\text{B} [97]$		Ta(111): $S_1 = +0.40 \ 9B$ [110] $S_2 = +0.22 \ 9B$ [110] $S_3 = +0.06 \ 9B$ [110]		W(111): $S_1 = -0.44$ 9B [109] $S_2 = -0.11$ 9B [109]		
		Ta(100): S	$S_1 = +0.74 9\text{B}$ [15] $S_2 = +0.14 9\text{B}$ [15]	W(100): S	$_{I} = -0.36 \ \Im B$ [15]	
			$S_1 = +0.32 9\text{B}$ [110] $S_2 = +0.10 9\text{B}$ [110]			
		S	$S_1 = +0.90 \Im B$ [111] $S_2 = +0.15 \Im B$ [111]	W(110): S	= - 0.32 9B [89R2]	
		Ta(110):	$S = +0.25 \ 9B$ [97]			
		2	$S_I = +0.28 \Im B [110]$			

Таблица 1.7. Экспериментальные значения энергетических сдвигов поверхностных состояний РФЭС линий внутренних оболочек *d*-металлов IV-VI периодов

Установлено, что для металлов групп титана и ванадия характерно смещение "поверхностных" *S*-состояний в направлении больших энергий связи относительно полосы "объема" кристалла; в случае молибдена и вольфрама, напротив, смещение происходит в сторону низких значений E_{cB} . В литературе нет данных по *SCLS*-сдвигам остовных уровней для поверхности ванадия.

Атомная структура чистых поверхностей рассматриваемых *d*-металлов изучалась методом сканирующей туннельной микроскопии. СТМ-изображение (1×1) -решетки чистой грани Nb(100) впервые получено *B. An* и *S. Fukuyama* с коллегами [32] (рис.1.9*ж*). Также впервые в работе [98] представлены СТМ-картины поверхности Mo(112). *I.N.Yakovkin* с коллегами [99] получили СТМ-изображения и построили теоретические модели чистых поверхностей Mo(112) и Mo(111), этой же группой авторов [100] исследована поверхность тантала Ta(211); плотноупакованная грань Mo(110) создана и изучена методом туннельной микроскопии в работе [101]. Чистые плотноупакованные грани вольфрама W(110), W(100) традиционно используются в качестве подложек для осаждения монослойных пленок различных материалов, эти поверхности хорошо изучены и представлены в интернет-галереях, демонстрирующих возможности и приложения СТМ-метода. Хром занимает особое место в ряду отмеченных *d*-металлов благодаря своим магнитным свойствам (антиферромагнитизм и волны спиновой плотности), изучению его поверхности посвящен ряд работ [102-105].

Выше были рассмотрены примеры экспериментального и теоретического исследования упорядоченных кислород-индуцированных структур на поверхностях ниобия (110) и (100). Подобные структуры свойственны не только ниобию, они существуют и на поверхностях других переходных металлов. На рис.1.12 представлены СТМ-изображения "оксидных" структур для ряда *d*-металлов IV-VI-групп. Обращает на себя внимание отсутствие СТМ-данных для подгруппы титана (Ti, Zr, Hf). По-видимому, это связано со свойством ГПУ-решеток металлов этой группы абсорбировать кислород и быстро формировать на поверхности структуры высших оксидов [6]. Удалять высшие оксиды с поверхности путем высокотемпературного отжига в вакууме, как это делается, например, в экспериментах на ниобии и вольфраме, в случае Ті и Zr проблематично - отмеченные металлы претерпевают полиморфный фазовый переход ($\alpha \rightarrow \beta$) при температурах 1155.5 и 1135 К, соответственно. Также в литературе не удалось найти СТМ-изображений кислородных структур на тантале, показанная на рис.12 поверхность Та позиционируется авторами [100] как чистая грань Та(211).

На поверхности ванадия V(110) авторам [91] удалось сформировать периодическую

структуру $c(6\times2)$ путем адсорбции кислорода при 520 К (рис.1.12). За счет сильного ванадий-кислород взаимодействия металлическая решетка первого поверхностного слоя претерпевает значительные искажения, образуя трех- и четырех-координированные поры в решетке металла, в которые хемосорбируется кислород до степени покрытия $\Theta_0=0.5$ монослоя.

Поверхностные кислород-индуцированные структуры созданы на грани (110) молибдена экспозицией кристалла при температуре 1300 К и давлении кислорода $4 \cdot 10^{-6}$ Па (несколько циклов) с последующим отжигом в условиях *CBB* [101]. Сообщается о двух вариантах поверхностных структур: традиционных $p(2\times1)$ -О структур (два типа доменов) и более сложных структур в форме дискретно расположенных крупных выступов, а также коротких выступов в форме зигзагов (рис.1.12). Последние представляются авторами [101] как временные состояния при смене позиций адсорбированными атомами кислорода с "длинномостиковых" центров между двумя атомами тантала на энергетически более выгодные позиции между тремя атомами металла в порах решетки Mo(110) (*long-bridge and threefold sites*). На более "открытой" грани молибдена Mo(112) хемосорбция кислорода вызывает реконструкцию поверхности с образованием линейчатых $p(2\times3)$ -структур; последние, по мнению [98], являются фрагментами последующего роста эпитаксиального MoO₂-слоя на Mo(112).

Рис.1.12. Адсорбционные кислородиндуцированные структуры на поверхностях *d*-металлов VI-VI групп: V(110) [91], Cr(100) [105], Nb(100) [40], Mo(110) [101], Ta(211) [100] и W(110) [106]



Адсорбция кислорода на вольфраме W(110) исследовалась Ирвингом Ленгмюром еще в 1913 г. (*I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 1913, V.35, P.105*). На сегодняшний день периодические структуры на поверхности вольфрама подробно охарактеризованы ДМЭ, СТМ и другими методами [106]. Кислород формирует четыре различные поверхностные структуры на W(110) в зависимости от условий адсорбции (экспозиции, температуры, давления O₂ и т.д.). При степени покрытия Θ_0 =0.5 монослоя на поверхности W(110) формируется структура (2×1)-О, при степенях покрытия 0.75 и 1.00 монослоя образуются соответственно структуры (2×2)-О и (1×1)-О. В работе [106] сообщается о существовании еще одной периодической структуры O/W(110) при Θ_0 =0.4 монослоя, ее СТМ-изображение представлено на рис.1.12.

На поверхности хрома Cr(100), покрытой одним монослоем кислорода *M.Schmid* с коллегами [105] обнаружили 17% вакансий в металлической подрешетке. Атомы кислорода, хемосорбированные в результате адсорбции O₂ (T=300) К или сегрегированные из объема Cr при высокотемпературном отжиге в вакууме занимают все имеющиеся поры (пустоты) в первом поверхностном монослое, включая позиции около вакансии Cr-решетки. Авторы [105] пришли к выводу, что вакансии образуются в силу энергетической целесообразности их существования и электронной структуры поверхности, а не из-за возникших напряжений в поверхностном слое при внедрении кислорода. На рис.1.12 показана поверхность O/Cr(100) после 2 Ленгмюр адсорбции кислорода (1 Ленгмюр = $1.33 \cdot 10^{-4}$ Па × 1 сек.). Видны светлые участки чистой поверхности хрома с единичными "выбоинами", а также большие участки, где сформирована с $p(1\times1)$ супперструктура. C ростом экспозиции O₂ площадь участков $p(1\times1)$ -растет.

1.2. Методы исследования поверхности

Обзор современных методов исследования поверхности твердых тел дан в монографиях [113-126]. В настоящем разделе качестве примера кратко рассмотрены ключевые методы, представляющие три условных направления анализа поверхности: спектроскопию (РФЭС, ЭОС), дифракцию (РФД, ДМЭ) и микроскопию (СТМ, АСМ). Совместно данные методы позволяют изучать химический состав и структуру поверхности, исследовать электронную структуру твердых тел, получать изображения поверхности с атомарным разрешением, манипулировать атомами на поверхности и изучать процессы, протекающие на поверхности.

1.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия ведет свое начало от первого наблюдения фотоэлектронного эффекта Герцем (1887 г.); своим развитием метод РФС во многом обязан работам Кая Зигбана, под руководством которого в 40-50-х гг. группой исследователей в Уппсале (Швеция) был создан фундамент современного РФЭС. В 1981 г. К. Зигбан был удостоен за эту работу Нобелевской премии. В настоящее время имеется ряд монографий, справочников и сборников трудов [119,122,124,126], где подробно рассматриваются основы рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, примеры практических приложений данного метода и экспериментальная техника РФЭС.

РФЭС основан на измерении энергии фотоэлектронов, выбитых с различных энергетических уровней атомов при облучении вещества рентгеновским излучением или, в случае УФЭС - метода, излучением ультрафиолетового диапазона. Схема метода представлена на рис.1.13. Под действием кванта света из вещества выбиваются электроны, энергия кванта *hv* в соответствии с законом сохранения энергии тратится на энергию ионизации E_{cs} и сообщение этому электрону кинетической энергии ($E_{\kappa u \mu} = mu^2/2$). Процесс фотоэлектронной эмиссии описывается уравнением

$$h v = E_{ce.} + E_{\kappa uh.} + \phi, \tag{1.1}$$

где hv - энергия падающего кванта; $E_{ce.}$ - энергия связи валентного электрона или электрона остовного уровня; $E_{\kappa u \mu.}$ - кинетическая энергия вылетевшего электрона после фотоэффекта; ϕ - работа выхода материала спектрометра. Поскольку величины hv и ϕ известны, а $E_{\kappa u \mu.}$ определяется экспериментально, уравнение (1.1) позволяет легко рассчитать $E_{ce.}$

Каждый химический элемент имеет свой набор значений Есв. для внутренних электронных уровней, поэтому РФЭС определяет практически все элементы, присутствующие на поверхности (кроме водорода и гелия). Благодаря работам К.Зигбана [121] установлено, что при переходе от одного химического соединения к другому происходит химический сдвиг соответствующих электронных уровней $\Delta E_{ce.}$. Величина сдвига, как правило, составляет несколько электрон-вольт и, поскольку точность РФЭС метода в определении положения остовных уровней составляет менее 0.05 эВ, то для большинства химических соединений РФЭС является эффективным методом исследования типа химической связи данных соединений. Глубина анализа РФЭС метода определяется длиной свободного пробега фотоэлектронов в твердом теле и варьируется в пределах единиц нанометров. Эффективным способом изменять глубину анализа является изменение угла регистрации вылетевших с поверхности фотоэлектронов. При этом удается повысить поверхностную чувствительность метода до 1÷2 поверхностных монослоев.




Рис.1.13. Схема РФЭС-эксперимента. В качестве источника фотонов используется УФ-лампа, рентгеновский источник или синхротронное излучение. Электроны детектируются (в большинстве случаев) электростатическим анализатором. На правом рисунке представлена диаграмма энергетических зон в твердом теле, за счет фотоэффекта электрон с внутреннего уровня инжектирует в вакуум. На нижнем рисунке схематично показаны принципы спектральных методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии $(P\Phi \exists C),$ спектроскопии поглошения рентгеновских лучей (СПР), рентгеновской эмиссионной спектроскопии (РЭС) и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС)

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия широко использовалась для изучения поверхности ниобия и адсорбционных структур на поверхности данного металла, результаты соответствующих исследований обсуждались выше. Техническая сторона РФЭС-метода будет рассмотрена в главе 2 на примере электронного спектрометра ESCALAB MK II. Отметим лишь, что для проведения РФЭС исследований требуется глубокий вакуум на уровне 10⁻⁸ Па, что согласуется с условиями получения и хранения чистой поверхности ниобия и поверхности NbO_x/Nb(110), изучаемой в настоящей диссертационной работе.

1.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД).

Метод РФЭС дает информацию о составе поверхности, химическом состоянии атомов и электронной структуре поверхности. В последние десятилетия активно развивается методика, позволяющая дополнительно извлекать из РФЭС- и Оже-данных структурную информацию о поверхности. Эта методика основана на эффекте дифракции фото- или Ожеэлектронов в поверхностных слоях [113,124,127-132] и реализуется, например, в режиме записи угловых зависимостей РФЭС и Оже- спектров энергодисперсионным анализатором или непосредственно на полусферическом анализаторе дисплейного типа в узком интервале энергий фото- или Оже-электронов. В отличие от дифракции медленных электронов (ДМЭ) и дифракции отраженных быстрых электронов в методе рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) регистрируются фотоэлектроны, эмитированные непосредственно с остовных уровней поверхностных атомов. Схема дифракции фото- или Оже-электронов представлена на рис.1.14.



- $\hat{\varepsilon}$ вектор поляризации;
- \vec{k} волновой вектор вылетевших фотоэлектронов;
- $\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}$ матричный элемент (s-эмиссия);
- θ угол наблюдения;
- θ_i угол рассеяния;

 Λ_e -длина свободного пробега фотоэлектрона; Ω_0 -телесный угол сбора фотоэлектронов; L -общая длина пробега фотоэлектрона; V_0 -внутренний потенциал;

 \overline{r}_i - положение j-ого рассеивающего атома;

Рис. 1.14. Иллюстрация основных процессов при фотоэлектронной дифракции. Для простоты показан только процесс однократного рассеяния [131].

Взаимодействие гамма квант hv с атомом приводит к процессу фотоионизации и испусканию фотоэлектрона. Испущенная сферическая волна фотоэлектрона и упруго рассеянные на соседних атомах сферические волны являются когерентными и интерферируют. Интенсивность результирующей сферической волны $I(\vec{k})$ записывается в следующем виде:

$$I(\vec{k}) \propto |F_0|^2 + \sum_j [F_0 * F_j \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r_j}\} + F_0 F_j * \exp\{-i\vec{k} \cdot \vec{r_j}\}]$$

+
$$\sum_i \sum_k [F_j * F_k \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r_j} - \vec{r_k})\} + F_j F_k * \exp\{-i\vec{k} \cdot (\vec{r_j} - \vec{r_k})\}$$
(1.2),

где F_0 , F_j - амплитуды испущенной и рассеянных на атомах ближайшего окружения сферических волн. Первое слагаемое задает интенсивность фотоэлектронов без всякого рассеяния на ближайшем окружении. Вся структурная информация содержится в двух других слагаемых; их вклад определяется суммой волн с фазовыми множителями $\exp\{i\vec{k}\cdot\vec{r_j}\}$ и $exp\{i\vec{k}\cdot(\vec{r_j}-\vec{r_k})\}$, зависящими от геометрии окружения атома-эмиттера и положения атомов рассеивателей $(\vec{r_j})$. Измеряемая в РФД-эксперименте интенсивность фотоэмиссии является суперпозицией интенсивностей $I(\vec{k})$ от отдельных некогерентных атомовэмиттеров, каждый из которых имеет свое локальное окружение.

С точки зрения извлечения структурной информации наибольшее распространение имеет вариант, так называемого, прямого рассеяния фотоэлектронов, который реализуется при кинетической энергии фотоэлектронов более 500 эВ. В нем используют так называемое s-приближение (конечное состояние фотоэмиссии описывается только одним типом волны с единственным орбитальным моментом) и пренебрегают эффектами обратного рассеяния фотоэлектронов. В этом случае амплитуды F_i максимальны в направлении прямого рассеяния - направлении на атом-рассеиватель; вклады всех остальных волн минимальны, интерференционные эффекты малы. Пространственная картина интенсивности фотоэмиссии В этом случае полностью отражает распределение выходов плотноупакованных направлений и плоскостей и соответствует стереографическим проекциям структуры анализируемых монокристаллических поверхностей. Для точного определения структурных параметров (межатомных расстояний, периодов решетки, типов проводят полные расчеты интенсивности, дефектов) принимая во внимание и интерференционные вклады. Полные расчеты необходимы и для структурного анализа поверхности с учетом эффектов обратного рассеяния. К настоящему времени разработаны два основных подхода: первый - моделирование рассеяния сферических волн с учетом однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-SW), второй – моделирование рассеяния с учетом эффектов многократного рассеяния фотоэлектронов (MSC-SW). Основы и детали использования обоих подходов отражены на сайте группы Ван Хова фактора http://electron.lbl.gov/mscdpack/mscdpack.htlm. Характерные значения достоверности *R* при определении структурных параметров методом РФД на уровне 7-10%.

Одними ИЗ типичных объектов ΡФД структурного метода являются монокристаллические поверхности и адсорбционные слои на них, в том числе для систем металл-газ. В зарубежной и отечественной печати есть целый ряд обзоров, где суммированы материалы по исследованию адсорбционных слоев методом РФД [127,128,132,133]. Для изучения адсорбционных слоев существует несколько основных атом-рассеиватель и соответствующих вариантов геометрии атом-эмиттер _ дифракционных схем. В случае подповерхностной локализации адсорбированных атомов для определения их позиций наиболее информативен вариант, для которого атомамиэмиттерами являются адсорбированные атомы и атомами-рассеивателями – атомы монокристаллической поверхности. В этом варианте работает схема рассеяния в прямом направлении. Наиболее полно возможности этого подхода продемонстрированы при исследовании хемосорбционных слоев в системах типа металл-газ - $Ti(0001)/N_2$, Ti(0001)/O₂, Ti(0001)/CO, Ti(0001)/NO [6].

Для случаев надповерхностной локализации адсорбированных атомов также в качестве

39

атомов-эмиттеров используют адсорбированные атомы, тогда учет эффектов обратного рассеяния позволяет определить структурные параметры локализации адсорбированных атомов. Такая дифракционная схема применяется, в основном, для физсорбированных систем металл-газ, а также хемосорбционных слоев как с надповерхностными, так и с подповерхностными атомами адсорбата одновременно. Очевидно, что для определения надповерхностной локализации адсорбата можно использовать в качестве атомов-эмиттеров и атомы монокристаллической подложки. Этот вариант геометрии эмиттер – рассеиватель для хемосорбционных слоев требует выделения из остовных спектров атомов подложки компоненты, связанной только с поверхностными состояниями. Типичным примером этого подхода является исследование адсорбционных слоев в системе O₂/W(110) [134], выше мы обсуждали похожие эксперименты для системы NbO_x/Nb(110) [46].

В заключении отметим, что на сегодняшний день реализация эксперимента и математический аппарат РФД-метода развиты хорошо, и сочетание РФД с РФЭСспектроскопией позволяет получать в большинстве случаев достаточно информации о химическом и структурном состоянии монокристаллической поверхности и адсорбционных слоев, сформировавшихся на этой поверхности. Вместе с тем, поскольку РФД-метод отражает геометрию ближайшего окружения атомов-эмиттеров, то он мало чувствителен к формированию длиннопериодных сверхструктур и сверхрешеток в отличие, например, от другого дифракционного метода изучения поверхности – дифракции медленных электронов. Снять эти ограничения можно, используя совместно с РФЭС- и РФД-методами микроскопические методы исследования поверхности, в частности, СТМ-микроскопию. Рассмотрим кратко их основы в следующем параграфе.

1.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)

Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) как метод была создан Г. Биннигом и Г. Рорером в 1982 году [135]. Принцип действия СТМ-микроскопа достаточно прост, однако требует выполнение ряда высокотехнических решений. Тонкое металлическое острие, смонтированное на электромеханическом приводе (Х, Ү, Z-позиционере), служит зондом для исследования участков поверхности образца (рис. 1.15*a*,*б*). Когда такое острие подводится к поверхности на расстояние десятых долей нанометра, то при приложении между острием и образцом небольшого (от 0,01 до 5 В) напряжения V через вакуумный промежуток dz протекает туннельный ток I порядка нескольких наноампер и ниже. Туннельный ток ослабевает в e^{-2} ~7.4 раза при увеличении расстояния между электродами на 1 Å (рис.1.15*e*), что делает данный метод крайне чувствительным к описанию электронной структуры поверхности. Полагая, что электронные состояния (орбитали) локализованы на

каждом атомном участке, при сканировании поверхности образца в направлении X и Y с одновременным измерением выходного сигнала в цепи Z получают картину поверхностной структуры на атомном уровне. Эта структура может быть отображена в двух режимах: измерение туннельного тока при поддержании расстояния dz от острия до поверхности образца или измерение положения острия (то есть расстояние до поверхности образца) при постоянном туннельном токе, второй режим используется чаще [136].

Чтобы получить СТМ-изображения поверхности с атомным разрешением СВВ-условиях, эксперименты следует проводить В при которых поверхность продолжительное время сохраняет свой химический состав и структуру. Заметим, что обсуждаемые нами выше результаты по СТМ-микроскопии поверхностей *d*-металлов и адсорбционных структур на них делались именно на сверхвысоковакуумных СТМприборах. Более того, сами поверхности металлов и поверхностные структуры создавались внутри этих приборов в сверхчистых условиях глубокого вакуума. Для получения СТМизображений высокого качества необходимо изолировать прибор от акустических и механических вибраций, использовать быстродействующую малошумящую электронику и работать качественными иглами, обычно, изготовленными из вольфрама или платины.



Рис.1.15. Принцип работы СТМ-микроскопа (*a*), игла-поверхность на атомном уровне (δ), зависимость туннельного тока *I* от расстояния *d* между иглой и поверхностью (*в*)

Не останавливаясь подробно на всех возможностях СТМ-микроскопии и сопровождающих его методик (например, сканирующей туннельной спектроскопии) заметим следующее. Доказано, что СТМ-метод обладает атомным разрешением и способен изучать даже электронную структуру поверхности твердых тел. Но данный метод очень чувствителен к качеству поверхности, качеству зонда (W-иглы) и режимам сканирования (потенциалу и туннельному току, коэффициенту обратной связи, скорости сканирования, учету дрейфа и т.д.). Поэтому в настоящей диссертационной работе большое внимание

уделялось аттестации конкретного СТМ-микроскопа на ряде известных поверхностей монокристаллов. Только после того, как мы убедились, что микроскоп позволяет визуализировать атомную структуру поверхности, были проведены эксперименты по изучению поверхностных упорядоченных NbO_x-структур на поверхности Nb(110).

1.3. Постановка задачи для диссертационного исследования

В настоящей главе сделан обзор накопленных на сегодняшний день научных результатов относительно поверхности ниобия и ряда других *d*-металлов, а также регулярных адсорбционных структур на их основе. В этой области выполнен большой объем экспериментальных и теоретических исследований. Однако имеются противоречия и дефицит экспериментальных данных по ряду направлений, в частности, изучению механизмов формирования самоорганизующихся структур на монокристаллических гранях *d*-металлов при адсорбции газов, отжиге в вакууме и т.д. Понятно, что для построения атомных моделей таких наноструктур следует проводить исследования на "идеальных" поверхностях монокристаллических граней, однако сделать это на практике чрезвычайно сложно. Подобные эксперименты выполняются в условиях глубокого вакуума, где создаются химически чистые поверхности металлов и формируются поверхностные структуры (оксиды, нитриды, карбиды и т.д.), полученные интерфейсы исследуются экспериментальными методами без выноса образца за пределы *CBB*-системы.

В настоящей диссертационной работе ставится задача детального изучения чистой поверхности ниобия (110) и упорядоченных оксидных структур NbO-типа, сформированных на Nb(110) при термическом отжиге в *CBB*-условиях. Данные структуры представляют интерес как в фундаментальном плане, например, согласования решеток *гцк*-NbO и *оцк*-Nb, так и в ряде практических приложениях, например электроники. В результате сформулированы следующие конкретные задачи диссертационной работы:

1. Разработать и реализовать методологический подход по созданию и всестороннему изучению поверхности NbO_x/Nb(110) методами РФЭС УР, РФД и СТМ *in situ* в исследовательском комплексе на базе электронного спектрометра *ESCALAB MK II*. Суть подхода заключается в получении комплексной информации об изучаемой поверхности, включающей в себя: количественный анализ состава поверхности, химический анализ состояния элементов на поверхности, структурный анализ симметрии поверхности и центров локализации неэквивалентных атомов, анализ электронной структуры поверхности и, наконец, анализ атомной топологии поверхностных NbO_x-структур.

42

- 2. Методами РФЭС УР и РФД исследовать чистую поверхность Nb(110) и поверхность NbO_x/Nb(110). Провести анализ электронных спектров ниобия Nb3*d* и кислорода O1*s*, установить химическую природу поверхностных оксидных структур. Построить экспериментальные РФД-картины рассеяния фотоэлектронов Nb3*d* и O1*s* на поверхностях Nb(110) и NbO_x/Nb(110), выполнить теоретические расчеты РФД в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов и установить структурные позиции Nb- и O-атомов на поверхности.
- Выполнить квановохимические расчеты поверхностей Nb(110), Nb(100) и установить масштабы релаксационного сжатия поверхностных слоев данного металла. Исследовать методами квантовой химии гипотетические NbO_x-структуры на поверхности Nb(100),
- Провести СТМ-эксперименты по визуализации поверхностей Nb(110) и NbO_x/Nb(110), а также ряда тестовых материалов на основе слоистых халькогенидов TiX₂ (X:S,Se,Te). Изучить атомную топологию отмеченных поверхностей, в случае поверхности NbO_x/Nb(110) установить параметры образующихся периодических структур.
- 5. Построить атомную модель поверхности NbO_x/Nb(110).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В настоящей главе описаны экспериментальные методы и теоретические подходы, используемые в диссертационной работе. В разделе 2.1 представлены характеристики исследовательского комплекса на базе электронного спектрометра VG ESCALAB MK II. В разделе 2.2 рассмотрены методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Раздел 2.3 содержит краткое описание методик расчетов из первых принципов с использованием программного обеспечения VASP и SIESTA. В разделе 2.4. описана методика подготовки поверхности монокристаллического ниобия Nb(110).

2.1. Исследовательский комплекс на базе электронного спектрометра VG ESCALAB *MK II*

Экспериментальные исследования выполнены на сверхвысоковакуумном (*CBB*) исследовательском комплексе, созданном на базе электронного спектрометра *ESCALAB MK II* производства фирмы "VG Scientific Ltd" (Великобритания), работа проводилась в ЦКП "Электронная спектроскопия поверхности" УрО РАН. Общий вид комплекса показан на Рис.2.1, схема расположения основных узлов прибора представлена на Рис.2.2.

СВВ-система экспериментального комплекса включает в себя четыре камеры: камеру анализатора (7); камеру подготовки образцов (14); камеру сканирующего туннельного микроскопа (23) и шлюзовую камеру быстрого ввода образцов (21). Камеры соединены между собой через шиберные клапаны (за исключением камер подготовки и СТМ-камеры) и имеют индивидуальные системы вакуумной откачки. Первичный вакуум (~ 1 Па) в системе достигается с помощью форвакуумного насоса "Edwards". Для создания сверхвысокого вакуума используются диффузионные насосы "Edwards" (скорость откачки по водороду 800 л/сек.), где в качестве рабочей жидкости применяется полифениловый эфир "Santovac-5". Диффузионные насосы оснащены азотными ловушками и соединены с камерами анализатора и подготовки образцов через запорные вентили (9). Использование ловушек, охлаждаемых жидким азотом, после стандартной процедуры обезгаживания позволяет получать вакуум в камере анализатора и камере подготовки не хуже 10⁻⁸ Па. Для дальнейшего понижения парциального давления реактивных остаточных газов, например, кислорода используются сублимационные титановые насосы (8 на рис.2.2), расположенные в камерах анализатора и подготовки образцов. Суммарная рабочая площадь насосов ~ 2000 см². Остаточный вакуум в камере анализатора перед проведением РФЭС-, РФД- и СТМэкспериментов составлял $4 \div 6 \cdot 10^{-9}$ Па.

44



Рис. 2.1. Общий вид исследовательского комплекса на базе электронного спектрометра VG ESCALAB MK II и сканирующего туннельного микроскопа VT STM Omicron

В состав комплекса входят:

Электронный спектрометр VG ESCALAB MK II:

- Рентгеновский источник немонохроматического излучения Mg Kα_{1,2} (1253.6 эВ) и Al Kα_{1,2} (1486.6 эВ);
- 3. 150-градусный 12-ти дюймовый полусферический анализатор энергии электронов с трехканальным детектором вторичных электронов;
- 4. Ионная пушка AG-21, используемая для травления поверхности образца ионами аргона Ar⁺ (E=2-10 кэВ) в процессе отчистки;
- 5. Электронная пушка LEG 200, предназначенная для Оже-экспериментов с размером анализируемого пятна ≥200нм;
- 6. Манипулятор, позволяющий производить перемещение образца вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений и вращение образца вокруг вертикальной и горизонтальной осей;
- 7. система манипуляторов и транспортеров перемещения образцов внутри вакуумной системы;
- 8. ССД-камера для оптического наблюдения образцов;
- 9. Система тонкого напуска смесей газов;
- 10. Система компьютерного управления экспериментом и обработки данных.

11.

- 12. Сканирующий туннельный микроскоп VT STM Omicron (Германия);
- 13.
- 14. Высокотемпературная ячейка, предназначенная для нагрева образцов электронным пучком до 2600 К, внешний контроль температуры пирометром;

15.

16. Электронно-лучевой испаритель *e-beam evaporator "Oxford Scientific*" для осаждения эпитаксиальных пленок.



Рис. 2.2. Общая схема вакуумного комплекса на базе спектрометра VG ESCALAB MK II:
1 - клапан тонкого напуска для ионной пушки; 2 - ионная пушка AG-21; 3 - рентгеновский источник; 4 - диффузионный насос Edwards с азотной ловушкой; 5 - форбаллон; 6 - энергоанализатор; 7 - камера анализатора; 8 - титановый сублимационный насос; 9 - запорный вентиль; 10 - ионизационная лампа Байярда-Альперта; 11 - термопарная лампа; 12 - вентили системы предварительной откачки; 13 - электронная пушка; 14 - камера подготовки; 15 - шиберный клапан; 16 - высокотемпературная ячейка; 17 - цеолитовая ловушка; 18- форвакуумный насос Edwards с автоматическим запорным клапаном; 19 - клапан-натекатель системы напуска газов; 20 - камера смешивания газов; 21 - камера быстрого ввода образцов; 22 - вводы для напуска газов; 23 - сканирующий туннельный микроскоп; 24 – электронно-лучевой испаритель Охford Scientific.

В диссертационной работе изучается поверхность ниобия и упорядоченные структуры, образующиеся на поверхностях монокристаллических граней ниобия при высокотемпературном отжиге в вакууме. В исследовательский комплекс были внесены оригинальные технические детали и устройства, позволяющие создавать соответствующие поверхности ниобия и аттестовать их методами РФЭС, РФД и СТМ. Были решены следующие методические задачи:

- создана высокотемпературная ячейка отжига Nb-кристаллов в камере подготовки спектрометра;
- в состав исследовательского комплекса введен сканирующий туннельный микроскоп VT STM Omicron;
- разработана система транспортировки образцов внутри комплекса с согласованием стандартов держателей образцов VG ESCALAB MKII и VT STM Omicron;
- в камере подготовки спектрометра смонтирована система отжига вольфрамовых игл для СТМ-микроскопа для получения СТМ-изображений с атомарным разрешением.

2.2 Экспериментальные характеристики электронного спектрометра ESCALAB MK II и CTM-микроскопа VT STM Omicron

Основными экспериментальными методами, задействованными в диссертационной работе являются:

- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР);
- рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД);
- сканирующая туннельная микроскопия (СТМ).

Дополнительно использовались методики сканирующей Оже-спектроскопии (ЭОС) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). При подготовке (полировка, ориентация) поверхности монокристаллического ниобия привлекался метод рентгеновской Лауэдифракции.

Специфика исследований требовала проведение всех экспериментов в условиях сверхглубокого вакуума без контакта Nb-кристалла с атмосферой воздуха. Поэтому после механической и электрохимической полировки (раздел 2.3) образец помещался в электронный спектрометр, где в *CBB*-условиях проводилась процедура окончательной подготовки поверхности Nb(110), формирование оксидных низкоразмерных структур на Nb(110) и эксперименты по электронной спектроскопии, дифракции и CTM-микроскопии.

Основные технические характеристики исследовательского комплекса на базе электронного спектрометра VG ESCALAB MK II и сканирующего туннельного микроскопа VT STM Omicron приведены в Табл.2.1.

Таблица 2.1.	Технические характеристики исследовательского	комплекса	на базе спе	ктрометра VG
ES	SCALAB MK II			

Названи	Значение	
Давление остаточных газов, Па	6÷10 ⁻⁹	
Методы РФЭС, ЭОС, РФД		
Диапазон анализируемых энерги	0÷1500	
Максимальная разрешающая спо		
$Ag3d_{5/2}$ при ионизации рентгенов		
	0.8	
	Al $K\alpha_{1,2}$, $\Im B$	1.0
Отношение сигнал/фон по линии	300	
Погрешность измерения энергии	0.05	
Угловое разрешение:		
	по полярному углу, град.	2.5
	по азимутальному углу, град.	1.0
Диапазон анализируемых углов:		
	полярный (от поверхности), град.	15÷90
	азимутальный, град.	0÷360
Диапазон поддержания температ	$200 \div 2600$	
Пятно анализа, мм:		
	РФЭС	2
	РФД	10
	ЭОС	0.0002
Ионное травление Ar ⁺ -пучком, си		
слоев при U=6 кэВ, I=20 мкА, нм		
	Золото	5.6
	Вольфрам	3.2
Методы СТМ и СТС		
Область позиционирования обра	10×10×10	
Максимальный диапазон СТМ-си	1.5×12×12	
Чувствительность, нм/V		
	9	
	33	
Пространственное разрешение	атомарное	
Температурный диапазон, К	300 -1100	

2.2.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением

В диссертационной работе метод РФЭС УР использовался для химического анализа поверхности Nb(110), установления неэквивалентных химических форм атомов кислорода и атомов Nb-подложки, а так же для исследования электронной структуры (валентных полос) низкоразмерных систем NbO_x/Nb(110) и оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅.

В качестве возбуждающего рентгеновского излучения использовались немонохроматизированные источники Al $K\alpha_{1,2}$ ($E_{h\nu} = 1486.6$ эВ) и Mg $K\alpha_{1,2}$ ($E_{h\nu} = 1253.6$

эВ). Предпочтение отдавалось источнику Mg $Ka_{1,2}$ из-за меньшей ширины $Ka_{1,2}$ -линии на полувысоте по сравнению с источником Al $Ka_{1,2}$. Рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних электронных уровней Nb3d, O1s и валентных полос записывались с шагом сканирования 0.1 эВ при энергии пропускания анализатора электронов U_П = 20 эВ. Обзорные спектры поверхности NbO_x/Nb(110) получали с шагом сканирования 0.5 эВ и энергии пропускания анализатора осуществлялась по РФЭС-линии Au4 $f_{7/2}$ (84.0 эВ). Ошибка в определении энергии связи максимума электронного уровня составляла 0.05 эВ.

Схема РФЭС-эксперимента (спектрометр VG ESCALAB MK II) представлена на Рис.2.3. Фотоэлектроны, выбитые hv-квантами с электронных оболочек поверхностных слоев образца собираются с помощью системы линз в секторе телесного угла $\Omega \approx 25^{\circ}$. Такой угол позволяет ослабить дифракционные эффекты, телесный возникающие при исследовании монокристаллов и обеспечивает высокую интенсивность РФЭС- сигнала. С фокусируются помощью системы ЛИНЗ фотоэлектроны на щель анализатора, представляющую собой круглое отверстие диаметром 3 мм. Здесь электроны теряют свою энергию в тормозном поле до значения энергии пропускания полусферического с энергией U_П проходят через анализатор (подробное анализатора. Фотоэлектроны описание работы анализатора дано в работе [119]) и регистрируются трехканальным умножителем электронов (ВЭУ).





Рис.2.3. Схема метода РФЭС -эксперимента с угловым разрешением. Пример записываемого РФЭС-спектра поверхности Nb(110)

Управление экспериментом, сбор и первичная обработка РФЭС-данных осуществляется на компьютере *IBM Pentium* с использованием оригинальных программ, созданных в пакете *LabView*.

Угловые зависимости рентгеновских фотоэлектронных спектров получены путем поворота образца по полярному углу Θ , связывающему нормаль к поверхности образца и ось регистрации фотоэлектронов (рис.2.3). Угол Θ варьировался от 0° до 75°, ошибка в определении угла не превышала $\pm 1^\circ$. Обработка РФЭС-спектров осуществлялась с использованием программ *XPSPEAK* и *CASA XPS*.

2.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция

Метод рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) основан на тех же принципах, что и РФЭС УР и реализован на установке VG ESCALAB MK II в Институте химии твердого тела УрО РАН. В отличие от РФЭС УР регистрация фотоэлектронов эмиссии в РФД-методе проводится при выключенной системе фокусирующих линз (рис.2.4). В этом случае телесный угол сбора электронов Ω определяется расстоянием от поверхности образца до щели анализатора (~600 мм) и размером щели (3 мм), он составляет не более 0.3°. Высокое угловое разрешение позволяет изучать угловую анизотропию дифракции фотоэлектронов на упорядоченных поверхностных структурах, например, поверхностях монокристаллов. Для построения полной пространственной 2π-картины дифракции образец пошагово вращался вдоль полярного (Θ) и азимутального (φ) углов (рис.2.4). В проведенных экспериментах шаг сканирования по углам составлял 2.5°, диапазон сканирования: $\Theta = 0.75^{\circ}$, $\phi = 0.360^{\circ}$. При уменьшении угла сбора фотоэлектронов с 25° до 0.3° интенсивность спектров уменьшается на два порядка. Для увеличения РФЭСсигнала энергия пропускания анализатора при РФД-экспериментах выбиралась 50 эВ, что несколько уширяет спектр (на 5-10% по сравнению с $U_{\pi} = 20$ эВ). Все эксперименты по РФД проводились с использованием Mg *Ка*_{1,2} - источника.

На практике РФД-эксперимент осуществлялся следующим образом. Для выбранного полярного угла Θ последовательно записывались РФЭС-спектры для азимутальных углов φ от 0 до 360° с шагом 2.5°, после чего угол Θ изменялся на 2.5° и повторялось сканирование по углу φ . В результате получался массив из 4320 фотоэлектронных спектров (например, спектров линии Nb*3d*).



После вычитания фона (по методу Ширли [119]) в каждом спектре были выделены составляющие, соответствующие химически неэквивалентным состояниям элемента. Для выделенных полос была определена площадь и построена 2π -дифракционная картина. По описанной методике в работе были построены РФД-картины Nb3*d*-фотоэмиссии для чистой поверхности Nb(110) и дифракционные картины Nb3*d*- и O1*s*-фотоэмиссии для поверхности NbO_x/Nb(110) с разделением на составляющие от неэквивалентных состояний ниобия и кислорода.

2.2.3. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия

Метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) использовался для визуализации и изучения атомной топологии поверхностных NbO_x-структур на Nb(110). В ходе выполнения диссертационной работы высоковакуумная камера с туннельным микроскопом VT STM фирмы Omicron была состыкована с камерой подготовки спектрометра ESCALAB MK II (рис.2.5). Это позволило проводить СТМ-измерения поверхности NbO_x/Nb(110) *in situ* без контакта изучаемых образцов с атмосферой воздуха. Технические характеристики прибора VT STM (Omicron) приведены в таблице 2.1. Прибор позволяет проводить исследования в режиме сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС).



Рис. 2.5. Общий вид сканирующего туннельного микроскопа VT STM Omicron, состыкованного с CBB-камерой спектрометра VG ESCALAB MK II, конструкция СТМ-микроскопа

Настройка и юстировка СТМ-микроскопа выполнены по стандартной методике. Ниже приведены результаты тестовых экспериментов на поверхности (0001) высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) (рис.2.6.). Перед СТМсканированием поверхностный слой HOPG удалялся с помощью липкой ленты (скотч) и создавалась атомарно чистая поверхность (0001) с совершенной структурой. Для записи СТМ-картин использовались W- и Pt-иглы, вакуум в камере микроскопа поддерживался на уровне 10^{-8} Па, температура образца составляла *T*~300 К. Температурный дрейф Х,Yпъезокерамики автоматически компенсировался управляющей программой.

На рисунке 2.6*а* представлена типичная СТМ-картина поверхности HOPG. Как видно, структура изображения не соответствует структуре "пчелиных сот", характерной для отдельной атомной плоскости графита (0001) (рис.2.6*г*). Период и симметрия наблюдаемой картины отвечают тому, что из каждых двух физически неэквивалентных атомов A и B только один проявляется в изображении. Различие между атомами A и B, лежащими в крайней атомной плоскости, состоит в том, что под атомом A в соседней плоскости есть атом углерода, а под атомом B – его нет. В результате электронная плотность для атомов A оказывается сосредоточена в основном между слоями. При положительных напряжениях, приложенных к образцу, на СТМ - изображении в виде выступов видны только атомы B.

Для анализа параметров решетки поверхности HOPG, наблюдаемой нами на приборе *VT STM Omicron*, применен Фурье-метод (рис.2.66). Расстояние между атомами *В* поверхностного слоя графита (0001) определено, как 2.45±0.05 Å. Эта величина совпадает с истинным значением для (0001) графита - 2.46 Å, определяющим межатомный параметр решетки графита $a=2.46/\sqrt{3}=1.42$ Å. Таким образом, СТМ -микроскоп VT STM Omicron показывает хорошую точность в определении межатомных расстояний и позволяет визуализировать атомную топологию поверхности. Более сложные тестовые эксперименты на поверхностях TiSe₂, TiSe₂, TiTe₂ и Fe_{0.5}TiSe₂, выполненные на приборе VT STM Omicron, обсуждаются в главе 5, посвященной СТМ-исследованию упорядоченных NbO-структур на поверхности Nb(110).



г) структура "пчелиных сот" отдельной атомной плоскости графита (0001)

Измерения сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) выполнены на приборе *VT STM Omicron*) при комнатной температуре. Дифференциальные зависимости *dI/dU* записывались при изменении потенциала на W-игле от -1 до +1 эВ (образец заземлен) в выделенных на СТМ-изображений точках.

2.3. Методика квантовохимических расчетов (VASP, SIESTA)

4.3 Å

Первопринципные расчеты (программы VASP, Siesta) поверхности ниобия выполнены в лаборатории квантовой химии и спектроскопии ИХТТ УрО РАН внс, к.ф.-м.н. И.Р.Шеиным. Расчеты проведены методом *ab initio* псевдопотенциалов – PAW с обобщенным градиентным приближением обменно-корреляционного потенциала (GGA).

Интегрирование в обратном пространстве выполнено линейным методом тетраэдров, итерационная минимизация зарядовой плотности проведена в рамках метода *RMM-DIIS*. Для расчета атомных релаксаций использован градиентный квази-Ньютоновский метод. Условием сходимости считали достижение значений сил, действующих на атомы, не более 0.01эB/Å. Электронная конфигурация атома Nb была выбрана как 5*s*4*p*4*d*. Энергия отсечения *cutoff* составила 300 эВ. Анализ электронных состояний граней (100) и (100) проведен в сопоставлении с таковыми для кристаллического *оцк*-ниобия.

2.4. Методика подготовки поверхности монокристаллического ниобия Nb(110)

Подготовка поверхности (0001) монокристаллического ниобия включала в себя следующие процедуры: *i*) ориентация Nb-кристалла и изготовление образца 10×10×1 мм (электроискровая резка) с плоскостью (110); *ii*) механическая полировка; *iii*) электрохимическая полировка; *iv*) ионная Ar⁺-чистка поверхности Nb(110) в вакууме.

2.4.1. Ориентация Nb-образца с помощью рентгеновских лауэграмм

Монокристалл ниобия ориентирован методом Лауэ в лаборатории "интерметаллидов и монокристаллов" института физики металлов УрО РАН (В.А.Сазонова). Метод представляет собой съемку неподвижного монокристалла в параллельном полихроматическом пучке и позволяет с достаточно высокой точностью определить позицию кристалла [137]. На представленной лауэграмме (Рис.2.7) центральную область занимает пятно от рентгеновского пучка, проходящего через фотопленку. Анализ позиций основных рефлексов лауэграммы показывает, что монокристалл имеет *оцк*-решетку и ориентирован нормально к рентгеновскому пучку гранью (110). Отклонение поверхности образца от плоскости Nb(110) не превышает $\pm 1^\circ$.



Рис. 2.7. Лауэграмма плоскости (110) монокристалла ниобия

2.4.2 Механическая и электрохимическая полировка поверхности монокристалла Nb(110)

Подготовка поверхности Nb(100) для экспериментов по электронной спектроскопии и CTM-микроскопии включала в себя механическую и электрохимическую полировку. На первом этапе поверхность Nb-образца обрабатывалась на абразивной бумаге марки *Mirka*, при обработке последовательно изменялись размерность абразива от 100 до 3 мкм и направление шлифования. Далее полировка поверхности Nb(110) проводилась в водной эмульсии абразива Al₂O₃ с размерами частиц 0.3 и 0.05 мкм на тканевом покрытии *Buehler*. Остатки продуктов шлифовки удалялись с поверхности монокристалла Nb(110) дистиллированной водой с последующей сушкой поверхности в токе чистого аргона. Результаты механической полировки поверхности Nb(110) показаны на рис.2.8 *а-ж*.



Рис.2.8. Оптические изображения поверхности Nb(110), полученные на металлографическом микроскопе *NEOPHOT 30. a*) - *e*) Абразивная обработка шлифовальной бумагой. Размер зерна от 100 до 7 *мкм*; *ж*) Полировка порошком Al₂O₃. Размер зерна - 0.3 *мкм*;

з) После электрохимической полировки.

На окончательном этапе подготовки поверхности Nb(110) перед помещением сверхвысокий спектрометра кристалла вакуум электронного В использовалась электрохимическая полировка. Данная процедура подробно описана в литературе для задач приготовления сверхпроводящих Nb-резонаторов для ускорителей элементарных частиц [138,139]. Собранная нами электрохимическая ячейка представлена на Рис.2.9а: стакан из пиролитического углерода (анод) заполнялся электролитом, в стакан опускался монокристалл ниобия, ориентированный поверхностью Nb(110) вверх на держателе из Nb-В качестве электролита использовалась смесь кислот HF и H₂SO₄ в фольги (анод).

соотношении 1:9, анодное растворение поверхностных слоев ниобия проводилось при разности потенциалов 9 В, 0.03 А в течение 20 секунд. Для исключения повреждения поверхности Nb(110) пузырьками водорода, которые образуются на катоде во время электрохимической реакции, между катодом и анодом установлена полимерная трековая мембрана (рис.2.96). Данная мембрана устойчива к кислотам и обеспечивает беспрепятственное прохождение продуктов реакции через поры, удерживая при этом пузырьки водорода на своей внешней поверхности (средний размер пор 4 *мкм*). После обработки кристалл промывался дистиллированной водой и сушился в токе чистого аргона.





2.4.3. Подготовка поверхности Nb(110) в СВВ-условиях

РФЭС-анализ поверхности Nb(110) после электрохимической полировки показал, что поверхность металла окислена до Nb₂O₅ и покрыта слоем углеводородных загрязнений. Удаление оксидов и углеводородов проводилось в условиях *CBB* с помощью ионной бомбардировки (Ar⁺, 4кэB, 20 мкА) поверхности Nb(110) под касательным углом 20° при постоянном вращении образца вокруг оси нормали. Вращение применялось для равномерной очистки поверхности образца и снижения "кратерного" эффекта от Ar⁺-пучка. После ионной чистки образец Nb нагревался в *CBB*-условиях до температуры ~2300 К методом вспышки (*flash*-нагрев) с целью удаления имплантированного в поверхностные слои аргона и формирования совершенной структуры поверхности Nb(110). Процедура бомбардировки поверхности ионами аргона и *flash*-нагрева циклически повторялась,

продолжительность каждого цикла составляла ≈ 20 минут. Критерием химической чистоты поверхности являлось отсутствие примесей на поверхности Nb(110). Для получения чистой поверхности ниобия (110) вакуум в камерах спектрометра и СТМ-микроскопа поддерживался на уровне 6.10⁻⁹ Па с помощью дополнительно смонтированных титановых сублимационных насосов.

Монокристалл ниобия крепился на стандартной пластинке-держателе из тантала с прямоугольным отверстием 4×6 мм, позволяющим нагревать Nb-образец электронным пучком с тыльной стороны и исключить возможность повреждения поверхности Nbмонокристалла (рис.2.10б).

Для проведения *flash*-нагрева Nb-кристалла до высоких температур (до 2300 K) в камере подготовки спектрометра ESCALAB МК II была смонтирована оригинальная система, состоящая из электронного источника с горячим катодом и столика-держателя в форме шеста, на который "насаживался" держатель образца с Nb-кристаллом. Общий вид высокотемпературной ячейки представлен на Рис 2.10а.



в

6-7 A] нить накала 1200 B образец

б



Рис. 2.10. Высокотемпературная вакуумная ячейка в камере подготовки спектрометра ESCALAB MK II.

а) общий вид:

- б) электронный источник;
- в) электрическая схема;
- 1 камера подготовки;

2 – электронный источник; 3 – образец; 4 - держатель образца; 5 – оптический пирометр; 6 - окно оптического пирометра ; 7 - оборудование для эпитаксиального напыления тонких пленок.

Для удобства настройки оба элемента системы (электронный источник и столикдержатель) имели степень свободы передвижения: электронный источник - вдоль радиального направления (±15 мм) камеры, а столик-держатель - вдоль вертикальной оси (±10 мм).

Все элементы источника электронов и столика-держателя выполнены из тугоплавких материалов (Та) и смонтированы на керамическом основании. В качестве источника электронов (горячий катод) использовалась W-проволока толщиной 0.25 мм и длинной ~ 300 мм, сопротивление в "холодном" состоянии – 0.5 Ом. Катод находится под потенциалом земли, на него подавалось небольшое постоянное напряжение, обеспечивающее ток накала катода (I_к) до 8 А. При токе более 6 А начиналась эмиссия электронов. Горячий катод окружен электрически изолированным экраном из тантала. Расстояние от катода до образца составляло ~34 мм. Предполагается, что большая часть электронов, вылетевших с катода собирается на образце и Та-держателе, которые находятся под потенциалом +1200 В. Ток эмиссии между катодом и образцом варьировался в диапазоне 0÷35 мА с путем изменения тока катода и потенциала на образце.

Контроль температуры образца проводили с помощью оптического пирометра *"Курс" С-700.1.* Диапазон работы пирометра: от 1000 до 2500 К с разрешающей способностью 1 К. Относительная погрешность измерений ± 1%.

На рис.2.11 представлены результаты тестовых измерений зависимости температуры Та-образца (держатель образца) от тока эмиссии электронного источника. Аппроксимирующая экспериментальные результаты функция:

$$T(i) = y_0 + Ae^{-\frac{i}{\tau}}$$
, где $y_0 = 2476.8 \pm 17$, $A = -1539.9 \pm 20$, $\tau = 8.2307 \pm 0.303$



Рис. 2.11. Экспериментальные точки и кривая аппроксимации зависимости температуры образца тантала от тока эмиссии электронно-лучевого источника при V = 1.2 кВ

2.4.4. Методика формирования упорядоченных оксидных структур на поверхности Nb(110)

Для создания упорядоченных оксидных структур на поверхности ниобия (110) использовались подходы, описанные в работах [32,38-42]. Монокристалл ниобия после ионной Ar^+ - чистки отжигался в *CBB*-условиях при температурах 18002200 К и затем быстро охлаждался со скоростью ~ 10 К/сек. При столь высоких температурах происходит диффузия растворенных в металле атомов кислорода к поверхности образца и образование оксидов. Из всех оксидов устойчивым при *T*>1800 К остается монооксид NbO. Считается, что низкоразмерные структуры именно этого оксида будут присутствовать на поверхности ниобия. Быстрая скорость охлаждения требуется, чтобы не образовались высшие оксиды ниобия. Полученные NbO_x-структуры детально исследованы в настоящей работе методами РФЭС, РФД и СТМ *in situ* в смежных камерах электронного спектрометра и СТМ-микроскопа, в частности, установлен их состав, структура и химические состояния атомов ниобия и кислорода.

2.5. Основные выводы

В рамках диссертационной работы проведена модернизация электронного спектрометра *VG ESCALAB MK II*. В частности, смонтирована и освоена приставка высоковакуумного СТМ-микроскопа *VT STM Omicron*, разработана высоко-температурная ячейка для приготовления поверхностей Nb(110) и NbO_x/Nb(110) *in situ* в камере подготовки электронного спектрометра, проведен цикл методологических работ по приготовлению и аттестации поверхности (110) монокристаллического ниобия.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ЧИСТОЙ ПОВЕРХНОСТИ Nb(110) МЕТОДАМИ РФЭС, РФД И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В настоящей главе обсуждаются результаты экспериментального и теоретического исследования чистых поверхностей монокристаллического ниобия Nb(110) и Nb(100). В разделе 3.1 представлены оригинальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) поверхности Nb(110), приготовленной *in situ* в электронном спектрометре VG ESCALAB MK II. В разделе 3.2 приводятся результаты экспериментов по фотоэлектронной дифракции (РФД) на поверхности Nb(110) и модельных расчетов РФД в приближении однократного и многократного рассеяния фотоэлектронов. Результаты первопринципных расчетов чистых поверхностей Nb(110) и Nb(100) обсуждаются в разделе 3.3.

3.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия поверхности Nb(110)

После приготовления чистой поверхности Nb(110) *in situ* в камере подготовки спектрометра VG ESCALAB MK II по методике, описанной в главе 2, образец был перемещен в аналитическую камеру (рис.2.2), где в условиях CBB (6×10^{-9} Па) были проведены эксперименты по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РФЭС УР). В качестве источника возбуждения фотоэлектронов использовалась MgK_α-линия немонохроматического рентгеновского излучения.

Обзорный РФЭС-спектр чистой поверхности Nb(110) представлен на рис.3.1. Видно, что в спектре присутствуют только линии электронных состояний ниобия, интенсивность полос основных примесей Ar2p, C1s и O1s сопоставима с уровнем фона (на рис.3.1 справа показаны соответствующие участки обзорного спектра).



Рис.3.1. Обзорный РФЭС-спектр поверхности Nb(110)

РФЭС-анализ показал, что после нескольких циклов ионной Ar^+ -чистки и температурного нагрева до *T*~2200 К содержание кислорода, углерода и аргона на поверхности Nb(100) не превышает предела обнаружения методом РФЭС, т.е. менее 0.2 ат. %. Через 4-5 часов (типичное время проведения РФЭС-измерений) в вакууме лучше 1×10⁻⁸ Па концентрация кислорода на поверхности возрастает до 2-3 ат.% и сохраняется на этом уровне продолжительное время. Содержание углерода на поверхности Nb(110) поддерживается на уровне фона несколько суток. В дальнейшем мы будем считать поверхность ниобия чистой, если концентрация кислорода на поверхности не превышает 2 ат.%.

Какие вопросы могут нас интересовать при рассмотрении чистой поверхности ниобия, в нашем случае поверхности Nb(110)? Поскольку в последующих главах эта поверхность будет выступать в качестве подложки для формирования NbO_x-структур, на данном этапе важно получить и корректно описать РФЭС-спектры и РФД-картины фотоэлектронной дифракции Nb3*d*-электронов на чистой поверхности Nb(110).

В главе 1 обсуждался вопрос химического сдвига внутренних Nb3*d*-электронных уровней первых поверхностных монослоев ниобия относительно объема металла (так называемый *surface core-level shift, SCLS*). Эксперименты с использованием синхротронного излучения [15] (высокое энергетическое разрешение и чувствительностью к поверхности 2-4 монослоя) показали значения *SCLS* для первых двух монослоев поверхности Nb(100) S_1 =0.49±0.01 эВ и S_2 =0.13±0.01 эВ в направлении больших энергий связи. Для поверхности Nb(110) сведения о *SCLS* на сегодняшний день отсутствуют. Возникает вопрос – можно ли на лабораторном РФЭС-спектрометре почувствовать химический сдвиг *SCLS* на ниобии. В отличие от синхротронного излучения спектрометр *ESCALAB MK II* с MgK_α–источником обладает относительно невысоким энергетическим разрешением и анализирует порядка 10-15 верхних слоев поверхности. При касательных углах чувствительность метода к поверхности можно повысить до 2-5 монослоев.

На рис.3.2 представлены фотоэлектронные Nb3*d*-спектры чистой поверхности Nb(110) для углов анализа θ: 90° и 15° относительно поверхности кристалла. Оба спектра содержат составляющие от "объема" и "поверхности" ниобия: в случае угла 90° доля "поверхностной" составляющей минимальна, она значительно возрастает при переходе к касательным углам РФЭС-анализа. Сопоставление Nb3*d*-спектров для двух углов обнаруживает небольшой энергетический сдвиг. После нормировки и процедуры вычитания был выделен разностный спектр (на рис.3.2 окрашен в темный цвет), который сдвинут на 0.3 эВ в направлении больших энергий относительно спектра Nb3*d*_{5/2} (202.22 эВ), записанного при угле θ=90°. Можно предположить, что обнаруженные состояния

61

соответствуют атомам ниобия в поверхностном монослое Nb(110), величина химического сдвига получилась несколько меньше *SCLS* для более "рыхлой" поверхности Nb(100) [15].



Рис.3.2. РФЭС Nb3*d*-уровня ниобия при двух углах РФЭС-анализа: 90° и 15°относительно поверхности Nb(110). Справа показана схема РФЭС эксперимента, демонстрирующая увеличение поверхностной чувствительности метода при касательных угла анализа. Показан также спектр O1*s*-линии кислорода, который в увеличенном масштабе демонстрирует низкое содержание O-примеси на поверхности металла

Сделанный вывод носит предположительный характер по ряду причин. Во-первых, "поверхностные" Nb3 $d_{5/2,3/2}$ -состояния спектрально не разрешены. Во-вторых, в экспериментах РФЭС УР на монокристаллах следует учитывать дифракционные эффекты, которые также могут приводить к изменению формы Nb3*d*-спектра. Наконец, выделенные Nb3*d*-состояния могут быть связанны с хемосорбированным на поверхности кислородом.

Важным методическим аспектом РФЭС-анализа поверхности Nb(110) является математическое описание Nb3*d*-спектра. Один из вариантов описания спектра Nb3*d* с помощью специализированной программы *XPSPeak* показан на рис.3.3. Спектр чистой поверхности Nb(110) представлен дублетом Nb3*d*_{5/2}- и Nb3*d*_{3/2}-линий при 202.22 и 204.97 эВ, величина мультиплетного расщепления составляет Δ =2.75 эВ. Описать спектр ниобия только функциями распределения Лоуренц/Гаусс и фоном по типу *Ширли* не удается. Для этого вводится дополнительный параметр асимметрии со стороны больших энергий связи относительно основных полос, учитывающий металлический характер проводимости ниобия – основной источник асимметрии полос ниобия. Учет асимметрии приводит к коррекции важного параметра описания спектра – ширины линии на полувысоте (FWHM), для линии Nb3*d*_{5/2} этот параметр меняется с 0.93 эВ на 1.031 эВ, для Nb3*d*_{3/2} – с 1.04 эВ на

1.154 эВ. Соотношение Лоуренц/Гаусс для двух полос фиксируется на уровне ~30%, соотношение площадей достаточно точно соответствует теоретическому значению для *d*-оболочки − 3:2. Критерий χ² равен 0.74, что свидетельствует о хорошем согласии экспериментального и модельного спектров.



Рис.3.3. Описание РФЭС Nb3*d*-спектра ниобия поверхности Nb(110) в пакете *XPSPeak*. Справа показана оптимизированные параметры двух полос спектра ниобия. Фон вычтен по методу *Ширли*

Дополнительно к спектрам Nb3 $d_{5/2,3/2}$ поверхности Nb(110), которые в силу своей высокой интенсивности и энергетического разрешения наиболее детально описывают химическое состояние металла, в работе исследован спектр ниобия Nb4s, расположенный в области 55 эВ по шкале энергий связи. Интенсивность Nb4s-полосы относительно невысока, она составляет примерно 3 % от Nb3d-линий (см. обзорный спектр на рис.3.1). Однако в последние годы интерес к данным состояниям переходных металлов возрастает, поскольку имеет место энергетическое расщепление спектров *s*-состояний, величина которого отражает степень окисления металла в химических соединениях. На рис.3.4 представлен спектр Nb4s-линии чистой поверхности Nb(110). Энергия связи основного *s*-состояния определена как 55.31 эВ. Наплыв со стороны больших энергий связи описан нами как максимум, сдвинутый относительно основной линии на ΔE =4.94 эВ. Величина энергетического расщепления ΔE =4.94 эВ может быть взята за основу в качестве характеристика металлической формы ниобия.



Рис.3.4. РФЭС Nb4s-спектр ниобия поверхности Nb(110)

На следующем рисунке 3.5. приведены РФЭС-спектры валентной полосы поверхности Nb(110) и квазиостовных состояний Nb4*p* при двух углах анализа: 15° (*1*) и 90° (*2*). Валентная зона, сформированная 4*d*-состояниями металла располагается в области от 0 до ~4 эВ ниже уровня Ферми. Энергии связи полос внутренних состояний Nb4 $p_{3/2}$ и Nb4 $p_{1/2}$ составляют 31.05 и 32.87 эВ, соответственно. Заметим, что в спектры ВП для двух углов практически не отличаются. Это связано с большим телесным углом сбора фотоэлектронов (~25°), при котором угловые эффекты в фотоэмиссии должным образом не проявляются. Соответственно, получить информацию о дисперсии валентных зон при данном варианте записи РФЭС-спектров не удается. На рис.3.5 помимо экспериментальных спектров приведен расчет ВП и внутренних Nb3*p*-состояний кристаллического ниобия (кривая *3*). Видно, что теоретическая и экспериментальные спектры находятся в хорошем согласии, особенно, в области валентной полосы. Более подробно теоретические расчеты ВП ниобия будут обсуждаться в разделе 3.3.



Рис.3.5. РФЭС валентной полосы и Nb4*p*-состояний поверхности Nb(110) при углах анализа 15° (*1*) и 90° (*2*). Теоретически рассчитанный спектр ВП и и Nb4*p*-состояний (*3*)

Таким образом, в настоящем разделе представлены и описаны РФЭС-спектры Nb3d,4s и 4p, а также спектр валентной полосы чистой поверхности Nb(110). Сделано предположение относительно химического сдвига внутренних уровней Nb3d для поверхностных монослоев металла, приведены параметры математического описания Nb3d, которые будут использоваться в дальнейшем при разложении спектров ниобия для поверхностных систем оксид/Nb(110).

3.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности Nb(110)

Настоящая глава, как уже отмечалось, посвящена изучению чистой поверхности металлического ниобия Nb(110) методами фотоэлектронной спектроскопии и дифракции. РФЭС-спектроскопия традиционно используется для количественного и химического анализа поверхности; относительно новым направлением в РФЭС является структурный аспект, основанный на изучении угловых зависимостей, задаваемых интерференцией упруго рассеянных электронов на ближайшем окружении атомов-эмиттеров, данное направление получило название рентгеновской фотоэлектронной дифракции. РФЭС- и РФД-методы хорошо подходят для изучения поверхностие монокристаллов, позволяя одновременно исследовать состав, структуру и тип химической связи атомов на поверхности. К настоящему времени структура поверхности Nb(110) исследована методом РФД только в приближении прямого рассеяния без количественного структурного анализа [140]. В серии работ по изучению кинетики взаимодействия с кислородом структурное состояние грани Nb(110) характеризовалось методом ДМЭ также без количественного анализа [29,45]. В настоящем разделе ставится задача проанализировать структуру поверхности Nb(110) методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции.

РФД-эксперимент на поверхности Nb(110) проведен *in situ* в камере анализатора электронного спектрометра *ESCALAB MK II* в вакууме 1×10^{-8} Па с использованием немонохроматического рентгеновского излучения Mg K α -линии (*E*=1253.6 эВ). Структура поверхностных слоев Nb(110) изучалась на основе угловых зависимостей интенсивности Nb3*d*-линии. Положение образца задавалось трехкоординатным манипулятором с возможностью установки полярного и азимутального угла относительно оси анализатора. Телесный угол сбора электронов снижался с 25° до ~ 0.3° путем выключения фокусирующих линз анализатора. Спектры Nb3*d* записывались в диапазоне полярных углов Θ : 15-90° относительно поверхности образца и азимутальных углов φ : 0-360° в плоскости образца с шагом сканирования 2.5°.

65

РФД-структурный анализ грани (110)Nb. Приближение прямого рассеяния и SSC-SW моделирование. Для анализа атомной структуры чистой поверхности (110) ниобия получено несколько экспериментальных РФД-картин в режиме сканирования по азимутальному и полярному углам. Полные 2π -проекции формируются на основе кривых угловой анизотропии Nb3*d*-фотоэмиссии (I_{max} - I_{min})/ I_{max} (φ : 0°÷360°) для углов Θ : 15÷90°. На рис. 3.6. в качестве примера показано несколько таких кривых для поверхности Nb(110), выбран участок углов φ : 0°÷180°.



Рис.3.6. РФД-зависимости угловой анизотропии Nb3*d* –фотоэмиссии с поверхности Nb(110): *a*) Nb3*d* спектры для серии азимутальных углов ϕ : 0° - 180° при фиксированном полярном угле θ =60°; δ) азимутальные зависимости интенсивности Nb3*d* для полярных углов Θ : 30° - 70°

Суммарная 2π -дифракционная картина фотоэлектронов Nb3 $d_{5/2}$ ($E_{\text{кин}}$ =1050 эВ) представлена на рис.3.7а. Можно видеть, что картина распределения основных дифракционных максимумов грани (110) проявляет характерную для нее симметрию второго порядка. В рамках приближения рассеяния в прямом направлении (приближение in forward direction) для фотоэлектронов с энергией более 500 эВ геометрия распределения основных максимумов рассеяния соответствует направлениям на атомы ближайшего окружения атомов эмиттеров и хорошо согласуется со стереографической проекцией поверхностной структуры. На рисунке 3.7а представлена стереографическая проекция для кубической структуры с ориентацией вдоль направления [110], углы даны в линейном масштабе. Сравнение экспериментальной 2*π*-картины и стереографической проекции следующее качественное заключение. Поверхностная структура позволяет сделать исследуемой грани ниобия в основном характеризуется кубической структурой с ориентацией вдоль направления [110]. Для ответа на вопросы, является ли атомная структура поверхности объемно-центрированной (оцк) структурой, присутствуют ли

вклады от других структур и элементы перестройки первых поверхностных слоев, предпринято моделирование дифракционных картин в приближении однократного (*SSC*) и многократного (*MSC*) рассеяния электронов.



Рис. 3.7. РФД Nb3*d*-фотоэлектронов ($E_{\kappa \mu \mu}$ =1050 эВ) для поверхности Nb(110): *а* - экспериментальная РФД Nb3*d*-проекция в интервале полярных углов Θ от 0° до 75°; δ - стереографическая проекция для кристалла кубической симметрии с ориентацией вдоль направления [110]; *в* – трехмерное изображение РФД Nb3*d*-фотоэлектронов ($E_{\kappa \mu \mu}$ =1050 эВ) для поверхности Nb(110)

Основным отличием SSC-подхода [130] к анализу рентгеновских фотоэлектронных дифракционных картин от приближения *in forward direction* является учет в первом случае не только рассеяния с максимальной амплитудой в прямом направлении, но и интерференционных эффектов между волнами, эмиттированными и рассеянными на ближайшем окружении, что иллюстрируется на рис.3.8 простыми расчетами на модельных кластерах из 2-х и 5-и атомов ниобия с одним эмиттером. На приведенных РФД-картинах видно, что помимо основных максимумов в направлении прямого рассеяния наблюдаются периодические интерференционные полосы первого и второго порядка значительно меньшей интенсивности.



Рис.3.8. Теоретические 2π -картины рассеяния фотоэлектронов Nb3d ($E_{\text{кин}}$ =1050 эВ) на модельных однослойных кластерах с одним эмиттером, ориентация (110): a – двухатомный кластер; δ – пятиатомный кластер

Для моделирования конечной дифракционной картины Nb3*d*-фотоэлектронов от монокристаллической поверхности Nb(110) необходимо рассматривать суперпозицию 2*π*распределений дифракционной интенсивности, полученных на серии кластеров с последовательно увеличивающимся количеством слоев и с одним эмиттером в каждом нижнем слое. Этот подход отражает особенность формирования реальной картины рассеяния некогерентных эмитированных фотоэлектронов в поверхностных слоях. Размеры максимального кластера определяются длиной свободного пробега фотоэлектрона с энергией порядка 1050 эВ в решетке ниобия, эта величина составляет ~20 Å [141]. Предварительные оценки показывают, что в формировании дифракционной картины участвуют до семи монослоев (110), а в каждом монослое с центральным атомом эмиттером следует рассматривать не менее 30 рассеивающих атомов.

Расчеты в модели однократного рассеяния, проведенные на трехслойных поверхностных кластерах ниобия (110) (рис.3.9) показали, что приближение *in forward direction* является достаточно хорошим для фотоэлектронов с энергией ~ 1050 эВ (расчеты выполнены совместно с Е.В.Шалаевой, ИХТТ УрО РАН). Область РФД при касательных углах описывается лучше с увеличением количества атомов в слое (рис.3.96, в). Предельное число Nb-атомов ограничивается длиной свободного пробега фотоэлектронов в решетке ниобия. Ожидалось, что в теоретических РФД-картинах интерференционные эффекты будут значительны при полярных углах менее 50° и проявляться, например, в смещении основных максимумов от выходов наиболее плотноупакованных кристаллографических направлений и их расщеплении. Увеличение энергии фотоэлектронов в расчетах до 1300 эВ не приводит, однако, к существенному изменению РФД-картины, все максимумы интенсивности соответствуют рассеянию *in forward direction*, т. е. выходам наиболее плотноупакованных кристаллографических направлений (рис. 3.9*г*).



Рис.3.9. Теоретические 2π-картины рассеяния фотоэлектронов на модельных трехслойных кластерах с одним эмиттером в 3-ем слое, ориентацией (110): *а* – схема 3-х слойного кластера; *б* – РФД-картина для 14-атомного кластера (*E*_{кин}=1050 эВ); *е* – РФД-картина для 262-атомного кластера (*E*_{кин}=1050 эВ); *с* – для 262-атомного кластера (*E*_{кин}=1300 эВ)

На рис. 3.10 представлены теоретические дифракционные 2π -картины для Nb3*d*фотоэлектронов на модельном 6-слойном кластере с одним эмиттером во 2-м, 3-м, 4-м, 5-м и 6-м слоях, суммарная расчетная картина (суперпозиция дифракций от шестислойного кластера) и экспериментальная РФД-картина показаны на рис.3.11*a*,*б*. Получено хорошее качественное соответствие расчетов с экспериментальной дифракционной картиной, включая многие тонкие эффекты, особенно в области основных кристаллографических направлений типа.



Рис 3.10. Теоретические 2π -картины рассеяния фотоэлектронов Nb3*d* ($E_{\kappa u \mu}$ =1050 эВ) на шестислойном кластере с ориентацией (110) и одним эмиттером во 2-м, 3-м, 4-м, 5-м и 6-м слоях (*a*-*d*)

Оценки положений основных максимумов на экспериментальной и теоретической (для грани (110) оцк-решетки ниобия с параметром a=3.290 Å) дифракционных картинах (для $\vartheta \ge 50^\circ$) дают совпадение в пределах $\pm 1.5^\circ$. Таким образом, экспериментальная дифракционная 2π -картина Nb3d-фотоэлектронов выявляет *оцк*-структуру поверхностных слоев ниобия и формируется, в основном, однократным рассеянием Nb3d-фотоэлектронов. Вопрос о возможности анализа дефектов (ступеньки, дефекты упаковки) в поверхностных слоях пока не решен. Для этого требуется, по-видимому, количественный анализ экспериментальной интенсивности и выполнение процедуры оптимизации структуры поверхностного кластера с максимальным соответствием многих экспериментальных и теоретических угловых зависимостей интенсивности фотоэлектронов.



Рис 3.11. Суммарная теоретическая РФД-картина Nb3d-фотоэлектронов ($E_{\kappa и \mu}$ =1050 эВ) для шестислойного кластера поверхности Nb(110) (a); экспериментальная РФД-картина Nb3d-фотоэлектронов поверхности Nb(110) (δ)

После небольшого отступления, посвященного роли размера модельного кластера в РФЛ-расчетах. вернемся рассмотрению результатов К теоретического анализа фотоэлектронной дифракции на поверхности Nb(110). Для моделирования РФД-картины кластер с *оцк*-структурой. был выбран ниобиевый При проведении расчетов предполагалось, что поверхность ниобия имеет совершенную структуру и химически чистая. Согласно РФЭС в поверхностных слоях ниобия присутствует кислород на уровне 2÷3 ат.%. Мы считаем, что после отжига при температурах Т≥2300К можно говорить только о формировании твердого раствора кислорода в металле [12,29,45]. Атомы кислорода либо равномерно распределены в поверхностных слоях, либо имеет место некоторое обогащение первых нескольких слоев. Даже если концентрация кислорода в двух первых слоях превышает концентрацию в последующих в два раза, то ее значение будет заметно меньше пороговой концентрации (~15%) образования поверхностного субмонослоя NbO (тип решетки NbO) [45]. Очевидно, что атомы кислорода занимают статистически вполне определенные междоузельные позиции в оик-решетке ниобия, поэтому могут закономерно изменять дифракционные картины для фотоэлектронов Nb3d [128]. Однако, концентрация атомов кислорода мала, и первоначально в расчетах влияние атомов кислорода на РФД Nb(110) не учитывалось.

Моделирование РФД-картин в приближении однократного рассеяния сферических волн (SSC-SW) выполнено на кластерах с *оцк*-структурой из семи слоев типа Nb(110) с межслоевым расстоянием, равным объемному межплоскостному расстоянию d_{110} =2.329 Å [142] (рис.3.12). Общее число атомов в кластере - 1107. Плоскость типа (110) параллельна поверхности кластера, моделирующего структуру поверхности кристалла.





В расчете рассматривалась фотоэмиссия с *d*-оболочки, однако, амплитуды и фазы дипольного матричного элемента не рассчитывались, использовано, так называемое *s*приближение. В соответствии с этим приближением для высоких энергий фотоэлектронов можно учитывать только одно конечное состояние эмитированного фотоэлектрона (l_f, m_f) [128,130]. Повторимся, что количество слоев в анализируемом кластере определяется глубиной РФЭС-анализа, которая сопоставима с длиной свободного пробега фотоэлектронов данной энергии. Для энергий ~ 1000 эВ длина свободного пробега не превышает 20 Å. Акты фотоэмиссии являются независимыми, поэтому для моделирования дифракционной картины рассеяния от кластера суммируются интенсивности рассеяния, рассчитанные для каждого структурно-неэквивалентного атома-эмиттера, расположенного в каждом из слоев кластера. Анализ показывает, что в оик-структуре все атомы-эмиттеры эквивалентны с точки зрения структуры ближайшего окружения. Следовательно, как было показано выше, для моделирования рассеяния семислойного кластера рассмотрено по одному атому-эмиттеру в каждом из семи слоев.

На рис. 3.13 приведены экспериментальные и рассчитанные в SSC-SW приближении азимутальные угловые зависимости в диапазоне полярных углов от 32.5°-75°. Этот диапазон включает все наиболее интенсивные наблюдаемые максимумы рассеяния и направления, плотноупакованным соответствующие основным направлениям В оцк-структуре. Сопоставление экспериментально наблюдаемых И теоретических РФД-угловых зависимостей интенсивности фотоэлектронов обнаруживает весьма хорошее качественное и даже количественное соответствие. Положение практически всех экспериментальных максимумов в анализируемом диапазоне углов согласуется с рассчитанными в рамках модели оик-структуры поверхности. Однако, имеют место расхождения в тонкой структуре максимумов, то есть иное, чем в эксперименте, распределение интерференционной интенсивности. Кроме того, значение интенсивности наиболее сильных максимумов рассеяния в эксперименте в несколько раз меньше рассчитанных методом однократного рассеяния. По этой причине значения *R*-факторов расходимости ($R1 = \sum (|I_{\text{reop}} - I_{\text{экс}}|) / \sum I_{\text{экс}} \int I_{\text{экс}} J_{\text{экс}}$) для SSC-SW моделирования структуры очень велики. Следует заметить, что данные эффекты наиболее выражены вблизи углов, соответствующих наиболее плотноупакованным направлениям в оцк-структуре типа [111], [100], [110]. Выходы основных направлений указаны на угловых зависимостях на рис. 3.13.

Основные несоответствия экспериментальных и расчетных РФД-зависимостей, в первую очередь, свидетельствуют об ограничениях однократной модели рассеяния, нежели чем о неверно выбранной базовой структуре поверхности. Ранее установлено, что для плотноупакованных цепочек атомов в направлениях прямого рассеяния, то есть вдоль направлений этих цепочек, расчеты однократного рассеяния существенно завышают значения интенсивности [143].

71



Рис. 3.13. Серия азимутальных зависимостей интенсивности фотоэмиссии Nb3d ($E_{\kappa u \mu} = 1050$ эВ): экспериментальных для грани Nb(110) (точечные линии) и рассчитанных в приближении однократного рассеяния (*SSC-SW*) на модельном семислойном кластере с *оцк*-решеткой и ориентацией вдоль [110] (сплошные линии). Диапазон полярных углов 32.5-75°. Указаны выходы наиболее плотноупакованных направлений *оцк*-решетки. Указаны выходы наиболее плотноупакованных направлений *оцк*-решетки

В действительности, благодаря процессу многократного рассеяния конечная интенсивность в этих направлениях ослабевает; так называемый эффект "дефокусировки". Эффект ослабления интенсивности рассеяния тем сильнее, чем большее количество атомов в цепочке и чем меньше межатомное расстояние. Для того, чтобы продемонстрировать влияние эффектов многократного рассеяния для кластеров ниобия проведены наиболее полные расчеты в приближении многократного рассеяния сферических волн (*MSC-SW* метод) для двух азимутальных зависимостей, содержащих выходы двух наиболее плотноупакованных направлений в *оцк*-структур - типа [111], [100].

РФД-структурный анализ грани (110)Nb. Моделирование в приближении *многократного рассеянии (MSC-SW).* Моделирование РФД-эксперимента в приближении многократного рассеяния сферических волн показывает лучшее соответствие эксперимента и теории. В данном разделе представлены результаты расчетов методом *MSCD-SW* двух азимутальных зависимостей. Представленные зависимости содержат выходы наиболее плотноупакованных направлений структуры с *оцк*-упаковкой атомов - <111> и <100>.

Расчет методом *MSCD-SW* выполнен на модельном кластере ниобия со структурой *оцк* из шести слоев типа (110). Атомы-эмиттеры помещены в каждом слое, общее число атомов в кластере 190. На рис.3.14 представлены теоретические азимутальные зависимости с
максимумами рассеяния в направлении типа [100] *оцк*-структуры, рассчитанные для первого, второго и пятого порядков рассеяния. Максимальный порядок рассеяния выбран в соответствии с числом рассеивающих атомов в цепочке [100] рассматриваемого кластера [143]. Приведенные зависимости отчетливо демонстрируют эффект ослабления интенсивности вдоль направления [100] при учете многократного рассеяния. Эффект "дефокусировки" максимален в случае расположения атома-эмиттера в пятом и шестом слоях (рис.3.14*a*-*d*). В этом случае максимум интенсивности обращается в минимум.



Рис.3.14 Рассчитанные в приближении многократного рассеяния (MSC-SW) азимутальные зависимости для эмиттеров во втором (*a*), третьем (δ), четвертом (*в*), пятом (г) и шестом (д) слоях модельного оцккластера ниобия: 1, 2, 3- первый, второй и пятый порядок рассеяния; полярный угол 45°. Суммарная интенсивность максимума в направлении типа [100], рассчитанная для рассеяния первого (SSC-SW) (1) и пятого (MSC-SW) (2) порядков, в зависимости от числа атомов цепочке типа в [100] (e). Экспериментальные (I) и MSC-SW-расчетные (ІІ) азимутальные зависимости для двух полярных углов, содержащие максимумы вдоль плотноупакованных направлений типа [110] (ж) и [111] (з).

Рисунок 3.14*е* демонстрирует зависимости суммарных интенсивностей рассеяния в направлении [100] от числа атомов ниобия в цепочке [100], то есть от количества слоев типа (110) в кластере, соответственно для первого (1) и пятого порядков (2) рассеяния. Моделирование дифракционной картины с кластером в шесть слоев оказывается уже достаточным, для того чтобы рассчитанный эффект "дефокусировки" соответствовал экспериментально наблюдаемому (рис.3.14*ж*).

Для азимутальной зависимости с максимумом вдоль наиболее плотноупакованного направления типа [111] (полярный угол 55 (рис.3.14 з) удается провести моделирование только на пятислойном кластере. Моделирование всех азимутальных зависимостей для

полярных углов свыше 50 также ограничивается рассмотрением пятислойного кластера. Возрастание значений амплитуд рассеяния в плотноупакованном направлении и увеличение вклада с более глубоких слоев (для больших полярных углов) требует значительного увеличения числа рассматриваемых траекторий многократного рассеяния, но это ограничивается возможностями расчета. Значения *R*-факторов ($R1=\sum(|I_{reop}-I_{scc}|)/\sum I_{scc}$, $R2=\sum(I_{reop}-I_{scc})^2/\sum I_{scc}^2)$ для рассчитанных *MSC*-методом азимутальных зависимостей с максимумами вдоль направлений типа [100] и [111] составляет соответственно величины R1=0.16, R2=0.03 и R1=0.17, R2=0.04. Сопоставление рассчитанных *MSC*-методом и экспериментальных азимутальных зависимостей в широком диапазоне полярных углов от 30° -72.5° дает лучшее соответствие, нежели в случае расчета в приближении однократного рассеяния.

Усредненные значения *R*-фактора для этих азимутальных зависимостей составляет *R*1=0.17 и *R*2=0.05. На рис.3.15 приведены экспериментальные и теоретические *MSC*зависимости для диапазона полярных углов 30 -42.5°, для которых выполнено наиболее полное моделирование (шестислойным кластером).

Полученные значения R1- и R2- факторов свидетельствуют о достаточно хорошем структурном соответствии экспериментальных зависимостей фотоэмиссии выбранной модели. Вместе с тем эти значения превосходят практически в 1.5 раза величины R1-, R2факторов, характеризующих соответствие экспериментальных азимутальных зависимостей для грани W(110) модельной *оик*-структуре поверхностного пятислойного кластера [144]. Расчет в работе [144] выполнен также в пакете программ MSC для энергии фотоэлектронов 40 эВ. Как показывают наши расчеты, а также данные работы [144], неструктурные параметры MSC-расчета, такие как значения фазовых сдвигов, внутреннего потенциала очень незначительно изменяют значения *R*-факторов. Отмеченное различие может быть связано либо с отклонением структурных параметров модельного поверхностного кластера ниобия от реальных, либо с большим, нежели в работе [144], отношением статистических колебаний интенсивности к величине анизотропии, обусловленной интерференцией рассеянных фотоэлектронов. Одним из наиболее вероятных варьируемых параметров поверхностного кластера с оцк-структурой выступает межслоевое расстояние для первого поверхностного слоя (d_{12}) относительно объемного значения. Как отмечалось в главе 1, для граней Nb(100) [19], Ta(100) [93,145], W(100) [95,146] характерно сжатие первого поверхностного слоя до 13-15%. Для граней типа (110) определена поверхностная релаксация в случае монокристалла вольфрама, она составляет до +5% [144,147], то есть межслоевое расстояние первого поверхностного слоя превышает объемное значение.



Рис.3.15 Серия азимутальных зависимостей распределения интенсивности фотоэмиссии Nb3d ($E_{\text{кин}} = 1050 \text{ эB}$) экспериментальных для Nb(110) (1)рассчитанных грани И в приближении многократного рассеяния (MSC-SW. порядок) пятый на модельном шестислойном кластере с оцк-решеткой и [110] ориентацией вдоль (2).Диапазон полярных углов 30-42.5°

MSC-моделирование, выполненное для грани W(110) с равновесной релаксацией межслоевого расстояния первого поверхностного слоя, приводит к уменьшению значения *R*1-фактора до 8% по отношению к нерелаксированной поверхности [144]. В нашем случае MSC-расчеты Nb(110), проведенные для азимутальных зависимостей в низких полярных углах, дают увеличение *R*1-фактора на 6% для увеличенного на 5% первого межслоевого расстояния d_{110} , и рост на 4% для варианта сжатия d_{110} . Таким образом, введение релаксации первого межслоевого расстояния не улучшает сходимости расчета. Минимум *R*-факторов, по-видимому, приходится на значения межслоевого расстояния первого поверхностного слоя, близкие к объемному, и отличающиеся от него менее, чем на 5%.

Как обсуждалось выше, результаты РФЭС-анализа не дают оснований для каких-либо других поверхностных фаз, в том числе и оксидных структур. При этом допускается формирование в поверхностных слоях твердого раствора кислорода в *оцк*-структуре малой концентрации. Первоначально мы пренебрегли влиянием атомов кислорода на РФДрезультаты, однако, одной из причин превышения фактора расходимости может выступать неучтенный растворенный кислород. В *оцк*-решетке кислород может занимать тетраэдрические поры, как более крупные по сравнению с октаэдрическими междоузлиями. Если концентрация атомов кислорода в *оцк*-растворе ~2÷3 ат.%, то концентрация атомов ниобия, в ближнем окружении которых в тетраэдрическом междоузлии располагается атом

кислорода, будет в четыре раза выше и составит ощутимую величину. Пакет *MSC*-программ не дает возможности напрямую решать задачи для кластеров со статистическим расположением атомов. Однако можно использовать эту программу для растворов малой концентрации, если пренебречь влиянием растворенных атомов друг на друга, задавая очень большой параметр трансляции. В дальнейшем представляет интерес провести такое моделирование, учитывая все возможные неэквивалентные расположения атомов кислорода относительно атомов-эмиттеров.

В качестве обобщения по разделу отметим следующее. Методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) впервые детально исследована структура поверхности Nb(110). Получена экспериментальная дифракционная 2π -картина Nb3*d*-фотоэлектронов ($E_{\text{кин.}}\sim$ 1050 эВ) для поверхности Nb(110). Структурный анализ выполнен с использованием ряда подходов РФД-метода: приближение прямого рассеяния, моделирование структуры поверхности в рамках однократного (*SSC-SW*) и многократного рассеяния (*MSC-SW*) фотоэлектронов. На модельных *оцк*-кластерах продемонстрированы ограничения подхода однократного рассеяния (*SSC-SW*) при описании угловых РФД-зависимостей грани Nb(110), в основном, в плотноупакованных направлениях. Определены параметры многократного рассеяния (*MSC-SW*), описывающие экспериментальный эффект ослабления интенсивности фотоэмиссии (эффект "дефокусировки") для наиболее плотноупакованных направлений [100] и [111].

Показано, что поверхность (110) ниобия, содержащая до 3 ат.% кислорода, по результатам MSC-SW-моделирования шестислойным кластером описывается *оцк*структурой. Усредненный фактор расходимости в диапазоне полярных углов 30° - 70° составляет R1=0.17 и R2=0.05 и свидетельствует о достаточно хорошем структурном соответствии выбранной модели эксперименту. Эффекты изменения межслоевого расстояния первых поверхностных слоев типа (110) в *MSC-SW*-расчете, если и имеют место, то не превышают более 5% от значений, характерных для объема.

Проанализированы возможные изменения структурных параметров модельного оцккластера для улучшения соответствия экспериментальных и теоретических РФДзависимостей, и уменьшения факторов расходимости. В качестве основного рассматриваются атомы кислорода, растворенные в *оцк*-решетке поверхностных ниобиевых слоев и статистически занимающие определенные структурные позиции.

3.3. Компьютерное моделирование поверхностей Nb(110), и Nb(100). Эффект релаксации межслоевых расстояний в поверхностных слоях ниобия.

B настоящем разделе на примере двух поверхностей Nb(110) и Nb(111) рассматриваются эффекты релаксации поверхностных слоев металлического ниобия. Известно, что при образовании поверхности в твердых телах происходит обрыв межатомных связей. Для компенсации высвободившейся свободной энергии и замыкания оборванных связей кристаллическая структура поверхностных слоев претерпевает деформацию (релаксирует) - происходит сжатие или растяжение межслоевых расстояний вблизи поверхности, в ряде случаев наблюдается более "глубокая" реконструкция верхних слоев с образованием упорядоченных поверхностных структур. Как следствие, физические (химические) свойства поверхности существенным образом отличаются от таковых в объеме материалов. Обсуждаемые в разделе 3.2 результаты рентгеновской фотоэлектронной дифракции поверхности Nb(110) показали, что величина сжатия первых монослоев данной поверхности не превышает 5% относительно объемного значения и, в действительности, В пределах точности РФД-эксперимента. Для находится детального анализа поверхности были релаксационных эффектов на ниобия привлечены методы вычислительной квантовой теории.

Для моделирования поверхностей (100) и (110) ниобия использованы суперячейки, представленные на рис.3.16. Поверхностные слои граней описывали ячейкой с двумя симметричными относительно центрального атомного слоя (ЦС) поверхности и двумя вакуумными слоями. Величина вакуумных слоев в направлении Z составляет ~10Å. При моделировании грани Nb(100) ячейка включает 13 атомных слоев решетки ниобия с *оцк*-структурой. Для оценки зависимости величины релаксации от размера ячейки дополнительно рассмотрена ячейка с 21 слоями атомов ниобия. Аналогичные оценки выполнены для грани Nb(110). Число слоев в ячейке Nb(110) варьировалось от 13 до 26. При моделировании релаксации координаты центрального (в ячейках) атомного слоя фиксировали, а сжатие (растяжение) решетки осуществляли вдоль оси *z* при сохранении позиций атомов в плоскости слоев.

Из представленных на рис. 3.17 результатов видно, что величины релаксационных сдвигов атомных слоев для (100) и (110) граней ниобия существенно отличаются. Так, для грани (100) два внешних слоя сжаты (относительно "объемного" межплоскостного расстояния) на 13.1%, тогда как для грани (110) сжатие составляет 4.3%. Отметим, что эти данные хорошо согласуются с оценками, выполненными с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) [19], а также с результатами ряда предшествующих расчетов [21-24]. Так, согласно РФД-экспериментам [19], релаксация для грани (100)

составляет 13±5 %, и не фиксируется для грани (100), т.е. оказывается ниже точности эксперимента (±5%) (раздел 3.2). Еще более значительные масштабы релаксации следует ожидать для поверхности Nb(111), здесь согласно [24]. величина сжатия первых слоев достигает 24.8%.



Рис. 3.16. Суперячейки, используемые для моделирования граней Nb(110) и Nb(100) (*a*,*б*), расчеты выполнены И.Р.Шеиным, ИХТТ УрО РАН; Nb(111)* - расчеты выполнены Lekka, et al. [24] (*в*). Стрелки указывают направление смещения Nb-монослоев

Рис. 3.17. Изменение межслоевых расстояний (в процентах, относительно кристалла Nb) для грани: *а* -Nb(100); *б* - Nb(110); *в* -Nb(111) [24]

Важно подчеркнуть, что релаксации атомов в поверхностных слоях Nb(100) и Nb(110) носят осциллирующий характер: межслоевые расстояния последовательно сокращаются и возрастают, а величины таких отклонений от межслоевых расстояний в объеме кристалла по мере удаления от поверхности уменьшаются, рис. 3.17. Подобный вид атомных смещений отмечен в работе [24], где авторы в приближении сильной связи (метод NRL-TB) рассматривали релаксацию (100), (110) и (111) граней. В частности, указывалось, что релаксационная функция чувствительна к числу монослоев в суперячейках. Наши расчеты свидетельствуют, что тип зависимости межплоскостных расстояний для (100) грани практически не меняется при уменьшении размера ячейки - от 21 до 13 атомных слоев. Иными словами, релаксационные эффекты затрагивают лишь шесть слоев поверхности Nb(100). Как следует из данных рис. 3.17, для поверхности (110) с плотной упаковкой атомов релаксационные искажения гораздо меньше, чем для более «рыхлой» поверхности (100) и тем более Nb(111). Первые два слоя (110) грани сжаты всего на 4.3% (относительно "объема"), а общая релаксация затрагивает не более двух-трех поверхностных монослоев. Отсюда следует ожидать, что тонкие эпитаксиальные пленки ниобия (толщиной до 10 монослоев) с различной ориентацией (например, (110), (100) и (111)) будут демонстрировать оригинальные физико-химические свойства из-за различия в межслоевых расстояниях и, как следствие, электронной структуры таких пленок.

На рис. 3.18 представлены плотности электронных состояний (ПС) первых семи атомных слоев поверхностей (100) и (110), на рис. 3.19 для сопоставления приведены (4d)полная И парциальная плотности состояний кристаллического ниобия. Экспериментальный РФЭС-спектр валентной полосы Nb(110) показан на рис.3.5. Видно, что для кристалла Nb основной вклад в валентную и нижнюю часть зоны проводимости вносят Nb4d-состояния. Связывающие и антисвязывающие Nb4d-состояния разделены псевдощелью. Уровень Ферми (E_F) расположен на высокоэнергетическом склоне связывающего пика. Рассчитанная нами величина плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F) = 0.98 \text{ сост./эВ/атом}$ хорошо согласуется с данными других расчетов [148].

Из рис. 3.18 и 3.19 видно, что распределения ПС центральных слоев суперячеек, моделирующих (100) и (110) грани, и плотность состояний кристаллического ниобия практически совпадают. Основные отличия ПС для внешних слоев грани (110) - с плотной упаковкой атомов и незначительными релаксационными сдвигами - сводятся к некоторому «размытию» занятого прифермиевского пика, а также уменьшению интенсивности вакантного пика (с максимумом около 4 эВ). Это особенно наглядно видно при сравнении ПС центрального и внешнего слоев.



Рис. 3.18 Полные плотности состояний моноатомных слоев для поверхностей Nb(100) и Nb(110)

Наоборот, для более «рыхлой» грани (100) существенные изменения спектра ПС наблюдаются вблизи E_F : при переходе к внешним слоям происходит «послойное» изменение профиля прифермиевского пика заполненных состояний и уменьшение его интенсивности. Эти изменения наиболее заметны для трех приповерхностных слоев. Для внешнего слоя происходит сдвиг пика в нижний край области незаполненных состояний за счет разрыва части связей для поверхностных атомов ниобия.



Рис. 3.19. Полная и парциальная (4*d*) электронная плотности состояний (ПС) кристаллического ниобия, (состояния/эВ/атом)

Полученные результаты позволяют утверждать, что "поверхностный" эффект будет в большей степени проявляться для пленок ниобия с ориентацией (100), чем (110). В частности, заметные различия следует ожидать для свойств пленок, которые зависят от плотности состояний на уровне Ферми N(E_F) - например, проводимости, удельной теплоемкости и т.д. Это наглядно видно на рис. 3.20, где приведены величины N(E_F) для отдельных слоев в ячейках, моделирующих (100) и (110) грани – в сравнении с $N(E_F)$ кристаллического ниобия. Подчеркнем, что плотность состояний на уровне Ферми для (100) и (110) граней, рассчитанная с учетом релаксации, меньше $N(E_F)$ кристаллического ниобия, тогда как для нерелаксированной (100) грани эта величина для разных слоев оказывается как выше, так и ниже $N(E_F)$ кристалла. Максимальные различия демонстрируют величины $N(E_F)$ внешнего и приповерхностного слоев поверхности (100); для более глубоко расположенных слоев $N(E_F)$ растет при их приближении к центральному слою. Для всех приповерхностных слоев (110) грани $N(E_F)$ меняется достаточно мало - за исключением второго слоя, рис.3.20. Величина $N(E_F)$ внешнего слоя (100) грани меньше, чем для (110) грани.



Рис. 3.20. Зависимость полной электронной плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ от слоя в суперячейках: 1 - значения для релаксированной Nb(100) поверхности; 2 - релаксированной поверхности Nb(110); 3 – нерелаксированной поверхности Nb(100). Пунктир - $N(E_F)$ кристаллического ниобия

Особенности пространственного распределения зарядовой плотности (ρ) в области внешних слоев исследованных граней ниобия иллюстрирует рис. 3.21. Видно, что как между атомами в поверхностных слоях, так и в области между внешними атомными слоями происходит существенный рост ρ – в сравнении с зарядовой плотностью между следующими (внутренними) слоями. Локализация ρ в приповерхностной области определена уменьшением числа связей Nb - Nb на поверхности, с соответствующим перераспределением электронной плотности поверхностных атомов ниобия между оставшимися связями, а также релаксационным сжатием двух внешних слоев. Данный факт

является весьма важным, так как зарядовые состояния внешних слоев Nb влияют как на механизмы атомной (молекулярной) адсорбции, так и на процессы их диффузии через поверхности ниобия, определяя структуру и химический состав образующихся приповерхностных слоев.



Рис. 3.21. Пространственное распределение зарядовой плотности ρ для поверхностей (100) и (110). Изоконтуры (с шагом 2.75 Å/³) представляют проекции ρ на выделенные плоскости

Таким образом, первопринципные расчеты показали, что величины сжатия для поверхностей (100) и (110) ниобия существенно различаются: два первых поверхностных слоя грани Nb (100) с более «рыхлой» атомной упаковкой сжаты на 13.1% относительно "объемного" межплоскостного расстояния, релаксация (110)-грани с плотной атомной упаковкой составляет 4.3%. Межслоевая деформация носит осциллирующий характер, ослабевая по мере удаления от поверхности в объем металла; структурные изменения охватывают 6 слоев для поверхности (100) и 3 слоя для поверхности (110).

3.4. Основные выводы.

В рамках диссертационной работы проведено исследование чистой поверхности ниобия (110) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотоэлектронной дифракции, а также методами компьютерного моделирования, где поверхность Nb(110) сравнивалась с другой поверхностью ниобия - Nb(100). В ходе исследований сделаны следующие методические и научные выводы:

 Чистая поверхность Nb(110) создается путем циклической обработки в *CBB*-условиях поверхности ниобия (после механической и электрохимической полировки) ионным Ar⁺-пучком и электронным нагревом (*flash*-нагрев) до *T*>2200 К с быстрым охлаждением. РФЭС-анализ оценивает содержание основных примесей (O, C, N, Ar) на уровне 0.2 ат.%. После 4-5 часов в *CBB*-условиях концентрация кислорода на поверхности возрастает до 2 ат%.

- Выделены поверхностные состояния в РФЭС-спектре Nb3d (surface core-level shift, SCLS) для грани Nb(110), сдвинутые на ~0.3 эВ в направлении высоких энергий связи относительно позиции Nb3d_{5/2}-полосы (202.22 эВ) в объеме кристалла.
- Впервые получена экспериментальная дифракционная 2π-картина Nb3d-фотоэлектронов (*E*_{кин.}~1050 эВ) для поверхности Nb(110). Структурный анализ с использованием подходов однократного (*SSC-SW*) и многократного рассеяния (*MSC-SW*) фотоэлектронов показал ограничения *SSC-SW*-подхода при описании угловых РФД-зависимостей грани Nb(110) в плотноупакованных направлениях, *MSC-SW*-модель дает более близкие к эксперименту результаты. Показано, что поверхность (110) ниобия в рамках *MSC-SW*-моделирования шестислойным кластером хорошо описывается *оцк*-структурой. Релаксация межслоевых расстояний первых поверхностных слоев типа (110), если и имеет место, то не превышает 5% от значений, характерных для объема.
- Квантовохимические расчеты показали, что величины сжатия для поверхностей (100) и (110) ниобия различаются: два первых поверхностных слоя грани Nb (100) с более «рыхлой» атомной упаковкой сжаты на 13.1% относительно "объемного" межплоскостного расстояния, релаксация (110)-грани с плотной атомной упаковкой составляет 4.3%. Межслоевая деформация носит осциллирующий характер, ослабевая по мере удаления от поверхности в объем металла; структурные изменения охватывают 6 слоев для поверхности (100) и 3 слоя для поверхности (110).

4. СУБМОНОСЛОЙНЫЕ ОКСИДНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ПОВЕРХ-НОСТИ Nb(110): ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ФОТОЭЛЕКТРОН-НОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ДИФРАКЦИИ

В настоящей главе методами РФЭС, РФД и компьютерного моделирования исследованы кислород-индуцированные поверхностные структуры на грани Nb(110). В разделе 4.1 представлены оригинальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO_x/Nb(110), созданной *in situ* в электронном спектрометре VG ESCALAB MK II. В разделе 4.2 обсуждаются эксперименты по фотоэлектронной дифракции (РФД) на поверхности NbO_x/Nb(110) и модельные расчеты РФД в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов. Квантовохимические расчеты гипотетических NbO_x-структур на поверхности Nb(100) представлены в разделе 4.3. В заключении по главе 4 предложена модель поверхности NbO_x/Nb(110).

4.1. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР) поверхности NbO/Nb(110) и оксидов системы Nb-O

Как уже отмечалось, отжиг монокристалла ниобия в *CBB*-условиях при высоких температурах (1100÷2200 К) приводит к формированию на поверхности ниобия, например, гранях Nb(110) и Nb(100) квазипериодических низкоразмерных структур типа NbO за счет сегрегации на поверхности кислорода, растворенного в объеме металла [38,42,46]. Данные наноструктуры представляют научный и прикладной интерес: во-первых, они выступают как защитный барьер, например, от окисления до Nb₂O₅; во-вторых, характеризуются оригинальной атомной и электронной структурой и, соответственно, индивидуальными химическими и физическими свойствами, отличными от таковых в металлическом ниобии и "объемном" NbO. Перспективное направление использования периодических оксидных структур на ниобии – наноэлектроника, например, создание элементов памяти при упорядоченном размещении магнитных ионов на матричной поверхности NbO_x/Nb(100).

Исследованию NbO-подобных наноструктур на поверхностях Nb(110), Nb(100) и Nb(111) посвящен ряд экспериментальных работ с использованием методик ДМЭ, РФЭС, ЭОС, РФД, СТМ (см. пп.1.1.4). Основной вопрос, который интересует исследователей – это степень окисления атомов ниобия Nb*, формирующих на поверхности линейчатые структуры. Данные атомы могут находиться либо в металлической форме, например, в случае адсорбции молекул кислорода на поверхности, либо в одной из степеней окисления Nb²⁺, Nb⁴⁺ или Nb⁵⁺ при формировании оксидных слоев на поверхности. Каждому из отмеченных состояний ниобия в РФЭ-спектре соответствует дублет из Nb3 $d_{5/2,3/2}$ -полос при определенных энергиях связи (E_{cB}), поэтому можно достаточно точно интерпретировать

химическое состояние атомов Nb^{*} исходя из положения соответствующих линий в энергетическом РФЭС-спектре. В действительности, однако, ситуация выглядит сложнее. Глубина анализа РФЭС-метода в зависимости от угла регистрации фотоэлектронов варьируется от \sim 1 до \sim 3 нм, в то время как толщина поверхностных структур на Nb(110) согласно литературным данным оценивается всего в \sim 0.4 нм. Это означает, что основная часть Nb3*d*-спектра сформирована фотоэмиссией от Nb-подложки и для выделения интересующих полос от поверхностных Nb^{*}-атомов требуется процедура разложения Nb3*d*-спектра на составляющие. Эта процедура во многом зависит от модели, задаваемой исследователем, и не всегда приводит к однозначным результатам. Так, например, представленные в литературе данные по разложению Nb3*d*-спектров Nb(110) с оксидными структурами на поверхности, на наш взгляд, выполнены не совсем корректно [42, 46]. Здесь при описании суммарного Nb3*d*-спектра использовано неоправданно большое число модельных полос, при этом каждая из составляющих сильно отличается от реальных спектров Nb-металла и оксидов ниобия.

В настоящей главе ставится задача РФЭС- и РФД-анализа поверхности NbO_x/Nb(110) с целью установления химической формы ниобия в низкоразмерных оксидных структурах и определения позиций атомов ниобия и кислорода на поверхности интерфейса NbO_x/Nb(110). Методика создания NbO_x-структур на поверхности Nb(110) описана в главе 2. Напомним, что синтез данных нанообъектов и их исследование проводились в *CBB*условиях *in situ* в камерах электронного спектрометра *ESCALAB MK II* (рис.2.1).

На рис.4.1 представлен обзорный РФЭС-спектр поверхности NbO_x/Nb(110). При сравнении данного спектра с таковым для чистой поверхности Nb(110) (рис.3.1) можно наблюдать новые линии, связанные с кислородом: O1*s* ($E_{cB.}$ ~530 эB), O2s ($E_{cB.}$ ~23 эB) и Оже-переход *KVV* в области 745 эВ. Сечение фотоионизации O1*s*-состояний (σ_{O1s}) при возбуждении рентгеновским излучением Mg K α (1253.6 эB) составляет 2.85 единиц против 8.46 для Nb3*d*-полосы [149] (за единицу принято сечение фотоионизации C1*s*-уровня углерода). Поэтому для оценки содержания кислорода на поверхности Nb(110) интенсивность O1*s*-полосы следует увеличить примерно в 3 раза. Такой подход, однако, приводит к неверному результату, поскольку не учитывает поверхностную локализацию атомов кислорода. Получается, что "прямой" количественный РФЭС-анализ существенно занижает поверхностную концентрацию кислорода и приводит к неправильным выводам относительно стехиометрии и химической формы поверхностного оксида.



Рис.4.1. Обзорный РФЭС-спектр поверхности NbO_x/Nb(110)

РФЭС Nb3d поверхности NbO_x/Nb(110). Для определения состава и химической природы оксидных наноструктур на Nb(110) был проведен детальный анализ спектров 3*d*-ниобия с выделением в нем вклада от поверхностных NbO_x-структур. При этом было доказано, что обнаруженные полосы действительно отвечают поверхностным состояниям ниобия и что они соответствуют одной из оксидных форм данного металла.

Чтобы корректно выделить из интегрального спектра ниобия "поверхностную" составляющую мы сопоставили Nb3*d*-спектры чистой грани Nb(110) и поверхности NbO_x/Nb(110) (рис.4.2).



Рис.4.2. РФЭС-спектр ниобия Nb3*d* поверхности NbO_x/Nb(110):

а – исходный Nb3*d*-спектр, показан фон, учтенный по методу *Ширли*,

б – спектр ниобия Nb3*d* после вычета фона и разложения на два 3*d*-дублета

Спектр чистой поверхности Nb(110) подробно рассмотрен в п.3.1, он представлен дублетом Nb3 $d_{5/2}$ - и Nb3 $d_{3/2}$ -линий при 202.20 и 204.95 эВ. После отжига Nb-кристалла в вакууме (~2000 K) в спектрах Nb3d появляются дополнительные состояния при 203.78 эВ и 206.53 эВ для Nb3 $d_{5/2}$ - и Nb3 $d_{3/2}$ -уровней, соответственно. Химический сдвиг данных полос относительно металлических состояний на 1.56 эВ предполагает оксидную форму ниобия, например, NbO. Именно монооксиду ниобия приписывают отмеченные состояния в работах [38, 42] на основании их энергетического положения в РФЭС-спектре.

Насколько это корректно? Дело в том, что для "объемного" NbO стехиометрического состава химический сдвиг относительно Nb-металла согласно нашим измерениям составляет 2.25 эВ, по данным работы [42]~1.8 эВ, т.е. значительно выше наблюдаемого значения для наномерного "NbO_x-слоя" на Nb(110). Тот факт, что выделенные высокоэнергетичные состояния принадлежат оксидным структурам на поверхности, следует из угловой зависимости Nb3*d*-спектров грани NbO_x/Nb(110) (гистограмма на рис.4.3).





Вклад от NbO_x-составляющей в спектрах заметно возрастет с уменьшением угла измерения (Θ) от 90° до 15° относительно поверхности. При угле 90° вклады от NbO_x и Nb_{мет}. составляют 15.2% и 84.8%, соответственно; а при касательном угле 15°: 34.4% и 65.6%. Поскольку в методе РФЭС угол Θ определяет глубину анализа (она изменяется от ~3 нм для 90° до ~1 нм для угла 15°), можно однозначно утверждать, что состояния ниобия, связанные нами с NbO_x, локализованы именно на поверхности грани Nb(110). Подобное разложение Nb3*d*-спектров на химические состояния проводилось для поверхности NbO_x/Nb(110) в работах [42,46]; здесь из угловых зависимостей авторы оценили толщину

NbO_x-слоя в 3.4 ± 0.7 Å [42];и 4.5Å [46]. Удивительно, но при разложении спектров 3 *d*ниобия в этих работах не учитывалась асимметрия металлического Nb-состояния, что, на наш взгляд, приводит к ошибке в количественных оценках вкладов от Nb_{мет.}- и NbO_xсостояний в суммарный Nb3*d*-спектр и ставит под сомнение результаты фотоэлектронной дифракции с разделением химических состояний Nb3*d* [46].

Для правильной интерпретации высокоэнергетичных составляющих в Nb3*d*-спектре ниобия были исследованы "объемные" аттестованные образцы оксидов NbO_{≈1.0}, NbO₂ и Nb₂O₅, результаты представлены на рис.4.4. На поверхности низших оксидов присутствует естественный слой пентаоксида Nb₂O₅ (толщина ~2 нм), его содержание уменьшается в 3-4 раза после механической чистки поверхности алмазным скребком *in situ* в вакуумной камере спектрометра. При этом не удается полностью избавиться от Nb₂O₅ и соответствующие Nb3*d*-полосы удобно использовать в качестве репера при соотнесении Nb3*d*-и O1*s*-спектров трех оксидов и Nb-металла.



Рис.4.4. РФЭС Nb3d ниобия (a) и O1s кислорода (в) системы Nb-O: поверхность ниобия Nb(110) (1), частично окисленные до высшего оксида поверхности NbO (2), NbO₂ (3) и Nb₂O₅ (4). Химический сдвиг уровня Nb3 $d_{5/2}$ в зависимости от состава оксида и степени окисления ниобия (δ)

Анализ электронных спектров бинарных оксидов и металла позволил установить индивидуальные параметры РФЭС-линий данных соединений: энергетическое положение, ширину на полувысоте максимумов, соотношение распределений Лоуренс/Гаусс для описания "хвостов" линий, параметры асимметрии спектров. Получены следующие значения энергии связи Nb3 $d_{5/2}$ -полос: 202.2 эВ для металлического ниобия, 204.4 эВ для NbO, 206.4 эВ для NbO₂ и 207.9 эВ для Nb₂O₅. Энергетическое положение и химический сдвиг Nb3 $d_{5/2}$ -состояний в крайних точках: Nb-металле и Nb₂O₅ хорошо совпадают с данными работы [150], где для возбуждения РФЭ-спектров использовалось синхротронное излучение. Между составом (степенью окисления ниобия) и энергетическим положением Nb3d-уровня металла существует квазилинейная зависимость, позволяющая оценивать химическое состояние ниобия в соединениях последнего с кислородом (рис.4.4 δ). Формальная оценка степени окисления Nb-атомов и отношения O/Nb в поверхностных NbO_x-структурах на Nb(110) для химического сдвига Nb3d-уровня 1.56 эВ (на рис.4.4 отмечена пунктиром) показывает величины Nb^{+1.5} и NbO_{0.7}.

Можно ли рассматривать полученные цифры как доказательство существования выделенных наномерных кластеров кубического (B1) оксида ниобия на Nb(110), как это делается в работе [42]? Известно, что монооксид ниобия NbO имеет кубическую структуру, в которой 25% позиций в обеих подрешетках не заполнены и упорядочены по типу Cu₃Au (Pm3m) [151]. Область существования NbO_x достаточно узкая: 0.94<x<1.05 [152]. То есть, строго говоря, NbO не может существовать как самостоятельная фаза при столь значительных отклонениях от стехиометрии по кислороду, которое определено нами для поверхностной NbO_x-структуры. При уменьшении содержания кислорода в NbO оксид восстанавливается до структур низших субоксидов (Nb₂O, Nb₄O, Nb₆O) и далее – твердого раствора кислорода в ниобии. Субоксиды образуются при относительно низких температурах (300-500 °C) и представляют собой упорядоченные фазы с кристаллическими решетками, построенными на базе оик-решетки твердого раствора кислорода в ниобии [153]. Данные структуры метастабильны и получаются, например, при осаждении тонких Nb-пленок и насыщении их кислородом. Химический сдвиг Nb3d-уровня на величину 1.56 эВ в предположении линейной зависимости последнего от соотношения O/Nb в оксиде (рис.4.4б) дает состав NbO_{~0.7} и указывает скорее на "субоксидную" форму поверхностных NbO_x-структур на Nb(110).

С другой стороны, в литературе приводятся серьезные аргументы в пользу существования на поверхности Nb(110) эпитаксиального слоя именно оксида NbO. В частности, поверхностные структуры обладают рядом характеристик, свойственных NbO- слою: ориентация поверхностной структуры соответствует NbO(111) (данные дифракции медленных электронов, ДМЭ), линейчатые структуры из Nb-атомов отклонены примерно на 5° от направления Nb<111>, что совпадает с направлением NbO_x<110> [38, 42].

Поверхностные NbO_x-структуры на Nb(110) в силу своей низкой размерности и поверхностной природы (обуславливающей обрыв межатомных связей, существование дефектов, релаксационные эффекты) вполне могут демонстрировать несколько иную геометрию и электронные свойства, чем "объемный" оксид NbO. Известно, что химический сдвиг в РФЭ-спектрах определяется не только значением эффективного заряда на атомах, но и потенциалом Маделунга, а также релаксационными квантовыми поправками [122]. Потенциал Маделунга несомненно должен изменяться при переходе от массивного образца с идеальной решеткой к поверхностным наномерным структурам, в нашем случае NbO_x/Nb(110). Как следствие, можно ожидать изменение величины химического сдвига. Другими словами, мы допускаем, что на поверхности Nb(110) формируются фрагменты NbO-структуры, но в силу низкой размерности данных структур химический сдвиг в РФЭС-спектрах Nb3*d* от атомов ниобия отличается от такового в массивном образце NbO.

 $P\Phi$ ЭС O1s поверхности NbO_x/Nb(110). На рис.4.5 представлен спектр O1s-кислорода поверхности NbO_x/Nb(110). Видно, что кислород находится как минимум в двух неэквивалентных химических состояниях, которым в спектре O1s отвечают максимумы с энергиями связи 530.5 и 531.85 эВ.



Рис.4.5. РФЭС УР-спектроскопия поверхности NbO_x/Nb(110). На спектре кислорода O1s показаны две составляющие от хемосорбированной формы кислорода O_I и кислорода в NbO_x-структуре (O_{II})

Суммарная интенсивность сигнала O1s возрастает с уменьшением угла измерения относительно поверхности примерно на 60% (гистограмма на рис. 4.5), при этом соотношение между двумя состояниями несколько изменяется в пользу полосы O_I (530.5 эВ), оставаясь близким к величине 2:1. Это свидетельствует о локализации атомов кислорода на поверхности Nb(110). Возможно, состояние O_I находится несколько "выше" над поверхностью, нежели состояние O_I.

Интересно сопоставить спектры O1*s*-кислорода поверхности NbO_x/Nb(110) с таковыми для оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ (рис.4.4*e*). Выделить индивидуальные состояния кислорода в низших оксидах сложно вследствие их перекрывания с O1*s*-полосой тонкого слоя Nb₂O₅ на поверхности. Сделать это удается путем пересчета вклада от высшего оксида в спектрах Nb3*d* на соответствующие Nb₂O₅-состояния в O1*s*-спектрах с учетом разницы в стехиометрии низших оксидов и Nb₂O₅. В результате получаем энергии связи O1*s*-состояний в Nb₂O₅ – 531.0 эВ, NbO₂ – 531.4 эВ и NbO – 531.8 эВ, т.е. с ростом степени окисления ниобия от Nb⁺² до Nb⁺⁵ энергия связи O1*s* последовательно снижается на 0.8 зВ (отрицательный эффективный заряд на кислороде, соответственно, растет). Возвращаясь к спектрам кислорода поверхности NbO_x/Nb(110) отмечаем, что полоса O_{II} точно совпадает с O1*s*-кислорода в монооксиде NbO, а максимум O_I при 530.5 эВ не находит аналогов в исследованных образцах оксидов.

Близкие по энергетическому положению состояния O1*s*-кислорода наблюдались ранее при изучении начальной стадии адсорбции кислорода на Ti(0001), а также диссоциативной хемосорбции газов CO и NO на титане [6]. В частности, было показано, что полоса при 531.85 эВ отвечает атомам кислорода в междоузельных октаэдрических пустотах под первым поверхностным слоем титана, а максимум в области 530.5 эВ – поверхностным хемосорбированным состояниям O-атомов. Можно предположить, что обнаруженные нами формы O_I и O_{II} на ниобии также связаны с атомами кислорода, локализованными на поверхности (O_I) и в приповерхностных порах (или в составе NbO_x-структур, O_{II}) металлической грани Nb(110).

На рисунке 4.6*а* представлены относительные концентрации двух форм ниобия и двух форм кислорода на поверхности NbO_x/Nb(110) в зависимости от полярного угла РФЭСанализа (Θ : 15°÷ 90°) в плоскости [$\overline{110}$], перпендикулярной поверхности Nb(110). Для четырех углов концентрации ниобия и кислорода представлены в виде гистограммы (рис.4.6*б*). Видно, что даже при выборе большого телесного угла сбора фотоэлектронов (~25°) не удается избежать дифракционных эффектов: на кривой металлического состояния ниобия (*1*) присутствует интенсивный максимум за счет рассеяния Nb3*d*-фотоэлектронов на соседних атомах ниобия в хорошо упорядоченных слоях подложки Nb(110).





Рис.4.6. Фотоэлектронные спектры ниобия Nb3d и кислорода O1s поверхности NbO_x/Nb(110) при углах фотоэмиссии 90° и 15° относительно поверхности кристалла Гистограмма распределения (*a*). концентраций атомов ниобия кислорода по И неэквивалентным химическим позициям *(б)*. Выделено два состояния ниобия: ниобий подложки Nb(110) (Nb_{мет}.) и ниобий в оксиде (Nb_{NbO}.); два кислорода: хемосорбированный состояния на поверхности кислород (O_I) и кислород в структуре оксида поверхности (O_{II}). на Приведенная интенсивность РФЭС-сигнала от атомов ниобия Nb_{Nb(110)}, (1) и Nb_{NbOx} (3), и кислорода O_I (2) и O_{II} (4) на поверхности O/Nb(110) в зависимости от полярного угла $\Theta(\mathbf{B})$

Нас, в первую очередь, интересуют "поверхностные" составляющие графика (Nb_{NbOx}, O_I и O_{II}), где дифракционные эффекты выражены слабо. Из угловых зависимостей фотоэмиссии электронов 3*d*-ниобия и 1*s*-кислорода следуют следующие выводы:

- оба химически неэквивалентных состояния кислорода (кривые 2 и 4) и NbO_x-состояние ниобия (3) локализованы на поверхности грани Nb(110): концентрация соответствующих форм кислорода (O_I, O_{II}) и ниобия (Nb_{NbOx}) уменьшается при переходе от касательных углов к нормали поверхности;
- суммарное содержание кислорода (C_{OI} + C_{OII}) намного превышает число атомов ниобия в NbO_x-форме, изменяясь в пределах C_O/C_{NbO}≈2.8±0.5. Следовательно, приписать весь кислород оксиду ниобия не удается; одну из форм кислорода следует определить в состав NbO_x, а другую отнести к хемосорбированному на поверхности кислороду;

3. концентрация кислорода O_I выше, а концентрация O_{II} совпадает с числом атомов ниобия в NbO_x-форме: соотношение C_{OI}/C_{NbO} снижается от ~2 (при 15°) до ~1.5 (при 90°), а величина C_{OII}/C_{NbO} варьируется с углом в районе 1.0±0.1.

Ранее предполагалось, что с точки зрения энергии связи O1*s* полоса O_{II} при 531.85 эВ более подходит NbO-форме оксида. Количественные оценки, как видим, также свидетельствуют в пользу "монооксидной" природы O_{II}-составляющей в спектре кислорода. Суммируя данные по O1*s*-спектрам кислорода на Nb(110), можно сделать следующие выводы: *i*) существует два химически неэквивалентных состояния кислорода O_I и O_{II}; *ii*) состояние O_I отвечает кислороду, хемосорбированному на поверхности; *iii*) состояние O_I связано с кислородом в составе NbO_x-кластеров на Nb(110); *iv*) соотношение между O_I/O_{II} \approx 2 и v) состав поверхностного оксида близок к NbO_{x≈1.0}.

Электронные спектры валентной полосы поверхности NbO_x/Nb(110). Интересную информацию дают спектры валентных полос (ВП) образцов трех оксидов ниобия и поверхности NbO_x/Nb(110). На рис.4.7 приводятся соответствующие РФЭС ВП после вычитания фона, сателлитов и "паразитной" составляющей Nb₂O₅ в спектрах оксидов NbO₂ и NbO. Представленные кривые включают в себя как собственно валентные зоны Nb4d-O2p, расположенные ниже уровня Ферми до ~11 эВ, так и квазиостовные уровни кислорода O2s (~22 эВ) и ниобия Nb4p (31-37 эВ). Из спектров видно, каким образом трансформируется ВП, и сдвигаются в противоположных направлениях O2s- и Nb4p-уровни в ряду Nb \rightarrow NbO \rightarrow NbO₂ \rightarrow Nb₂O₅. В случае металлического ниобия валентная зона 4*d*состояний распространяется от E_f до -4 эВ с максимумом при -1.2 эВ, на уровне Ферми имеется плотность электронных состояний, определяющих металлические свойства Nb. Внутренние Nb4p_{3/2}-уровень локализованы при E_{св}=31.1 эВ. При переходе к NbO в энергетическом спектре ВП появляются дополнительные О2*p*-состояния кислорода, формирующие зону на глубине -8 эВ шириной ~5 эВ. Частично эти энергетически выгодные состояния заполняются Nb4d-электронами металла, образуя гибридную p-dполосу совместных ниобий-кислородных состояний. Полоса 4d-состояний от металл-металл связей ниобия сохраняется, но опускается несколько ниже относительно E_f до -1.8 эВ, электронная плотность на уровне Ферми снижается по сравнению с Nb-металлом незначительно. Электронные состояния внутренних уровней O2s-кислорода и Nb4p-ниобия занимают соответственно положения при -22.8 и -33.1 эВ. Валентная полоса оксида NbO₂ характеризуется дальнейшим переносом электронной плотности с 4*d*-состояний металла на 2*p*-уровни кислорода, общая *p*-*d*-зона уширяется и занимает энергетическую область от ~3.5 до ~11 эВ ниже E_f. Металлическая зона 4d-состояний, напротив, ссужается и снижается

электронная плотность на уровне Ферми. Это согласуется с полупроводниковыми свойствами оксида NbO₂. Внутренние уровни O2*s* и Nb4 $p_{3/2}$ сдвигаются до 22.5 и 34.4 эВ. Наконец, в случае пентаоксида ниобия Nb₂O₅ металлические Nb4*d*-состояния в области E_f полностью исчезают, электроны металла переходят на 2*p*-состояния кислорода, совместная Nb4*d*-O2*p*-зона шириной ~7 эВ занимает энергетический спектр от -3 эВ и ниже. Энергия связи O2*s*-уровня составляет 22.3 эВ, Nb4 $p_{3/2}$ -уровня – 35.9 эВ.



После формирования на поверхности Nb(110) оксидных NbO_x-структур спектр ВП претерпевает изменения. Основная незначительные часть спектра определяется состояниями металла Nb(110), расположенного под тонким оксидным слоем NbO_x. Мы вычли нормированный спектр от чистой поверхности Nb(110) из спектра NbO_x/Nb(110), разностный спектр в увеличенном масштабе (×3) приведен на рис.4.7. Можно видеть, что структура валентной полосы разностного спектра повторяет таковую для монооксида ниобия NbO_x. Также совпадают энергии связи внутренних Nb4*p*-уровней в полученном спектре и спектре NbO. Полоса O2s в разностном спектре шире и несколько сдвинута относительно O2s-линии в NbO в сторону меньших E_{св}. Это связано с дополнительными O2s-состояниями от хемосорбированного на поверхности кислорода, соответствующая

форма кислорода более четко проявляется в O1*s*-спектрах, обсуждаемых ранее. Таким образом, разностный спектр, который мы приписываем поверхностным NbO_x-структурам, по своему виду подобен спектру ВП монооксида ниобия.

Оценка толщины "NbO_x"-слоя на поверхности Nb(110) из P Φ ЭС УР - эксперимента. Оценим толщину оксидного слоя на Nb(110) исходя из модели формирования NbO_xструктур на поверхности металла в виде рядов-островков (рис.4.8*a*). В качестве основы для моделирования удобно использовать данные разложения P Φ ЭС-спектров Nb3*d* на две составляющие: от металлической Nb-подложки и NbO_x-слоя, как это сделано на рис.4.6. Чтобы нивелировать дифракционные эффекты мы выбрали для анализа угловой зависимости плоскость [111], перпендикулярную поверхности образца Nb(110). Методика расчетов описана в работе [154]. На рис.4.76 представлены результаты моделирования зависимости толщины (*d*) слоя NbO_x от угла РФЭС-измерения (Θ) для разных степеней покрытия поверхности Nb. Ясно, что величина *d* не должна зависеть от угла анализа Θ . Этому условию подчиняется кривая для степени покрытия 0.5, определяющая толщину NbO_x-слоя ~ Å, т.е. примерно 2 монослоя ниобия в структуре оксида. Эта оценка совпадает с результатами, полученными в работах [42,46]. Некоторая неточность данной модели просматривается в величине рассчитанной степени покрытия $\theta \approx 0.5$, согласно СТМданным, реальная степень покрытия NbO_x на Nb(110) несколько ниже.



Рис. 4.8. Модель поверхности NbO/Nb(110) для оценки толщины NbO-слоя по данным угловой зависмости РФЭС Nb3*d* (*a*), расчет толщины NbO_x-слоя при разных углах РФЭС-анализа для степеней покрытия (σ): 0.4 (1), 0.45 (2), 0.5 (3), 0.6 (4), 0.7 (5), 0.8 (6) и 1.0 (7)

Таким образом, при построении модели NbO_x/Nb(110) следует принять, как минимум, два монослоя ниобия со структурой монооксида NbO(111): один Nb-слой сплошной, а верхний слой – квазиупорядоченные цепочки Nb*-атомов со степенью покрытия, примерно, 50%. Подобная схема предложена в работе [42]. При этом остается неясно, как расположены в данной структуре атомы кислорода. В идеальном случае кислород должен занимать позиции упаковки, характерные для объемного NbO: в области интерфейса между верхним слоем Nb(110) и слоем ниобия в составе NbO(111), а также между последним и гипотетическим слоем из цепочек Nb*-атомов. Представленные выше численные РФЭСоценки исключают позиции атомов кислорода в области интерфейса, оставляя кислород только в промежутке между гексагональным Nb-слоем NbO(111) и вторым незаполненным слоем ниобия, оформленным в виде Nb*-цепочек. Здесь кислород находится либо под "слоем" из атомов ниобия в рядах (O_{II}-состояние), либо на свободных от Nb*-рядов участках в хемосорбированной на поверхности O_I-форме.

4.2. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция поверхности NbO_x/Nb(110)

Для уточнения структурных позиций двух неэквивалентных химических состояний кислорода O_I и O_{II} на поверхности NbO_x/Nb(110) выполнен эксперимент по рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) фотоэмиссии O1*s*-электронов кислорода и Nb3*d*-фотоэлектронов ниобия. Поскольку кинетическая энергия эмитированных O1*s*- и Nb3*d*-электронов достаточно высока (~ 723 эВ (O1*s*) и 1050 эВ (Nb3*d*)), ключевую роль в фотоэлектронной дифракции играют эффекты прямого рассеяния. В этом случае электроны с атомов-эмиттеров рассеиваются на атомах ближайшего окружения в прямом направлении, формируя дифракционные максимумы вдоль осей и плоскостей с максимальной атомной плотностью. Данный подход удобен при изучении адсорбции (или сегрегации) на поверхности монокристаллов; он, например, позволяет выделить хемосорбированные атомарные формы кислорода, локализованные над поверхностью кристалла и состояния кислорода в приповерхностных междоузельных пустотах или поверхностных фазах, образованных в результате адсорбции (сегрегации) легких элементов [128].

На рис.4.9а,б показаны экспериментальные РФД-картины фотоэмиссии Nb3d- и O1sэлектронов поверхности NbO_x/Nb(110), приготовленной отжигом кристалла Nb(110) до ~2200 К в условиях СВВ. Результаты РФД-анализа чистой поверхности Nb(110) обсуждались в главе 3. Дифракционная 2*π*-картина рассеяния фотоэлектронов Nb3*d* интерфейса NbO_x/Nb(110) в целом повторяет таковую для чистой грани Nb(110), демонстрируя симметрию второго порядка и соответствие основных дифракционных максимумов выходам плотноупакованных направлений И плоскостей объемноцентрированной (оик) упаковки металлического ниобия. Поскольку толшина поверхностного NbO_x-слоя не превышает 5 Å (при глубине РФД -анализа порядка 30-50 Å), вклад в суммарную РФД-проекцию от поверхностного оксида незначителен и, в основном, проявляется при касательных углах фотоэмиссии.



SSC-расчет РФД Nb3d (1050 эВ)

SSC-расчет РФД O1s (1050 эВ)



Рис.4.9. РФД-эксперимент на поверхности NbO/Nb(110). Экспериментальные дифракционные картины Nb3d (a) и O1s (б) фотоэмиссии, вверху показаны 2π проекции, внизу – трехмерные изображения РФД-картин. SSC-SW-расчеты поверхности O/Nb(110): дифракционные картины Nb3d- фотоэмиссии (в) и суммарной O1s-фотоэмиссии (г)

Угловая анизотропия РФД Nb3d достаточно высока ((I_{max} - I_{min})/ I_{max} ~40%), РФДкартина четкая и позволяет выделить тонкую структуру рассеяния фотоэлектронов на основных направлениях и плоскостях *оцк*-металла. Это свидетельствует о совершенстве структуры подложки – монокристаллического ниобия. Рассчитанная в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов (*SSC-SW*) РФД картина Nb3*d*-фотоэмиссии представлена на рис.4.9*в*. Можно видеть, что имеется хорошее согласие между экспериментальной и модельной картинами дифракции Nb3*d*-электронов на поверхности NbO_x/Nb(110).

Сложнее обстоит дело с дифракционной 2π -картиной O1*s*-фотоэмиссии кислорода (рис.4.9*б*). При высокой угловой анизотропии (~60%) РФД O1*s*-кислорода характеризуется размытыми максимумами, два из которых лежат в плоскости, близкой к Nb($\overline{110}$) (рис.4.9а,*б*); еще один, более слабый максимум, в плоскости Nb(001). Эксперимент по фотоэлектронной дифракции проводился нами несколько раз, при этом в дифракционной 2π -проекции O1*s*-фотоэмиссии изменялось соотношение между максимумами, в частности, снижалась интенсивность максимума в плоскости (001) *оцк*-ниобия. По-видимому, причина кроется в деталях эксперимента (температура и времени отжига, скорость охлаждения образца и т.д.), определяющих степень упорядочения атомов Nb и O на поверхности.

Наличие дифракционных максимумов В РФД-картине О1*s*-фотоэмиссии свидетельствует о локализации атомов кислорода под слоем атомов ниобия. Вариант рассеяния фотоэлектронов по типу кислород-кислород, например, в хемосорбированной молекуле О₂ нами не рассматривается, поскольку при комнатной температуре эти на поверхности NbO_x/Nb(110) в РФЭ-спектрах не наблюдаются. состояния В предположении модели строгого упорядочения NbO_x-структуры по подрешеткам металла и кислорода (25% вакансий в обеих подрешетках) мы имели бы четкую дифракционную картину O1s-фотоэмиссии с симметрией третьего порядка. Если атомы ниобия в поверхностном гексагональном монослое, характерном для (111)NbO, разупорядоченны, то и в этом случае атомы кислорода в составе NbO_x-кластеров, расположенных на упорядоченной грани Nb(110), должны формировать усредненную РФД O1s-картину третьей симметрии. Поскольку в реальной РФД О1s-картине этого не наблюдается, следует принять более сложный вариант - фрагментарное упорядочение NbO_x -структур, например, в области рядов из Nb-атомов, где толщина оксидного слоя составляет два межатомных расстояния, и где можно говорить о формировании собственно кластеров монооксида ниобия. Допустить возможность формирования РФД-картины O1s-фотоэмиссии с симметрией второго порядка можно в случае релаксационного смещения атомов ниобия в

Nb-рядах и самих NbO_x-структур относительно Nb-монослоя с гексагональной упаковкой. Подобное смещение атомов Nb и O можно объяснить несоразмерностью решеток Nb-подложки, поверхностного слоя ниобия и кластеров NbO_x.

Рассмотрим дифракцию O1*s*-фотоэмиссии более подробно. Два состояния кислорода O_I и O_{II} в O1*s*-спектре отвечают двум неэквивалентным позициям O-атомов на поверхности Nb(110). Был записан массив O1*s*-спектров при изменении азимутального угла ϕ : 0-360° с шагом 5° для фиксированного полярного угла θ =25° относительно поверхности образца и выделена составляющая в спектре от состояний кислорода O_{II} (531.85 эВ). В результате получена азимутальная зависимость распределения интенсивности O_{II}1*s*-фотоэмиссии от атомов кислорода, предположительно, входящих в состав NbO_x-кластеров (верхний график на рис.4.10).



Рис.4.10 РФД-азимутальные зависимости O1*s*-фотоэмиссии от O_{II}-состояний кислорода (полярный угол 25°) и Nb3*d*-фотоэлектронов от подложки Nb(110) (для двух полярных углов)

Видно, что на РФД-кривой $O_{II}1s$ присутствуют два дифракционных максимума, они определяют направления рассеяния O1s-электронов на ближайших к кислороду O_{II} атомах ниобия. Поскольку азимутальная зависимость была получена только для одного полярного угла (θ =25°), можно говорить лишь о плоскости, в которой расположен "вектор" рассеяния $O_{II}1s$ -электронов. Данная плоскость определяется из сопоставления азимутальной зависимости РФД $O_{II}1s$ с аналогичными функциями для Nb3*d*-фотоэмиссии от монокристаллической подложки Nb(110). На нижних графиках рис.4.10 показаны азимутальные Nb3*d*-зависимости для двух полярных углов 45° и 60° с четкими дифракционными максимумами вдоль направлений [100], [010], [111] и [111] кристалла ниобия. Получается, что максимумы рассеяния $O_{II}1s$ -электронов ориентированы в плоскости типа Nb($\overline{1}12$), в которой лежат направления типа [111]_{Nb} решетки кристалла *оцк*-Nb. Это направление близко к направлению NbO[$\overline{1}10$] гексагонального слоя Nb(111) гипотетического оксида на поверхности металла, при условии Nb(110)||NbO(111). Согласно CTM-данным [38,42] ряды из Nb*-атомов ориентированы как раз вдоль направлений этого типа. Мы полагаем, что атомы O_{II} локализованы в структуре NbO_x-рядов между двумя соседними Nb*-атомами и дают дифракционные максимумы O1*s*-фотоэмиссии за счет рассеяния на атомах Nb* в цепочках вдоль рядов.

Строго говоря, на азимутальной зависимости РФД $O_{II}1s$ должно быть четыре дифракционных максимума за счет двух вариантов ориентации Nb-рядов на поверхности Nb(110). В нашем случае доминирует один тип направленности NbO_x-структур, возможная причина – небольшое отклонение поверхности образца от плоскости Nb(110) и, как следствие, ступенчатая структура поверхности. По данным авторов [39] направленность и протяженность Nb*-рядов зависят от размеров и границ ровных участков поверхности Nb(110).

Что можно сказать о локализации на поверхности атомов кислорода O_I ? Выше мы показали, что число атомов кислорода O_{II} совпадает с количеством ниобия в состоянии Nb^{*}, а соотношение между двумя формами кислорода $O_I/O_{II}\approx 2$. Данным условиям удовлетворяет модель, представленная на рис.4.11. Здесь атомы кислорода O_I располагаются над гексагональным Nb-слоем в позициях, свойственных О в решетке NbO. Следующий (поверхностный) слой ниобия представлен рядами (цепочками) из атомов Nb^{*}, которые вытянуты вдоль двух направлений типа <110> гипотетической NbO-решетки.



Рис.4.11. Модель NbO_x-слоя на поверхности Nb(110): a – гексагональный монослой атомов Nb от NbO (кружки *I*) на поверхности Nb(110) (кружки *2*); δ - вид сверху на двухслойный фрагмент: смещенные NbO(111)-ряды на гексагональном монослое Nb; e – вид сбоку на интерфейс NbO_x/Nb_{гек} (сечение A). Атомы кислорода O_{II} показаны маленькими черными кружками (*I*), атомы кислорода O_I – маленькими белыми кружками (*2*); атомы ниобия в Nb*-рядах – серыми кружками (*3*), атомы ниобия в гексагональном монослое - серыми кружками (*4*)

Атомы кислорода O₁ сконцентрированы только около Nb*-рядов и отсутствуют на участках чистой Nb-поверхности, атомы О_{II} располагаются в структуре линейных Nbцепочек. В этом случае мы получаем равное соотношение атомов O_{II} и Nb^{*}, и величину O_I/O_{II} близкую к двум. Наилучшее согласие между экспериментальной и теоретической суммарной 2*π*-дифракционными картинами O1s-фотоэмиссии (рис.4.9г, е) достигается за счет небольшого искажения структуры Nb-рядов. Во-первых, Nb*-цепочки смещаются каждая вдоль своего направления типа (110)_{NbO} так, чтобы каждый второй атом Nb* располагался между двумя атомами O_I в плоскости NbO ($\overline{2}11$) (рис.4.11 δ), оставшиеся Nb^{*} соседствуют в этой плоскости только с одним атомом O_I. Во-вторых, половина атомов Nb^{*} в рядах "приподнята" относительно гексагонального Nb-монослоя на лишние ~ 0.6±0.2 Å, в итоге Nb-ряды приобретают "пилообразный" вид как показано на рис.4.116. Поскольку имеется два возможных направления ориентации Nb-цепочек, суммарная РФД O1s-картина представляет собой суперпозицию двух вариантов. В экспериментальной РФД O1s-картине интенсивность двух дифракционных максимумов в плоскости $(1\overline{1}0)$ не одинакова. Это свидетельствует о предпочтительной ориентации Nb-рядов вдоль одного из возможных направлений <111>_{Nb}, что согласуется с данными по дифракции для О_П-состояний.

4.3. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракция поверхности NbO_x/Nb(110) в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов

В предыдущем разделе представлен итоговый результат РФД-моделирования поверхности NbO_x/Nb(110) в рамках приближения однократного рассеяния сферических волн фотоэлектронов (*SSC-SW*). Ниже более подробно обсуждаются разнообразные структурные модели поверхности NbO_x/Nb(110) и рассчитанные в *SSC-SW*-приближении РФД-картины.

Моделирование эксперимента по дифракционному рассеянию Nb3*d*- и O1*s*фотоэлектронов на поверхностной гетероструктуре NbO_x/Nb(110) проведено на четырехслойном кластере, структура которого формировалась следующим образом. Сначала был построен кластер *оцк*-решетки ниобия из 592-х атомов, ориентированный в плоскости Nb(110). Для описания линейчатых NbO_x-структур, наблюдаемых в СТМэксперименте (главы 1 и 5), из первого монослоя ниобия были удалены ряды Nb-атомов, ориентированные вдоль направлении [1 11], кроме каждого третьего ряда (рис.4.12). Расстояние между оставшимися Nb-рядами составляет 8.55 Å, что несколько отличается от экспериментального значения – 8.94 Å. Отклонение принятой модели от реальной поверхностной структуры NbO_x/Nb(110) заключается в следующем: *i*) в модельном

кластере Nb*-ряды первого монослоя непрерывны, в действительности длина цепочек атомов ниобия ограничивается 9-10 атомами; *ii*) направление Nb*-рядов в модели совпадает с направлением $[1 \overline{1}1]$ поверхности Nb(110), в то время как в эксперименте (СТМ и ДМЭ) цепочки из атомов ниобия отклонены примерно на 5°, что соответствует направлению $[1 \overline{1} 0]$ поверхности NbO(111); наконец, *iii*) в модели второй Nb-слой рассматривается как фрагмент оцк-решетки металла, а экспериментаторы, напротив, склонны рассматривать этот слой как гексагональный от решетки NbO. Несмотря на отличия между моделью и экспериментом, первая достаточно корректно описывает структуру NbO_x/Nb(110) и отражает геометрию ближайшего окружения атомов ниобия в NbO-рядах. В структуру Nb*-рядов и на участках поверхности Nb(110) между Nb*-рядами помещались атомы кислорода. Рассмотрены варианты заполнения кислородом тетраэдрических И октаэдрических междоузельных позиций, а так же их совместное заполнение.



Рис. 4.12 Кластер атомов ниобия, моделирующий поверхностную структуру NbO/Nb(110), для *SSC-SW*- расчетов РФД – картин. Первым поверхностным слоем являются цепочки атомов ниобия, ориентированные в направлении <111>

На рис.4.13 представлены 2π -изображения, рассчитанные для Nb3d-фотоэлектронов в приближении однократного рассеяния сферических волн на четырехслойном кластере с цепочками атомов ниобия на поверхности и на том же кластере, но с атомами кислорода, внедренными в тетраэдрические междоузлия под цепочками атомов ниобия. Видно, что положения и форма основных пиков не изменяется, данные изображения имеют незначительные отличия в тонкой структуре. В рассматриваемых системах O/Nb(110) наибольший интерес представляет дифракция фотоэлектронов с O1s оболочки на атомах кислорода и атомах ниобия в первом поверхностном слое. При рассмотрении дифракции O1s-фотоэлектронов ожидаются более существенные отличия. Далее будем приводить только расчетные 2π -дифракционные картины O1s-фотоэлектронов.



Рис. 4.13 Изображение дифракции Nb3*d* - фотоэлектронов: *a* – рассчитанные для чистой поверхности с цепочками вдоль направления <111>; *б* – рассчитанные для поверхности с цепочками вдоль направления <111> и с атомами кислорода, внедренными в тетраэдрические междоузлия

При заполнении тетраэдрических междоузлий между первым слоем, а именно – цепочками атомов ниобия, и вторым слоем кластера мы проанализировали три возможных варианта заполнения тетраэдрических междоузлий. В *таблице 4.1* представлены рассчитанные РФД-картины и модельные структуры поверхностных кластеров. Атомы кислорода локализовались: 1) в тетраэдрических междоузлиях с ориентацией I-типа в окрестности поверхностных цепочек атомов ниобия типа <111> (вариант (1)); 2) в тетраэдрических междоузлиях с ориентацией I-типа между первым и вторым слоями по всей плоскости кластера (вариант (2); 3) в тетраэдрических междоузлиях двух возможных ориентаций I- и II-типа между первым и вторым слоями по всей плоскости кластера (вариант (3)).

Таблица 4.1. Моделирование экспериментальных РФД картин O1*s*--электронов в *SSC-SW*-приближении на кластере Nb(110) с различными вариантами заполнения атомами кислорода тетраэдрических междоузлий



*- I, II – два типа ориентаций тетраэдрических междоузлий



Рис 4.14. Стереографическая проекция оцкрешетки

Анализ рассчитанных дифракционных картин и сопоставление со стереографической проекцией оик-решетки Nb (рис.4.14) показывает наличие основных дифракционных максимумов в направлениях типа <012> оик-Nb, соответствующих ближнему окружению тетраэдрических междоузлий. Эти дифракционные максимумы лежат в тех же плоскостях типа (112), что и Nb*-цепочки – вдоль направления <111> поверхностных атомов ниобия анализируемой системы NbO_x/Nb(110), и в тех же плоскостях, что и экспериментально наблюдаемые дифракционные отражения для атомов кислорода О_{ІІ}. Следовательно, модель кислорода тетраэдрических расположения атомов В междоузлиях ниобиевых поверхностных рядов может быть использована в качестве базовой, но требует дальнейшей корректировки.

В таблицах 4.2, 4.3 приведены результаты расчетов РФД-картин и соответствующие модельные кластеры с различными вариантами локализации атомов кислорода в октаэдрических междоузлиях оик-решетки ниобия. С точки зрения ориентации октаэдрических междоузлий относительно плоскости (110) оцк-решетки и, соответственно, геометрии ближнего порядка для внедренных атомов кислорода можно выделить два типа этих междоузлий: наклонные (I) и вертикальные (II). Геометрия ближайшего окружения для октаэдрической локализации атомов кислорода характеризуется набором двух направлений типа <110> и <100>, принадлежащим плоскостям типа (100) и (110). Для наклонных октаэдрических междоузлий (І-тип), расположенных как на гранях, так и на ребрах кубической оцк-решетки, это приводит к формированию на расчетных РФД-картинах дифракционных максимумов в этих направлениях (варианты 1-6). Здесь отметим, что в случае если первый монослой является гексагональным (из NbO-оксида), то эти дифракционные картины могут приобретать третью симметрию. Значения углов между

плоскостями, где лежат эти дифракционные максимумы, например, в направлениях $[011]_{ouk}$, $[01\overline{1}]_{ouk}$ и $[100]_{ouk}$, изменяются от $110^\circ \rightarrow 125^\circ \rightarrow 125^\circ$ до $120^\circ \rightarrow 120^\circ \rightarrow 120^\circ$ для направлений $[11\overline{1}]_{NbO}$, $[1\overline{1}1]_{NbO}$, $[\overline{1}11]_{NbO}$. В случае локализации атомов кислорода в вертикально ориентированных октаэдрических междоузлиях основные дифракционные пики на расчетных РФД-картинах соответствуют направлению нулевого максимума и направлениям второй координационной сферы ближнего окружения кислорода. Эти последние наблюдаются в направлениях типа <012>, принадлежащих плоскостям (112) (варианты 7-10). Варианты с заполнением двух различных типов октаэдрических междоузлий представлены в таблице 4.3. Расчетные дифракционные картины для этих модельных поверхностных кластеров фактически представляют собой суперпозицию дифракционных эффектов ОТ каждого типа локализации атомов кислорода в октаэдрических междоузлиях. Для этого случая уместно подчеркнуть, что часть основных дифракционных эффектов для этих видов междоузлий, когда заполняются все структурные позиции между первым и вторым солями атомов ниобия, лежат в наклонных плоскостях типа (100) и (010); следы этих плоскостей указаны, например, на расчетной дифракционной картине варианта *1* в *Таблице* 4.3.

Анализ показывает, что варианты октаэдрической локализации атомов кислорода (и в наклонно-, и вертикально ориентированных междоузлиях) не могут быть положены в основу структурной модели поверхности NbO_x/Nb(110). Для локализации кислорода в наклонно-ориентированных октаэдрических междоузлиях, как показывают наши расчеты,

Таблица	4.2.	Моделирование	экспе	ри	ментальных	РФД	карти	ин O1 <i>s</i> эле	ктронов	В	SSC-SW-
приближе	ении	на кластере Nb(1	10)	с	различными	вариан	тами	заполнения	атомами	КИ	слорода
октаэдрических междоузлий											

	РФД-расчет	Тип	Распределение междоузлий в
		междоузлия	модельном поверхностном кластере
		для локализации	
		атомов	
		кислорода	
(1)	101 011 [Ī12] 100 010 101 011 100 010		[111]
			гранях (100), (010) между первым и

		вторым слоями
(2)	[001] [112] 101 011 312 132 100 310 130 010 312 132 101 011 101 011	Атомы кислорода заполняют октаэдрические междоузлия І-типа на гранях (100), (010) между вторым и третьим слоямии
(3)	100 010 [Ī12] 011 [Ī10] 100 010 [Ī10]	[11] [11]
(4)	[001] [112] 101 011 132 100 310 130 010 312 101 011	Атомы кислорода заполняют октаэдрические междоузлия І-типа (100), (010) в окрестности цепочек Nb по [111] между вторым и третьим слоями
(5)	101 101 101 101 101 101 101 101	[111] І І І І І І І І І І І І І І І І І І І
(6)	100 011 100 011 [Ī12] [Ī12] [Ī10]	[111]



должны наблюдаться максимумы в направлениях типа <011> (см., например, *таблицу 4.2*, варианты 1,6). В свою очередь, для локализации кислорода в вертикально-ориентированных междоузлиях на расчетных РФД-картинах присутствует сильный нулевой максимум в направлении, перпендикулярном модельной поверхности Nb(110). Ни тот, ни другой дифракционные эффекты на экспериментальных дифракционных картинах не наблюдаются.
Таблица 4.3. Моделирование экспериментальных РФД картин O1*s*--электронов в *ssc-sw*-приближении на кластере Nb(110) с одновременным заполнением атомами кислорода октаэдрических междоузлий обоих типов I и II



Таким образом, выполненное моделирование РФД-картин O1s-фотоэлектронов демонстрирует, что локализация атомов кислорода только в структурных междоузельных позициях оцк-решетки Nb не воспроизводит основные особенности наблюдаемой экспериментально РФД – картины. В качестве основы для будущей модели, как мы уже можно взять тетраэдрическую локализацию атомов кислорода отмечали выше, непосредственно в цепочках ниобия; в этом случае дифракционные эффекты согласуется с некоторыми из наблюдаемых экспериментально. Это относится к локализации атомов кислорода в состоянии О_{II}. Далее следует рассматривать дополнительные позиции для расположения атомов кислорода O_I на поверхности NbO_x/Nb(110). Мы предполагали, что эти позиции должны также располагаться вблизи формирующихся цепочек атомов ниобия. Последовательно методом проб и ошибок нами была подобрана модель расположения атомов типа O₁ непосредственно вблизи Nb-рядов в плоскостях типа (110)_{оик}, которая воспроизводит, в основном, экспериментальные дифракционные максимумы, лежащие в плоскостях типа (001) и (110) оцк-решетки ниобия. Детали этой модели представлены на рис. 4.11.

4.3. Квантовохимические расчеты NbO_x-структур на поверхности Nb(100)

Выше рассмотрен ряд моделей NbO_x-структур на Nb(110) и сделан выбор в пользу одной из них, в наибольшей степени удовлетворяющей РФЭС- и РФД-экспериментам. В этой связи интересно рассмотреть возможности современных первопринципных методов для анализа подобных структур, в нашем случае, регулярных NbO_x-структур на поверхности ниобия. Поставленная задача не выглядит тривиальной, поскольку включает в себя расчет систем с большим периодом трансляции и поиск оптимальных позиций атомов в поверхностных наноструктурах. На данном этапе для расчетов наиболее удобно выбрать систему $NbO_{x}/Nb(100)$. нежели исследованную нами $NbO_x/Nb(110)$. Оксидные субмонослойные структуры на Nb(100) подробно изучены в работах [32,65] и предложенные в этих работах модели взяты нами при расчетах за основу.

Квантовохимические расчеты поверхностных NbO-структур на грани Nb(100) выполнены с использованием базиса псевдоатомных орбиталей по программе *Siesta*. Генерация псевдоатомных орбиталей из псевдопотенциалов проведена в нормосохраняющем базисе с энергией отсечки *cutoff* 300 эВ. Поверхность ниобия (100) моделировалась с семислойным слэбом (7 слоев атомов +10 Å вакуумного слоя). На одной поверхности слэба координаты атомов были заморожены с параметрами кристаллической решетки, соответствующих металлическому ниобию. Другие слои ниобия и атомы кислорода на поверхности оптимизировались исходя из принципа минимума полной энергии. Данная методика позволяет точнее воспроизвести релаксацию приповерхностных слоев ниобия и их взаимодействие с атомами кислорода.

На рисунках $4.15a, \delta$ показаны энергетически устойчивые $O(1 \times 1)$ -структуры на поверхности Nb(100) с заполненными центрами хемосорбции на поверхности и под первым поверхностным слоем. Отличие в вариантах (*a*) и (*б*) заключается в заполнении двух типов приповерхностных октаэдрических междоузлий, когда кислород расположен на "ребре" или "грани" ячейки *оцк*-ниобия. В результате атомы кислорода, локализованные на поверхности, стремятся занять наиболее энергетически выгодные позиции: кислород располагается в плоскости первого слоя ниобия в варианте (*a*) и выше первого Nb-слоя в варианте (*б*). Расчеты показали, что, в целом, более энергетически выгоден второй вариант: разность между первым и вторым вариантами составляет 0.48 эВ/молекулу кислорода.

На рисунке 4.15*в* представлена модель формирования квазипериодические линейных структур NbO на грани Nb(100), подобная модели, предложенной в работе [32]. В отличие от реально наблюдаемых в СТМ-эксперименте поверхностных структур (3×1)-О и (4×1)-О в расчетах рассматривались бесконечные "грядки" из двух рядов атомов ниобия в

направлении [100]. Для этого из первого Nb-слоя варианта (*a*) (предложенного в работе [32]) удалялся каждый третий ряд Nb-атомов.



Рис.4.15. Результаты квантовохимических расчетов поверхностных структур NbO на Nb(100). На рисунках (а) и (б) показаны энергетически устойчивые O(1×1)-структуры на поверхности Nb(100) с заполненными центами хемосорбции на поверхности и под первым слоем. поверхностным Ha рисунке *(в)* представлена модель формирования квазиупорядоченных линейных структур NbO на поверхности Nb(100), подобная модели. предложенной в работе [32]

Компьютерный поиск оптимальной конфигурации показал, что атомы кислорода в первом поверхностном слое изменяют свои позиции: атомы кислорода, локализованные между "Nb*-грядками" поднимаются над поверхностью ниобия, в то время как О-атомы в "Nb-грядках" опускаются ниже Nb1-плоскости. Как видим, теоретические расчеты показывают результаты, которые коррелируют с экспериментом. Например, из РФД-анализа O1*s*-фотоэмиссии на поверхности NbO_x/Nb(110) также следует, что O₁-состояния атомов кислорода, которые условно называются "хемосорбированными", расположены немного выше O_{II}-форм кислорода в составе NbO_x-структур.

Для каждого из рассчитанных вариантов поверхности NbO_x/Nb(100) получены дифференциальная и полная карты зарядовой плотности валентных электронов (рис.4.16) для двух сечений плоскости NbO_x/Nb(100). Видно, что электронная структура поверхностных слоев ниобия по сравнению с таковыми в "объеме" претерпевает значительные изменения: здесь ярко выражена структурная ориентация валентных 4*d*орбиталей ниобия, связанная как с эффектом поверхности, так и взаимодействия ниобия с кислородом.



4.4. Основные выводы.

В настоящей главе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и фотоэлектронной дифракции исследована поверхность Nb(110) после высокотемпературного отжига в вакууме до ~2200 К. За счет сегрегации на поверхности растворенных в объеме Nb примесей кислорода на поверхности формируются квазипериодические структуры NbO_x. Проведенные исследования позволили сделать следующие выводы:

 Анализ фотоэлектронных спектров Nb3d-состояний поверхности NbO_x/Nb(110) показал, что химический сдвиг РФЭС-полосы поверхностной "NbO_x-фазы" относительно Nbметалла составляет 1.56 эВ. Это значительно меньше измеренного нами химического сдвига для объемного монооксида NbO_{≈1.0} (2.25 эВ) и может рассматриваться как довод против формирования полноценной фазы NbO на Nb(110). При этом, однако, поверхностные структуры обладают рядом характеристик, свойственных гипотетическому гексагональному слою NbO-оксида: ориентация поверхностных кластеров соответствует NbO(111), а ряды из Nb-атомов отклонены примерно на 5° от направления Nb<111>, что совпадает с направлением NbO<110>.

- В фотоэлектронных спектрах O1s поверхности NbO_x/Nb(110) выделено два химически неэквивалентных состояния кислорода при 530.5 и 531.85 эВ. Показано, что полоса при 531.85 эВ отвечает химической форме O в составе NbO_x-структур на Nb(110), а максимум 530.5 эВ связан с хемосорбированными состояниями кислорода на поверхности. Соотношение между концентрациями двух форм кислорода составляет 2:1 в пользу сорбированных атомарных состояний O. Выделяя из спектров O1s-кислорода и Nb3d-ниобия полосы, относящиеся к поверхностному оксиду, удалось определить состав данной фазы, он близок к стехиометрии монооксида NbO_{x1.0}. Делается вывод, что состав наноструктур на поверхности Nb(110) близок к оксиду NbO, но химический сдвиг и, соответственно, химическое состояние атомов ниобия в данном оксиде отличается от таковых в объемной фазе монооксида ниобия. Данный факт связывается с поверхностной природой NbO_x-структур и их низкоразмерной формой. Оценка толщины NbO_x-слоя в рамках островковой модели дала величину ~Å, т.е. менее двух монослоев ниобия в составе оксида со средней степенью покрытия 50%.
- В спектре валентной полосы поверхности NbO_x/Nb(110) выделена составляющая от поверхностных кислород-индуцированных структур. Сопоставление полученной ВП со спектрами валентных полос трех оксидов ниобия указывает на NbO-форму оксидных структур, локализованных на поверхности Nb(110).
- Эксперименты по фотоэлектронной дифракции Nb3d- и O1s-фотоэлектронов на поверхности NbO_x/Nb(110) позволили предложить модель локализации на поверхности двух выделенных состояний кислорода. Одно состояние соответствует NbO_x-форме кислорода и локализовано в Nb*-рядах между атомами металла ниже позиций Nb* в искаженных тетраэдрических междоузлиях Nb-решетки. Данное состояние формирует дифракционную РФД-картину с симметрией второго порядка с максимумами в плоскости, параллельной направлению Nb-цепочек (<111>Nb||<110>Nb0). Второе состояние отвечает за хемосорбированные атомарные позиции кислорода, эти атомы расположены на поверхности кристалла около Nb*-рядов над атомами ниобия первого гексагонального слоя *гцк*-упаковки NbO. Мы предполагаем, что данные состояния кислорода дают основной вклад в дифракцию O1s за счет рассеяния на атомах ниобия в рядах. Лучшее согласие эксперимента с РФД-расчетами дает модель, где Nb-ряды смещены вдоль направлений (110) и имеет место расслоение атомов ниобия в цепочечной NbO_x-структуре по высоте относительно поверхности кристалла.

5. СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ КВАЗИПЕРИО-ДИЧЕСКИХ NbO_x-СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Nb(110) И РЯДА ТЕСТОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

В настоящей главе методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследована атомная топология поверхностных NbO_x-структур на грани Nb(110). В разделе 5.1 представлены результаты тестовых СТМ-экспериментов ряда поверхностей дихалькогенидов 1T-TiS₂, TiSe₂ и TeTe₂, демонстрируются возможности СТМ-микроскопии при анализе наноструктур на поверхности. В следующем разделе 5.2 обсуждаются результаты исследования методом СТМ квазипериодических NbO_x-структур на поверхности металлической грани Nb(110). Объединенная атомная модель поверхности NbO_x/Nb(110) предложена в разделе 5.3. на основе РФЭС, РФД и СТМ-данных.

5.1. СТМ-микроскопия тестовых поверхностей дихалькогенидов TiS₂, TiSe₂ и TiTe₂

В предыдущей главе на основе РФЭС- и РФД-данных, а также квантовохимических расчетов предложена микроскопическая модель поверхности NbO_x/Nb(110), включающая периодические линейчатые структуры из атомов ниобия, вытянутых в направлении, близком к Nb<111>, в окружении атомов кислорода двух типов. Примерно одна треть атомов кислорода расположена в структуре цепочек, остальные две трети - около Nb-рядов. Изначально при создании модели мы ориентировались на имеющиеся в литературе СТМизображения подобных квазипериодических NbO_x-структур [38,42]. Однако условия синтеза подобных структур в наших экспериментах несколько отличаются опытов других корректности предлагаемой исследователей И для модели логично провести самостоятельные СТМ-эксперименты, причем сделать это *in situ* в высоковакуумной системе электронного спектрометра ESCALAB MK II, где выполнялись РФЭС- и РФДисследования поверхности NbO_x/Nb(110). В рамках данной диссертационной работы был проведен ряд конструкторских и инженерных мероприятий по разработке конфигурации, установке и запуску приставки сканирующего туннельного микроскопа VT STM Omicron на электронном спектрометре (глава 2) и выполнены СТМ-эксперименты на ряде тестовых поверхностей и собственно поверхности NbO_x/Nb(110).

Опыт показывает, что при работе на СТМ-микроскопе особое внимание следует уделять качеству W-иглы и условиям СТМ-сканирования, при которых однозначно и воспроизводимо получаются изображения с атомарным разрешением. Для аттестации имеющегося СТМ-микроскопа была проведена серия тестовых экспериментов на материалах с атомарно гладкими монокристаллическими поверхностями. В главе 2 приводится СТМ-картина для поверхности высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) и показана возможность получения на микроскопе VT STM Omicron

атомного разрешения. Графит, однако, представлен только одним сортом атомов с идеальной гладкой поверхностью. В работе [155] сообщалось о различных нуль-, одно- и двумерных структурах на поверхности HOPG, однако, в наших экспериментах слои графита были, в основном, идеально ровные и бездефектные. В случае поверхности NbO_x/Nb(110) на поверхности присутствуют как ниобий, так и кислород, и ожидаются более сложные топологические картины. Поэтому в качестве дополнительного тестового материала для прибора *VT STM* мы искали монокристаллы соединений с возможными структурными аномалиями на поверхности в виде дефектов, периодических структур и т.д.

В качестве объектов для тестирования были выбраны монокристаллы дихалькогенидов титана 1T-TiX₂ (X:S,Se,Te), синтезированные и представленные для CTMэкспериментов д.ф.-м.н. А.Н.Титовым (ИФМ УрО РАН). Структура 1T-TiX₂ составлена упаковкой молекулярных слоев (X-Ti-X), внутри слоев атомы связаны за счет сильных ковалентно – ионных взаимодействий, между отдельными слоями существуют слабые (типа Ван-дер-Ваальса) связи. Исследования с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) обнаружили [156,157] необычные локальные возмущения атомной структуры поверхности 1T-TiS₂, которые было предложено относить либо за счет присутствия атомных дефектов [156], либо за счет образования локальных волн зарядовой плотности (ВЗП) [157]. Сходные СТМ - картины наблюдали для ряда 2D дихалькогенидов других *d* металлов: (Mo,W)(S,Se)₂, Ta(S,Se)₂ [158].

При изучении поверхности 1T-TiSe₂ мы попытались ответить на вопросы: (1) можно ли получить CTM-изображения с атомарным разрешением; если "да", то (2) существуют ли сходные с обнаруженными в работах [156-158] локальные возмущения атомной структуры поверхности дихалькогенидов 1T-TiX₂ и (3) какого рода атомные дефекты поверхностных слоев, на примере 1T-TiS₂, способны вызывать локальную деформацию решетки и формировать топологические картины, наблюдаемые в CTM-эксперименте.

Несколько слов о синтезе образцов для тестирования. Монокристаллы IT-TiX₂ (X:S,Se,Te) выращены методом газотранспортных реакций с использованием I_2 в качестве газа-носителя в вакуумированной кварцевой ампуле, методика синтеза и аттестации образцов подробно описана в работе [159]. Кристаллы имели форму пластин (Q_{M} ²) толщиной до 0.05÷0.2 мм. Перед СТМ - экспериментом кристалл помещался в вакуумную камеру микроскопа (вакуум на уровне 10⁻⁸ Па) и кололся вдоль ван-дер-ваальсовой щели. Запись осуществлялась с использованием W-иглы, при потенциале на игле U= -0.1 В и туннельном токе I = 1 нА.

На рисунке 5.1 представлено изображение поверхности монокристалла 1T-TiSe₂, впервые полученное CTM-методом в вакууме при температуре T=300 К. Отчетливо видно

образование в (1×1)-решетке внешнего слоя селена кластеров из Se-атомов в виде эквивалентно ориентированных треугольных структур (атомных кластеров 6×6×6). Атомы Se, образующие указанные структуры, принадлежат первому слою диселенида, однако приподняты над поверхностью на десятые доли ангстрема. В результате поверхность 1*T*-TiSe₂ не является идеально плоской, но может быть представлена как волнообразная с указанными атомными кластерами в качестве вершин. Как отмечалось, подобные локальные поверхностные структуры ранее наблюдались для 1*T*-TiS₂ [156,157], где они образовывали треугольники меньшего размера (5×5×5 атомов).



Рис. 5.1. СТМ-изображение поверхности 1*T*-TiSe₂ в режиме постоянного тока при V=0.1 В, I=1 нА: a – двумерное изображения участка поверхности 20×20 нм, δ - 3*d*-изображение участка поверхности 1*T*-TiSe₂ 10×10 нм

Детальный анализ СТМ-изображения поверхности 1*T*-TiSe₂ (рис.5.1) показывает, что "треугольные" Se-кластеры имеют собственную субструктуру, где атомы селена расположены на разной высоте относительно поверхности кристалла. Мы присвоили треугольникам на рис 5.1*a* номера от 1 до 8 и отметили каждый Se-атом внутри треугольников ($\mathbb{N} \mathbb{N} \mathbb{N} = 1 - 45$) как показано на рис.5.2*a*. В результате были получены средние значения позиций каждого из Se-атомов в треугольниках относительно позиций селена на поверхности рядом с ними, результаты представлены в виде гистограмм на рис.5.2*б,г*. Видно, что в среднем кластер приподнят над поверхностью на ~ $(\mathbb{A}3$ при этом высота некоторых атомов достигает $\mathbb{A}.5$ Структуры, которые визуально выглядят как треугольники, состоят из трех сопряженных гексагонов, в вершинах которых расположены атомы селена, максимально приподнятые над поверхностью. Отметим, что атомы в верхней части "треугольных" структур, в частности атомы 26 и 39 (рис.5.2*в*), несколько приподняты относительно других атомов. Это может свидетельствовать о том, что на этом участке локализован дефект под поверхностным слоем селена, который инициировал формирование всей "треугольной" структуры.

Для двух репрезентативные участков СТМ-изображения на рис.5.1 был проведен Фурье-анализ с целью определения параметров решетки и сверхструктуры, результат представлен на рис.5.3.



Рис. 5.2. Распределение Se-атомов в структуре "треугольника" по высоте: a – нумерация атомов; δ – изменение высоты атомов относительно среднего уровня при движении по спирали; s – трехмерное изображение одной из "треугольных" структур; c - трехмерное изображение устредненной по 8 участкам "треугольной" структуры

Первый участок (I) характеризуется отсутствием возмущений атомной структуры на поверхности, на участке II присутствует "треугольная" сверхструктура. Фурье-анализ показывает, что атомы Se на поверхности TiSe₂ (оба участка) имеют гексагональную упаковку с параметром решетки ~3.6 Å (рефлексы, соответствующие узлам кристаллической решетки хорошо видны на рис. 5.3e). Измеренное значение *a* хорошо согласуется с параметром решетки для объемного диселенида титана (3.54 Å). Фурье-анализ участка II с "треугольной" структурой позволил выявить дополнительную периодичность со сверхструктурным параметром 7.2 Å. На Фурье-образе (рис.5.3e) возникновение новой удвоенной периодичности проявляется в виде дополнительных рефлексов. Направления векторов сверхрешетки и их численные значения показаны на рис. 5.36.



Рис. 5.3. Участки поверхности 1*T*-TiSe₂ с различной атомной структурой: a – атомарно "гладкая" поверхность; δ – поверхность с возмущением атомной структуры; e,e – результат Фурье-преобразования соответствующих участков

Таким образом, CTM-анализ показал, что на поверхности 1T-TiSe₂ при комнатной температуре формируются упорядоченные структуры в виде треугольников 6×6×6 из атомов Se, выступающих на 0.3±0.20 Å над поверхностью кристалла. Построена модель локальной области атомных возмущений при комнатной температуре на поверхности 1T-

TiSe₂. Для понимания возможных причин возникновения указанных локальных структур на поверхности дихалькогенидов титана были проведены модельные расчеты (к.х.н. А.Н.Еняшин, ИХТТ УрО РАН). Моделирование выполнялось из предположения трех основных групп дефектов: (1) единичных точечных дефектов; (2) группы точечных дефектов; и (3) различных вариантов смены координационного окружения одного или нескольких атомов Тi. Расчеты показали, что хорошее согласие с экспериментальными СТМ-данными дают модели дефектов поверхности 1T-TiSe₂, в которых координация атомов титана заменена с октаэдрической на призматическую. То есть на поверхности кристалла 1T-TiSe₂ присутствуют участки со структурой другого политипа дихалькогенида титана – H2, где атомы селена располагаются друг под другом.

Аналогичные СТМ-изображения с некоторыми отличиями наблюдались нами на других дихалькогенидов титана: TiS₂ и TiTe₂. В частности, на монокристаллах поверхности дисульфида титана помимо обсуждаемых выше треугольных сверхструктур присутствуют точечные дефекты двух типов: вакансии на позициях атомов серы на поверхности и атомов титана под первым поверхностным слоем (рис.5.4). Вакансия на позиции атома серы не приводит к существенному изменению ее ближайшего атомного окружения, тогда как отсутствие атома титана сопровождается "усадкой" трех ближайших монослое. СТМ-изображение поверхности S-атомов В поверхностном 1T-TiTe₂ демонстрирует множественные ансамбли из локализованных сверхструктур, природу возникновения которых еще следует объяснить.



Рис.5.4. Атомные дефекты в структуре поверхности TiS_2 : *a* – CTM-изображение поверхности TiS_2 , наблюдаются дефекты, связанные с отсутствием атомов серы и титана; *б* – трехмерное изображение поверхности. CTM-сканирование проведено в режиме постоянного тока при *V*=-0.4 В, *I*=1 нА



Рис. 5.5. Атомные дефекты на поверхности ТіТе₂. СТМ-сканирование проведено в режиме постоянного тока при *V*=0.1 В, *I*=0.4 нА

В целом, подводя итоги СТМ-экспериментам на тестовых образцах дихалькогенидов титана 1T-TiX₂ (X:S,Se,Te) можно заключить, что: *i*) используемое СТМ-оборудование позволяет изучать топологию поверхности монокристаллических материалов с атомарным разрешением; *ii*) на поверхности дихалькогенидов титана выделены и описаны структурноупорядоченные фрагменты, результаты экспериментов сопоставлены с модельными первопринципными расчетами. Подтвердив экспериментальные возможности СТМмикроскопии, далее мы перешли к изучению более сложных структур, а именно, низкоразмерных оксидных структур на поверхности ниобия Nb(110).

5.2. СТМ-микроскопия поверхности NbO_x/Nb(110)

Выше мы рассмотрели примеры СТМ-экспериментов на монокристаллических поверхностях дихалькогенидах титана 1T-TiX₂ (X:S,Se,Te). В литературе имеются близкие результаты по дихалькогенидам других переходных металлов IV-VI-групп, в частности, ниобия [5.5]. Поскольку далее мы собираемся исследовать оксид ниобия, логично задаться вопросом – будут ли на СТМ-изображениях видны, помимо атомов ниобия, атомы кислорода. Хотя кислород является групповым и типовым аналогом серы, селена и теллура, он обладает особыми свойствами из-за наличия кайносимметричных 2p-электронов. По этой причине кислород обладает значительно большей электроотрицательностью, чем его аналоги. Как следствие, химическая связь в оксидах имеет более полярный характер, чем в халькогенидах, и возможность "изъять" у атома кислорода электрон при СТМ-процессе невысока. Поэтому, если при изучении дихалькогенидов 1T-TiX₂ атомные монослои S, Se и

Те хорошо описываются СТМ-методом, в случае поверхности NbO_x/Nb(110) можно ожидать, что атомы кислорода, напротив, будут плохо различимы.

Напомним, что в ходе подготовки поверхности NbO_x/Nb(110) образец ниобия многократно циклически обрабатывался ионным пучком аргона (4кэВ, 20 мкА) и отжигался в вакууме до температур порядка 1800÷2200 К. На рис.5.6 показано СТМ-изображение поверхности Nb(110) после электрохимической полировки и ионной Ar⁺-чистки поверхности в вакууме. Видно, что ионная чистка оказывает негативное влияние на микроструктуру поверхности металла. При том, что РФЭС свидетельствует о химической чистоте поверхности ниобия, на ней отсутствуют следы атомного порядка, свойственного грани Nb(110), виден рельеф размерностью 10-15 нм и следы механической полировки поверхности с периодичностью порядка 200 нм. Шероховатость, измеренная СТМ составляет примерно $10 \div 15$ Å, т.е. до шести плоскостей решетки Nb(110) (d₁₁₀=2.33 Å). Можно предположить, что при ионной Ar⁺-бомбардировке происходит неравномерное травление поверхности Nb(110) на дефектах, созданных на стадиях предварительной подготовки (механической и электрохимической полировке), естественного окисления поверхности кристалла при хранении на воздухе и собственно воздействия ионного Ar⁺пучка.



Рис. 5.6. СТМ-изображение поверхности монокристалла Nb(110) (*V*=0.1 В, *I*=2.6 нА)после бомбардировки ионами Ar⁺, площадь анализа 1 мкм. Топологический профиль поверхности вдоль направления, указанного на СТИ-изображении



После ионной Ar⁺-чистки Nb-кристалл был нагрет в вакууме до температуры ~2300 К электронным пучком, выдержан при данных условиях 2 минуты и достаточно быстро (10-15 мин.) охлажден до температуры, близкой к комнатной. Отметим, что нагрев образца пучком электронов проводился не с тыльной стороны, как обычно, а с лицевой. СТМизображение поверхности Nb(110) после такой обработки показано на рис.5.7. Видно, что за счет интенсивной диффузии атомов ниобия при высоких температурах формируется ровная поверхность в виде протяженных террас Nb(110), разделенных монослойными ступеньками с фасетированными границами. Поверхность кристалла можно назвать ровной, поскольку площадь показанного на рис. 5.7 участка составляет 2 мкм², а суммарный перепад высоты - всего 1.65 нм, наблюдаемые ступеньки соответствуют одному или двум монослоям грани Nb(110). Среднее значение высоты одной ступеньки составляет 2.3 Å, что близко к объемному значению межслоевого расстояния чистого *оцк*-ниобия в направлении [110] (d=2.33 Å). Мы считаем, что при столь высоких температурах отжига удается создать чистую поверхность Nb(110) без оксидных структур на ней (РФЭС-анализ показывает содержание кислорода на поверхности на уровне нескольких процентов). К сожалению, даже в условиях сверхглубокого вакуума 10⁻⁸ Па такая поверхность сохраняется недолго (несколько десятков часов) и постепенно покрывается оксидными, по-видимому, аморфными структурами.

Ранее в главе 3 обсуждались результаты РФД-анализа и первопринципных расчетов чистой поверхности Nb(110). В частности, сообщалось о существовании незначительного релаксационного сжатия поверхностных слоев Nb(110), которое не превышает 4%. В численном выражении это составляет примерно 0.1 А. Сделанные СТМ-оценки высоты моноатомных ступенек (рис.5.7в) также свидетельствуют против значительных релаксационных эффектов на поверхности Nb(110). Только в одном случае, а именно, на верхней моноатомной ступеньке регистрируется небольшое уменьшение межслоевого расстояния до значения 2.2 Å, т.е. на величину примерно 5%. Однако, сама ступенька выделена слабо (это маленький выступ на профильном разрезе А-А) и точность определения высоты ступеньки составляет ±0.05 Å. Таким образом, можно заключить, что СТМ-анализ подтверждает данные РФД и квантовохимических расчетов о незначительной амплитуде релаксационного эффекта (сжатия) поверхностных слоев плотноупакованной грани Nb(110).

На СТМ-изображении чистой поверхности Nb(110) обращают на себя внимание линейные дефекты, распространяющиеся строго вдоль направлений [111] (рис.5.7*a*). Можно предположить, что это зарождающиеся или, напротив, исчезающие ступеньки на поверхности кристалла. Сами ступеньки между террасами представляют собой линейные границы сочленения трех кристаллографических плоскостей (110) *оцк*-ниобия: две плоскости образуют угол ~ 110° фасетированных ступенек, третья располагается к ним под углом 90°. Таким образом, "ступенчатая" структура поверхности Nb(110), как и следовало ожидать, образуется за счет формирования плотноупакованных граней *оцк*-решетки Nb-металла.





Рис. 5.7. СТМ-изображение поверхности монокристалла Nb(110) (V=0.1 B, I=2.6 нA) после бомбардировки ионами Ar⁺ и термического отжига в вакууме 10^{-8} Па при T>2200 К

На следующем рисунке 5.8. представлены СТМ-изображения поверхности Nb(110) с регулярными NbO_x-структурами. Данные структуры формируются на поверхности Nb(110) при нагреве монокристалла ниобия в вакууме до $1800 \div 2200$ К (бомбардировка электронным пучком с тыльной стороны образца) и быстром охлаждении до комнатной температуры. При нагреве атомы кислорода, растворенные в объеме металла диффундируют к поверхности, где формируют оксидные структуры. Высшие оксиды Nb₂O₅ и NbO₂ распадаются при высоких температурах и частично десорбируют в вакуум. Низший оксид NbO, а точнее низкоразмерные структуры на его основе, остается на поверхности в виде квазипериодических поверхностных структур, эти структуры устойчивы вплоть до температуры 2273 К [32].

Как показано на рисунке 5.8*a*, рельеф поверхности представлен террасами, на которых формируются наноструктуры оксида ниобия. Высота ступеней между террасами не превышает один-два монослоя. На рисунке 5.8*6* представлен профиль по высоте вдоль направления А-А (рис.5.8*a*) и оценена высота ступенек для двух террас: ~2.5 Å и ~4.9 Å. Это кратно межслоевым расстояниям (1 и 2 монослоя) *гцк*-решетки NbO (2.43 Å), т.е. мы имеем дело не с монослойными ступеньками чистого металла, а ступеньками из структур NbO с ориентацией (111). Средний размер монослойных террас составляет 40-60 нм. Размер террас определяется как отклонением исходной поверхности от плоскости Nb(110), так и шероховатостью, возникающей на этапах ее подготовки. Ориентируясь на длину террасы и

б

высоту ступенек можно оценить отклонение от плоскости (110), которое составляет ~ 0.24° (по данным Лауэ-метода отклонение не превышает 1 °).



Рис. 5.8. Топология поверхности NbO_x/Nb(110) после высокотемпературного отжига монокристалла Nb(110) (V=0.25 B, I=3 нA) в *CBB*-условиях до 1800÷2200 К: a – изображение участка поверхности (80×80 нм); δ – профиль вдоль направления A-A

Регулярные NbO_x-структуры на Nb(110) визуализируются CTM-методом в виде линейных цепочек из атомов Nb, собранных, примерно, по 10 ± 1 атомов. Атомы кислорода, как и ожидалось, не визуализируются CTM-методом, однако по данным РФД (глава 4) они располагаются как внутри цепочек между и ниже атомов ниобия, а также рядом с Nbцепочками. На CTM-изображениях поверхностей переходных металлов после экспозиции кислорода, атомы металла обычно проявляются как яркие выступы, а атомы кислорода – как темные "низменности" из-за более низкой локальной плотности состояний около уровня Ферми над позициями кислорода и сильной электроотрицательности кислорода [42]. Следовательно, в CTM-изображениях поверхности NbO_x/Nb(110) яркие цепочки связываются с атомами ниобия, а темные ряды, разделяющие смежные короткие цепочки представлены кислородом. Такая интерпретация в дальнейшем подтверждается измерением высоты поверхностных структур (раздел 5.3).

На СТМ-изображениях (рис. 5.8 и 5.9) видно, что равновероятны две возможные ориентации NbO_x-структур на поверхности Nb(110): структуры упорядочиваются в направлениях <111>, а именно $[1\overline{1}1]$ и $[\overline{1}11]$ в плоскости Nb(110). В результате образуются большие области (домены), в которых линейные NbO-структуры развернуты друг

относительно друга, примерно на 60°. Домены сосуществуют как в рамках одной общей террасы, так и на соседних террасах, разделенных моноатомными ступеньками.

Сами ступеньки образуют фасетированные границы, стенки которых ориентированы вдоль направлений [111] и [111] плоскости Nb(110), а размер ребра отдельной фасетки определяется длиной NbO_x-цепочек. При этом возможны различные варианты. Например, на рис.5.8, показан участок поверхности, где вблизи моноатомных ступенек происходит конкуренция между NbO_x-структурами двух ориентаций, при этом доминирующая ориентация формируется на некотором расстоянии от края ступеньки. На рисунке 5.9, напротив, отчетливо видно, что NbO-структуры выходят к границам ступенек своими вершинами и какой-либо конкуренции между оксидными структурами разной ориентации не наблюдается. По-видимому, это связано с высотой ступенек, поскольку во втором случае перепад высот между террасами составляет 11.5 Å, т.е. почти пять монослоев.

На рис.5.9 хорошо виден результат "старения" поверхности NbO_x/Nb(110), когда после длительного хранения в условиях вакуума на поверхности формируются аморфные "облака" либо из высших оксидов, либо адсорбатов, например углеводородов.



Рис.5.9. СТМ-изображение поверхности $NbO_x/Nb(110)$ 40×40 нм (V=1 B, I=3 нА). Видны участки (домены) с двумя возможными ориентациями цепочек NbOструкур. Пунктиром обозначена граница между доменами. Цифрами Ι И II обозначены террасы, располагаю-щиеся на уровнях с разностью высот в 1.15 нм

Для анализа поверхностных квазипериодических структур NbO_x/Nb(110) мы использовали Фурье-анализ. На рис. 5.10 представлен результат СТМ-сканирования поверхности и Фурье-образ полученного изображения. Как и ожидалось, выполненный анализ показал, что на поверхности NbO_x/Nb(110) имеет место сверхструктурное

упорядочение. Атомы ниобия на поверхности группируются в линейные ряды по 10 ± 1 атомов. Определение положений рефлексов от сверхрешетки в обратном пространстве позволило установить расстояние между атомами в рядах, расстояние между рядами и определить параметры сверхструктурного упорядочения. Измеренные значения вдоль направлений *a*, *b* и *c* равны 12.7 Å, 34.7 Å и 3.3 Å, соответственно. Полученные параметры сверхструктуры несколько отличаются от результатов *Surgers et.al.* [38], которые сообщали о сопоставимых по величине длине цепочек и расстоянию межу ними – примерно, 30 Å.



Рис. 5.10. Сверхструктурное упорядочение на поверхности NbO_x/Nb(110) после высокотемпературного отжига в *CBB*: a – CTM-изображение 20×20 нм (V=0.08 B, I=1.5 нA); δ - CTM-изображение 10×10 нм - e– сверхструктурные рефлексы на Фурье-преобразовании

В наших СТМ-экспериментах также встречаются участки (например, один из доменов на рис.5.9), где NbO_x-структуры располагаются достаточно далеко друг от друга. Однако, в подавляющем случае длина Nb-цепочек составляет примерно ~30 Å, а расстояние между рядами ~ $12 \div 13$ Å. В этом плане наши результаты полностью совпадают с данными *Arfaoui et.al.* [42]. Возможно, причина разногласий кроется в условиях формирования NbO_x-структур на поверхности металла: в работе [38] данные структуры получали при температуре ~1300 K, в то время как в наших исследованиях и экспериментах [42] использовались более высокие температуры 1500-2200 K. Можно предположить, что при повышенных температурах возрастает поверхностная концентрация кислорода за счет диффузии из объема и, как следствие, степень покрытия поверхности NbO-структурами также возрастает.

5.3. Атомная топология поверхностных NbO-структур на Nb(110)

В главе 4 обсуждались результаты угловой зависимости РФЭС-спектров Nb3*d* и O1*s* поверхности NbO_x/Nb(110), из которых извлекалась информация о толщине оксидного слоя. Было показано, что в рамках островковой модели, когда линейные NbO_x-структуры покрывают только 50% поверхности металла, толщина оксидного слоя составляет ~5 Å, т.е. примерно два ниобия в структуре оксида. Ниже мы попробуем оценить высоту NbO_x-структур CTM-методом.

На рис. 5.11 представлено трехмерное СТМ-изображение участка поверхности NbO_x/Nb(110), которому в обычном двухмерном формате соответствует СТМ-картина на рис.5.10*б*. Ниже показан топологический профиль поверхности вдоль направления A-A, пересекающего ряд параллельных Nb-цепочек. Можно оценить высоту Nb-цепочек относительно поверхности металла и расстояние между линейными NbO_x-структурами вдоль направления <001> на поверхности Nb(110). Высота оксидных структур составляет $d\sim1.2$ Å, а расстояние между ними – $L\sim13$ Å. Подобные эксперименты проводились в работе [42], где высота Nb-цепочек d оценивалась в 0.8±0.2 Å при толщине оксидного слоя 1.4±0.3 монослоя и в работе [38], определяющей высоту d на уровне 0.8÷1.0 Å.



Рис.5.11. Трехмерное СТМизображение поверхности NbO_x/Nb(110), 6.5×6.5 нм (V=0.08 В, *I*=1.5 нА). Ниже приведен топологический профиль поверхности вдоль направления А-А

Как видим, СТМ дает значительно меньшее значение высоты Nb-цепочек, чем оценка РФЭС УР для толщины оксидного слоя. Объяснить данное отличие достаточно просто. Фотоэлектронная спектроскопия обладает большей глубиной анализа и "чувствует" химические состояния атомов ниобия под поверхностью, в частности, под Nb-цепочками. Поскольку атомы кислорода располагаются в структуре данных цепочек (между и ниже атомов ниобия), а также сбоку от них, то атомы металла первого поверхностного слоя Nb(110) также химически связаны с кислородом и закономерно рассматриваются РФЭС-

методом как составляющие оксида NbO. Сканирующая туннельная микроскопия, напротив, показывает только топологию NbO-структур относительно поверхности металла, но не определяет истинную толщину оксидного слоя. Заметим, что полученное значение $d\sim1.2$ Å в два раза меньше высоты моноатомной ступеньки, которую мы видим в CTM-изображениях поверхности NbO/Nb(110) (рис. 5.8.), и межплоскостного расстояния *гцк*-решетки NbO(111). Это подтверждает нашу модель, в которой на участках между Nb-цепочками находятся не чистая поверхность Nb(110), а слой атомов кислорода, которые мы терминологически определяем как хемосорбированные формы O_I, хотя правильнее их также считать составляющими, формирующейся структуры NbO.

5.4. Модель формирования поверхности NbO_x/Nb(110)

Как уже отмечалось, поверхностная структура Nb(110) после температурной обработки в вакууме и/или адсорбции кислорода ранее исследовалась несколькими исследовательскими группами [38,42,46]. Все авторы сходятся во мнении, что на поверхности металла формируется слой NbO. Однако, по мнению одной группы ученых [42] представляет собой периодически расположенные нанокристаллы NbO, другие предполагают [38] формирование поверхностных сверхструктур, являющихся предшественниками роста эпитаксиального NbO-слоя. Выполненные в рамках диссертационной работы исследования свидетельствуют в пользу последнего варианта.

На рис.5.12 показаны элементарные ячейки *оцк*-решетки ниобия и *гцк*-решетки NbO с выделенными плоскостями Nb(110) и NbO(111), ниже показаны элементарные ячейки собственно в этих плоскостях. Монооксид ниобия, как уже отмечалось, имеет дефектную структуру типа NaCl с упорядочением 25%-вакансий по подрешеткам металла и кислорода, поэтому в центре гексагональной ячейки NbO(111) находится вакансия.

На рисунке отмечены расстояния между атомами ниобия для двух плоскостей: Nb(110) и NbO(111). Расстояния между атомами ниобия для двух плоскостей: Nb(110) и NbO(111) достаточно близки, что способствует эпитаксиальному росту слоя NbO (111) на поверхности Nb(110). Для согласования *оцк*- и *гцк*- решеток известны две базовые ориентации: Нишиямы-Вассермана (H-B) и Курдюмова-Закса (K-3) в зависимости от отношения $r=d_{\textit{гцк}}/d_{\textit{оцк}}$ ближайших расстояний между соседями, эти вопросы хорошо изучены и характерны для многих систем металл-металл.



Рис.5.12. Элементарные ячейки *оцк*-Nb и *гцк*-NbO с выделенными плоскостями Nb(110) и NbO(111). ДМЭ-изображение поверхности NbO/Nb(110) [42]

В случае поверхности NbO_x/Nb(110) дифракционный ДМЭ-анализ (рис.5.12) [42] свидетельствует об угловом сдвиге на ~5° атомных Nb*-рядов формирующейся NbO_xструктуры (направление [110]_{гик}) относительно рядов подложки Nb(110) (направление [111]_{оик}). Для такого варианта в большей степени подходит правило согласования Курдюмова-Закса. Здесь, однако, ряды $[1\overline{1}0]_{euk}$ должны располагаться параллельно $[1\overline{1}1]_{ouk}$, а ряды [101]_{гик} развернуты на 5.26° относительно [001]_{оик}. Для поверхностного слоя NbO(111) на Nb(110) параметр r=1.042 немного меньше идеального значения Курдюмова-Закса $r_{K3}=1.0887$, но значительно отличается от оптимальной величины альтернативной Н-В-ориентации. По мнению авторов [38] причина, по которой правило К-З в полной мере не подходит для описания интерфейса NbO_x/Nb(110) следует искать в методе приготовления данной поверхности. Эпитаксиальный рост поверхностного слоя на подложке с другой симметрией сопровождается формированием тонкого интерфейса с напряжениями несоответствия и/или дислокациями несоответствия. В нашем случае оксидный NbO_x-слой образуется за счет диффузии кислорода из объема кристалла, что приводит к постепенному изменению межатомных расстояний, т.е. существует достаточно протяженный интерфейсный переход от родной *оцк*-решетки Nb к решетке оксида NbO.

На рис.5.13 приведена схематичная модель поверхности NbO_x/Nb(110), построенная на основании проведенных нами РФЭС УР, РФД и СТМ-экспериментов и теоретических расчетов.



Рис.5.13 Модель поверхности NbO_x/Nb(110). Большими серыми кружками показаны атомы Nb поверхности Nb(110), большими сереневыми кружками отмечен Nb-атомы в верхнем слое подложки, здесь позиции Nb соответствуют *гцк*-упаковке NbO(111), болшие оранжевые кружки обозначают Nbатомы в упорядоченных цепочках на поверхности, маленькие белые кружки – кислород O_I, маленькие синие кружки – кислород O_I

Отличие представленной модели от вариантов, предложенных другими авторами [5.1, 5.2, 5.11], заключается в том, что мы впервые обнаружили две химически неэквивалентные формы кислорода (O_I и O_{II}) в поверхностном NbO_x-слое, определили их точное соотношение 2:1 и установления структурные позиции на поверхности. Было доказано, что обе формы кислорода располагаются примерно на одной высоте над поверхностью кристалла. Это противоречит модели [5.1], где предполагается два разделенных слоя кислорода - под поверхностным Nb-слоем и над ним, на основании чего делается вывод о формировании на поверхности структуры из упорядоченных нанокристаллов NbO. Мы считаем, что подобная структура на поверхности NbO_x/Nb(110) еще не формируется. В то же время, в отличие от ряда других моделей [38,46] мы допускаем существование интерфейсного слоя Nb, который расположен на поверхности Nb(110), но имеет решетку гик-структуры слоя NbO(111), это согласуется с нашими экспериментами по фотоэлектронной дифракции и теоретическими расчетами РФД.

В результате предлагаемая нами модель (рис.5.13) представляет собой поверхность Nb(110), на которой располагается слой Nb со структурой *гцк*-упаковки NbO(111). В этом слое чередуются ряды с упорядоченными вакансиями на позициях металла. Затем располагается слой кислорода и далее ряды (цепочки) ниобия вдоль направления NbO [110]. Примерно одна треть кислорода локализована в структуре Nb*-рядов, атомы О располагаются между атомами металла в линейных цепочках и ниже Nb*-атомов. Оставшиеся две трети кислорода локализованы непосредственно около Nb*-рядов, формируя упорядоченную структуру О-подрешетки, близкую к таковой в NbO_{гик}.

Поскольку мы имеем дело с интерфейсом двух отличных друг от друга *оцк*- и *гцк* - решеток, структура поверхностного еще не сформировавшегося NbO_x-слоя несколько

искажается: *i*) ряды из атомов ниобия имеют конечную длину 10 ± 1 атом, обрываясь при критическом смещении Nb*-атомов в рядах от оптимальных позиций в подложке Nb(110) по причине отклонения направлений $[\bar{1}10]_{eu\kappa}$ и $[\bar{1}11]_{ou\kappa}$; *ii*) Nb*-ряды смещаются вдоль направления типа $[\bar{1}10]_{NbO}$ так, чтобы каждый второй атом Nb^{*} располагался между двумя атомами O_I в плоскости NbO ($\bar{2}11$), оставшиеся Nb^{*} соседствуют в этой плоскости только с одним атомом O_I (см. рис.5.13); *iii*) наконец, половина атомов Nb^{*} в рядах "приподнята" относительно гексагонального Nb-монослоя на лишние ~ 0.6±0.2 Å,в итоге Nb-ряды приобретают "пилообразный" вид.

Последний вывод сделан нами на основании РФД-экспериметов и расчетов. Однако СТМ-данные, в частности, анализ топологии поверхности (пп.5.3) не подтверждают столь значительного смещения Nb-атомов в цепочках. В тоже время, в ряде наших СТМ-экспериментов и аналогичных опытах других исследователей [38] наблюдалось искажение Nb-рядов по высоте на величину порядка. При этом цепочки из Nb -атомов выстраивались не в виде "пилы", где Nb*-атомы чередуются вверх-вниз, а в виде изогнутого мостика с максимальной амплитудой смещения посередине.

По-видимому, много зависит от процедуры создания интерфейса NbO_x/Nb(110) термическим отжигом в *CBB*, особенно в области высоких температур >2000 К, когда контролировать процесс (температуру и время отжига, давление остаточных газов, скорость охлаждения и т.д.) достаточно сложно. На рис.5.14 представлен пример нетипичного случая, когда СТМ регистрирует максимально плотную упаковку NbO_x-рядов на поверхности Nb(110).



Рис.5.14. СТМ-изображение поверхности NbO_x/Nb(110) (V=0.02 эВ, I=10 нА), созданной при T>2000 К. Топологический профиль расположения атомов над поверхностью вдоль направлений А-А и В-В

Такая поверхность получается при продолжительном отжиге кристалла при температурах выше 2000 К и недостаточно глубоком вакууме во время отжига. Видно, что при столь плотной упаковке NbO_x-рядов последние сильно деформируются и амплитуда изгиба цепочек из Nb-атомов достигает 3 Å. Это доказывает, искажения NbOx-структур на поверхности Nb(110) имеют место и масштаб этих искажений зависит от ряда факторов, включающих как условиями синтеза, так и собственно природу формирования интерфейса решеток NbO(111)_{гик} и Nb(110)_{оик}.

Таким образом, можно заключить, что сегрегация кислорода на Nb(110) при отжиге в *CBB* до температур 2200 К приводит к формированию кислород-индуцированных поверхностных структур в виде линейных рядов, развернутых на 5° против часовой стрелки относительно направлений [$\overline{1}11$] поверхности Nb(110). Эти структуры можно определить как предшественники (прекурсоры) эпитаксиального роста слоя *гцк* NbO(111), лежащего на *оцк* Nb(110). Конечная длина рядов (10±1 атомов Nb*) и суперструктура возникают из-за анизотропных напряжений между двумя типами решеток.

5.5. Основные выводы

В настоящей главе методом сканирующей туннельной микроскопии исследованы поверхности Nb(110) и NbO_x/Nb(110), а также ряд тестовых образцов для аттестации CTMмикроскопа. Показано, что используемое CTM-оборудование позволяет изучать топологию поверхности монокристаллических материалов с атомарным разрешением. В частности, на поверхности монокристаллов 1*T*-TiX₂ (X: S,Se,Te) выделены и описаны сверхструктуры, результаты сопоставлены с первопринципными расчетами. Проведено CTM-исследование поверхности монокристалла ниобия на различных этапах формирования интерфейса NbO_x/Nb(110): ионной Ar⁺-чистки поверхности Nb(110), температурного отжига до ~ 2300 К и получения чистой поверхности Nb(110), отжига при температурах 1800÷2200 К для создания упорядоченных NbO_x-структур на грани Nb(110). Можно отметить следующие результаты:

Чистая поверхность Nb(110) представляет собой протяженные террасы с ориентацией (110), разделенные монослойными ступеньками с фасетированными границами. Высота монослойных ступенек составляет 2.3 Å, что близко к объемному значению межслоевого расстояния чистого *оцк*-ниобия в направлении [110] (*d*=2.33 Å). Эффектов релаксационного сжатия поверхностных слоев Nb(110) не обнаружено.

- Рельеф поверхности NbO_x/Nb(110) также представлен террасами 40-60 нм, на которых формируются квазипериодические структуры оксида ниобия. Высота ступенек между террасами составляет ~2.5 Å и ~4.9 Å, что кратно межслоевым расстояниям (1 и 2 монослоя) *гцк*-решетки NbO. Оксидные структуры визуализируются СТМ-методом как линейные цепочки из 10±1 атомов ниобия. Равновероятны две возможные ориентации NbO_x-структур в направлениях <111> поверхности Nb(110). В результате образуются домены, в которых линейные NbO_x-структуры развернуты друг относительно друга, примерно на 60°. Показано, что на поверхности NbO_x/Nb(110) имеет место сверхструктурное упорядочение, параметры упорядочения вдоль направлений *a*, *b* определены как 12.7 Å, 34.7 Å, соответственно.
- СТМ-методом определена высота NbO_x-рядов упорядоченных структур на поверхности Nb(110) и расстояние между соседними рядами: *d*~1.2 Å и *L*~13 Å. Предложена атомная модель поверхностной структуры NbO_x/Nb(110). На поверхности Nb(110) сформирован монослой Nb со структурой *гцк*-упаковки NbO(111), далее располагается слой кислорода и затем ряды (цепочки) ниобия вдоль направления NbO [110]. Примерно одна треть кислорода локализована в структуре Nb*-рядов, а оставшийся кислорода располагается между Nb*-рядами, формируя упорядоченную структуру О-подрешетки, близкую к таковой в NbO_{*гцк*}. Конечная длина NbO_x-рядов и суперструктура возникают из-за анизотропных напряжений между двумя решетками NbO(111)_{*гцк*} и Nb(110)_{*оцк*}. Образованные на поверхности структуры можно рассматривать как предшественники для эпитаксиального роста слоев NbO(111) на поверхности Nb(110).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы проведен цикл экспериментальных и теоретических исследований чистой поверхности ниобия (110) и оксидных наноструктур, созданных на поверхности Nb(110) при термическим отжиге в вакууме. В работе предложен комплексный подход, включающий в себя создание и всесторонний анализ поверхности NbO_x/Nb(110) в едином высоковакуумном комплексе. Были реализованы методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (РФЭС УР), фотоэлектронной дифракции (РФД) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Совместно данные методы позволили установить состав поверхности, химическое состояние элементов, локализацию атомов кислорода и ниобия на поверхности, атомную структуру и топологию поверхности NbO_x/Nb(110). В результате уточнена модель формирования упорядоченных NbO_x-структур на Nb(110), основанная на согласовании решеток подложки *оцк*-ниобия и эпитаксиального слоя *гцк*-NbO.

На основе проведенных исследований сделаны следующие основные выводы:

- Установлено, что в случае чистой поверхности Nb(110) релаксационное сжатие межслоевых расстояний первых поверхностных слоев типа (110 не превышает 5% от значений, характерных для объема. Расчеты предсказывают высокие величины сжатия для поверхностей (100) и (111) ниобия: 13.1% и 25%, соответственно. Межслоевая деформация носит осциллирующий характер, ослабевая по мере удаления от поверхности в объем металла; структурные изменения охватывают 6 слоев для поверхности (100) и 3 слоя для поверхности (110).
- 2. Низкоразмерные оксидные структуры сформированы на поверхности Nb(110) при высокотемпературном отжиге в вакууме (1800-2200 К) за счет сегрегации кислорода из объема кристалла. Установлен химический сдвиг РФЭС-полос Nb3d для данных структур относительно Nb-металла (Δ=1.56 эВ). Сделан вывод о формировании на поверхности низкоразмерных NbO_x-структур близких по составу и химическому состоянию Nb и O к монооксиду ниобия. Толщина слоя NbO_x определена равной ~5 Å.
- 3. В фотоэлектронных спектрах O1s-кислорода на поверхности NbO_x/Nb(110) впервые выделено два химически неэквивалентных состояния при 530.5 и 531.85 эВ. Структурные позиции двух выделенных форм кислорода на Nb(110) определены на основе РФД-экспериментов и модельных расчетов рассеяния Nb3d- и O1sфотоэлектронов на поверхности NbO_x/Nb(110).

- Сопоставление спектров валентной полосы поверхности NbO_x/Nb(110) со спектрами ВП оксидов ниобия (NbO, NbO₂ и Nb₂O₅) подтверждает подобие оксидных наноструктур, локализованных на поверхности Nb(110) монооксиду ниобия.
- 5. Атомная топология поверхности NbO/Nb(110) изучена СТМ-методом. Квазипериодические NbO_x-структуры на поверхности Nb(110) проявляются в виде линейных цепочек из 10±1 атомов ниобия в окружении атомов кислорода. Высота NbO_x-рядов на поверхности Nb(110) и расстояние между соседними рядами определены как *d*~1.2 Å и *L*~13 Å. Демонстрируются две возможные ориентации NbO_x-структур в направлениях <111> поверхности Nb(110). Оксидные структуры оформлены в домены с выделенной ориентацией NbO_x-рядов.
- 6. Уточнена атомная модель поверхностной структуры NbO_x/Nb(110). На поверхности Nb(110) располагается монослой Nb со структурой *гцк*-упаковки NbO(111), далее находится слой кислорода и затем ряды (цепочки) ниобия вдоль направления [111] *оцк*-Nb. Примерно одна треть кислорода локализована в структуре Nb*-рядов, оставшийся кислород располагается между Nb*-рядами. Конечная длина NbO_x-рядов и периодическая структура возникает из-за анизотропных напряжений и структурного несоответствия между двумя решетками NbO(111)_{*гцк*} и Nb(110)_{*оцк*}. Образовавшиеся на поверхности структуры можно рассматривать как предшественники эпитаксиального роста слоев NbO(111) на поверхности Nb(110).

Автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность своим коллегам из ИХТТ УрО РАН за всестороннюю поддержку исследований, представленных в диссертационной работе.

Автор благодарит своего научного руководителя д.х.н. Кузнецова М.В, своих ближайших коллег д.х.н. Е.В.Шалаеву, к.ф.-м.н. И.Р.Шеина и заведующего лаборатории д.х.н., профессора А.Л.Ивановского за помощь в проведении экспериментов и теоретических расчетов, и обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Corato V., Rombetto S., Silvestrini P, Granata C., Russo R., Ruggiero B., Observation of macroscopic quantum tunnelling in a rf superconducting quantum interference device system // Supercond. Sci. Technol. 2004. V. 17. S385–S388.
- 2. Singer W., Seamless/bonded niobium cavities. // Physica. C. Superconductivity. 2006. V. 441. № 1-2. P. 89-94.
- Gol'tsman G.N., Okunev O., Chulkova G., Lipatov A., Semenov A., Smirnov K., Voronov B., Dzardanov A., Williams C., Sobolewski R. Picosecond superconducting single-photon optical detector // Appl. Phys. Lett., 2001. V. 79. P. 705-707.
- 4. Shirakashi J., Matsumoto K. Miura N. and Konagai M. Room temperature Nb-based singleelectron transistors // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 1594-1598.
- 5. Topfer H., Harnisch T., Uhlmann, Peculiarities of RSFQ applications with high-T_c Supercondectors an Approach for Design. // J. de Physique IV, 1996, V.6, P.345.
- 6. Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Медведева Н.И., Ивановский А.Л., Химия поверхности раздела титан-газ: эксперимент и теория, Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 382 с.
- Фриккель Д.П., Кузнецов М.В., Шалаева Е.В., Реконструктивная хемосорбция кислорода на поверхности Ті(0001): РФЭС и РФД исследование. // ФММ. 1998. Т.85. вып.4. С.452-462.
- 8. Kuznetsov M.V., Frickel D.P., Shalaeva E.V., Medvedeva N.I. Adsorption of carbon monoxide on Ti(0001). // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1998, v.96, P.29-36.
- 9. Massalski, T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, Vol. 3: Materials Information Soc., Materials Park, Ohio, 1990
- 10. Kaim R.E., Palmer D.W. Irradiation-induced lattice-site change of oxygen in niobium. // Philosophical Magazine A. 1979, V.40, №2, P.279-296.
- 11. Nowick A. S., Berry B. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, London: Academic Press, 1972.
- 12. Фромм Е., Гебхард Е. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980. 711 с.
- 13. Rao C.N.R., Rao G.V. Subba, Transition metal oxides. Wash.: National Standart reference system, 1974, P. 92-99.
- 14. Линецкий Б.Л., Крупин А.В., Опара Б.К., Ракоч А.Г. Безокислительный нагрев редких металлов и сплавов в вакууме.- М.: Металлургия, 1985,182 с.
- 15. Lo W.-S., Chien T.-S., Tsan C.-C., Fang B.-S. Surface core-level shifts on Nb(001). // Phys.Rev. B, 1995, V. 51, P.14749-14752.
- 16. Alden M., Skriver H. L., Johansson B. Ab Initio surface core-level shifts and surface segregation energies. // Physical Review Letters., 1993, V.71, №15, P. 2449-2452.
- 17. Fang B.-S., Ballentine C.A. Bulk-plasmon-enhanced photoemission from Nb(100) surface resonances. // Physical Review B. August 15, 1988, Vol. 38, 6, P.4299-4302.
- 18. Colera I., de Segovia J.L., Wincott P.L., Casanova R., Thornton G., An ultraviolet photoemission study of H₂O adsorption on Nb(110). // Surface Science. 1993, 292, P.61-66.
- 19. Lo W.-S., Chien T.-S., Fang B.S., Wei C.M., Mei W.N. Photoelectron-diffraction studies of Nb(001). // Surface Review and Letters. 1998, Vol. 5, №5, P.1035-1041.
- Xu M. L., Tong S. Y. Multilayer relaxation for the clean Ni(110) surface // Phys. Rev. B, 1985, V.31, P. 6332-6336.
- Louie S.G., Ho K.M., Chelikowsky J.R., Cohen M.L. Surface States on the (001) Surface of Nb // Phys. Rev. Lett., 1976., V. 37., P. 1289-1292.
- 22. Louie S.G., Ho K.M., Chelikowsky J.R., Cohen M.L. Self-consistent pseudopotential calculations for the ideal (001) surface of Nb // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 5627-5635.
- 23. Methfessel M., Hennig D., Scheffler M. Trends of the surface relaxations, surface energies, and work functions of the 4d transition metals. // Phys. Rev. B., 1992, V.46, P.4816-4829.
- 24. Lekka Ch.E., Mehl M.J., Bernstein N., Papaconstantopoulos D.A. Tight-binding simulations of Nb surfaces and surface defects // Phys. Rev. B., 2003, V.68, P.035422-035430.

- 25. Fromm E., Mayer O., Interaction of oxygen and nitrogen with clean transition metal surfaces.// *Surf.Sci.*, V. 74, 259-275 (1978)
- 26. Franchy R., Bartke T. U., Gassmann, The interaction of oxigen with Nb(110) at 300, 80 and 20 K. // Surface Science, 1996, V.366, P.60-70.
- 27. Птушинский Ю.Г., Чуйков Б.А. Кинетика адсорбции газов на поверхности металлов.// Поверхность., 1992, № 9, С.5-26.
- 28. Дворецки З., Ищук В. А., Махкамов М. И., Птушинский Ю. Г.. Термическая устойчивость пленки кислорода, адсорбированного при комнатной температуре на грани (100) ниобия. // Поверхность., 1987, № 1, С.40-47.
- 29. Босов В. С., Виноградов М. И., Ищук В. А., Птушинский Ю. Г., Чуйков Б. А.: Кинетика начальной стадии взаимодействия кислорода с гранью (110) монокристалла ниобия.// Поверхность, 1983, № 2, С.126-132.
- 30. Ищук В. А., Махкамов М. И., Птушинский Ю. Г.. Взаимодействие кислорода с гранью (111) ниобия. // Поверхность, 1988, № 3, С.48-53.
- 31. Ищук В. А., Канаш О. В., Куницкий А. М., Петренко В. Е., Птушинский Ю. Г.. Взаимодействие кислорода с поверхностью (110) монокристалла тантала. // Поверхность, 1994, № 10-11, С.24-30.
- 32. An B., Fukuyama S. Surface structures of clean and oxidized Nb(100) by LEED, AES, and STM. // Physical Review B., 2003, V.68, P.115423-8.
- 33. Pantel R., Bujor M., Bardolle J. Continuous measurement of surface potential variations during oxygen adsorption on the (100), (110) and (111) faces of niobium using mirror electron microscope. // Surf. Sci., 1977, V.62, P.589.
- 34. Farrel H.H., Strongin M., The interaction of oxygen and nitrogen with the niobium (100) surface: I. Morphology. // Surf. Sci., 1973, V.38, P.18.
- Lo W.-S., Chen H.H., Chien T.-S., Tsan C.C., Fang B.S. Oxidation of Nb(001) studied by high-resolution core-level photoemission. // Surface Review and Letters. 1997, Vol. 4, P.651-654.
- 36. Usami S., Tominaga N., Nakajima T., AES-LEED study of adsorption of common gases on the (100) planes of W and Nb. //Vacuum, 1977, V.27, №1, P.11-16.
- 37. Uehara Y., Fujita T., Iwami M., Ushioda S. Single NbO nano-crystal formation on low temperature annealed Nb(0 0 1) surface.// Surf. Sci. 2001, V.472, P.59-62.
- Surger Ch., Schock M. Oxygen-induced surface structure of Nb(110). // Surface Science. 2001, V.471, P. 209-218.
- 39. Arfaoui, I., Cousty, J. and Safa, H. Tiling of a Nb(110) surface with NbO crystals nanosized by the NbO/Nb misfit. // Physical Review B., 2002, V.65, P. 115413-8.
- Y. Li, B. An, X. Xu, S. Fukuyama, K. Yokogawa, and M.Yoshimura, Surface structure of niobium-dioxide overlayer on niobium (100) identified by scanning tunneling microscopy.// J. Appl. Phys., 2001, V.89, P.4772.
- 41. Arfaoui I., Guillot C. Evidence for a large enrichment of interstital oxygen atoms in the anometer-thick metal layer at the NbO/Nb (110) interface. // Journal of Applied Physics., 2002, V. 91, №11, P. 9319-9323.
- 42. Arfaoui I., Cousty J., Guillot C. A model of the NbO_{x~1} nanocrystals tiling a Nb(110) surface annealed in UHV. // Surface Science., 2004, V.557, P.119-128.
- 43. Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция на поверхности (110) Nb. // Физика металлов и металловедение, 2003, Т. 96, №5, С.79.
- 44. Шеин К.И., Шеин И.Р., Медведева Н.И., Кузнецов М.В., Ивановский А.Л.. Эффекты атомной релаксации и электронное строение (100) и (110) поверхностей ниобия. // Физика металлов и металловедение, 2006, Т. 102, №6, С. 604-610.
- 45. Ищук В. А., Канаш О. В., Петренко В. Е., Птушинский Ю. Г., Федорус А. Γ. Субмонослойные фазы окисления грани (110)Nb. // ФТТ, 1981, № 23, С.1282-1290.
- 46. Matsui F., Fujikado M. Structural analysis of oxigen segregated Nb(110) surface by photoelectron deffraction.// Czechoslovak Journal of Physics. 2006, №1, P. 61-68.

- 47. Разинкин А.С., Шалаева Е.В., Кузнецов М.В., Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция поверхности NbO_x /Nb(110). // Физика Металлов и Металловедение, 2008, Т.106, №1, С.59-69.
- 48. Разинкин А.С., Шалаева Е.В., Кузнецов М.В., Поверхностные квазиупорядоченные наноструктуры NbO_x/N(110): исследование методами поверхностного анализа. // Известия РАН. Серия физическая. 2008, Т. 72, №10, С. 1395-1399.
- 49. М.В.Кузнецов, А.С. Разинкин, Е.В. Шалаева "Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция поверхностных наноразмерных структур NbO/Nb(110)" // ЖСХ, 2009, Т.50, №3, С.536-543.
- 50. Hu Z.P., Li Y.P., Ji M.R., Wu J.X. The interaction of oxygen with niobium studied by XPS and UPS. // Solid State Communications, 1989, V.71, №10, P.849-852.
- 51. Hayoz J., Bovet M., Pillo T., Schlapbach L., Aebi P., Oxygen-segregation-controlled epitaxy of Y₂O₃ films on Nb(110). // Appl. Phys. A, 2000, V.71, P.615–618.
- 52. Colera I., Rey S., de Segovia J.L., EELS and AES transitions study of clean and O, C, H₂O and CH₃OH contaminated Nb(110) surfaces. // *Vacuum*, 1990, V41, №1-3, P.224-226.
- 53. Colera I., Rey S., de Segovia J.L., Oxygen reaction on the Nb(110) surface after exposing to H₂O and O₂ under electron bombardment. // Surface Science, 1991, V251-252, P. 851-856.
- 54. Franchy R., Bartke T. U. The adsorption of N₂ on Nb(110) at 80 and 20 K. // *Surface Science*. 1995, V.322, P. 95-102.
- 55. Crawford P., Hu P. The dissociation of molecularly adsorbed CO and CN over the 4d transition metals: A universal relationship between the reaction bariers and the reaction enthalpies. // Surface Science, 2007, V.601, P. 341-345.
- 56. Lagos M., Rogan J. Comment on "Kinetics of the hydrogen chemisorption process for Nb". // Physical Review B., 1991, V. 44, №7, P. 3380-3382.
- 57. Lagos M., Schuller I. Reply to "Comments on the kinetics of hydrogen ptake on niobium surfaces". // Physical Review B., 1985, V. 32, №8, P. 5477-5478.
- 58. Dienes G.J., Strongin M. Comments on the kinetic of hydrogen uptake on niobium surface. // Physical Review B., 1985, V. 32, №8, P. 5475-5476.
- 59. Strongin M., Colbert J. Surface-bulk uptake of hydrogen by niobium. // Physical Review B. 1982, V. 26, №6, P. 2715-2719.
- 60. Kim S.-W., Sohn K.-S., Park T.-S., Kim Y.-J. Kinetics of the hydrogen chemisorptions process for Nb. // Phys. Rev. B, 1988, V.38, №8, P.5716-5718.
- 61. Kim S.-W., Sohn K.-S. Hedrogen uptake kinetics on niobium surface. // Phys. Rev. B, 1989, V.40, №2, P.1003-1007.
- 62. Fang B.-S., Lo W.-S., Spin-orbit effects on electronic structures near EF for Nb(001). // Physical Review B., 1993, V. 47, №16, P. 10671-10674.
- 63. Fang, B. S., Lo, W. S. and Chen, H. H. Spin-orbit effect on electronic dtructures near E_F for Nb(001). // Physical Rewiev B., 1993, V. 47, №16, P. 10671-10674.
- 64. Lo W.-S., Chien T.-S. Photoelectron-diffraction studies of Nb(001). // Surface Review and Letters. 1998, V.5, №5, P.1035-1041.
- 65. Li Y., An B. Surface oxidation of a Nb(100) single crystal by scanning tunneling microscopy. // Material Characterization., 2002, V.48, P.163-167.
- 66. Ma Q., Ryan P., Freeland J.W., Rosenberg, Thermal effect on the oxides on Nb(100) studied by synchrotron-radiation x-ray photoelectron spectroscopy. // J. Appl. Phys., 2004, V.96, №12, P.7675-7679.
- 67. E. Hüger, M. Zelený, T. Káňa, K. Osuch, M. Šob, A peculiar bonding of sulphur at the Nb(001) surface. // Europhysics Letters, 2008, V.83, P.26001
- 68. An B., Maojie Xu. Nitrogen-induced structures of a Nb(100) surface investigated by LEED, Auger electron spectroscopy, and STM. // Physical Review B., 2006, V.73, P. 205401.
- 69. Farrel H.H., Strongin M., The interaction of oxygen and nitrogen with the niobium (100) surface. I. Morphology. // Surface Science, 1973, V.38, P.18-30.
- 70. Dickey J.M. The interaction of nitrogen with niobium. // Surf. Sci., 1975, V.50, P.515-526.

- 71. Fang B.-S., Ballentine C.A., Erskine J.L. Electron properties of Nb and H-treated Nb surface. // Phys. Rev. B, 1987, V.36, №14, P.7360-7363
- 72. Li Y., Erskine J. L. High-resolution electron-energy-loss spectroscopy of hydrogen chemisorption at Nb(100) surfaces: Evidence for subsurface absorption sites. // Physical Review B., 1986, V. 34, №8, P. 5951-5954.
- 73. An B., Zhang L. Investigation of the Interaction of Hydrogen with a Nb(100) Surface by Scanning Tunnelin Microscopy. // Japanise Journal of Applied Physics, 2004, V. 43, 7B, P. 4502-4505.
- 74. Romero A.H., Schuller I.K. Subsurface bonding of hydrogen in niobium: A molecular-dynamics study. // Physical Review B., 1998, V. 58, №23, P.15904-15908.
- 75. Ollonqvist T., Punkkinen M., Vayrynen J., Dmitrieva O. Inverse photoemission spectra of the Nb(111) surface. // Surf. Sci., 1998, V. 402, P. 678-682.
- Dacca A., Gemme G., Mattera L., Parodi R. XPS analysis of the surface composition of niobium for superconducting RF cavities. // Applied Surface Science, 1998, V.126, P.219–230.
- Lekka Ch.E. Papaconstantopoulos D.A. Structural and electronic properties of V, Nb and Ta nanoclusters by tight-binding molecular dynamics simulations. // Surface Science., 2007, V.601, P. 3937–3942.
- 77. King B.R., Patel H.C., Gulino D.A., Tatarchuk B.J. Kinetic measurements of oxygen dissolution into niobium substrates: in situ X-ray photoelectron spectroscopy studies. // Thin Solid Films, 1990, V.192, P.351-369.
- 78. Hatano Y., Livshits A., Busnyuk A., Nomura M., Hashizume K., Sugisaki M., Nakamura Y., Ohyabu N., Watanabe K. Kinetics of Dissociative adsorption of hydrogen through Nb surface covered oxygen. // Physica Scripta, 2004, V.T108, P.14-18.
- 79. Grunder M., Halbritter J. On the natural Nb2O5 growth on Nb at room temperature. // Surf. Sci. 1984, V.136, P.144-154
- 80. Evanov A. A. Trapping of deuterium by niobium at eV ion bombardment energies. // Journal of Nuclear Materials, 1999, V. 271-272, P. 330-332.
- 81. Strogin M., Colbert J., Dienes G.J., Welch D.O. Surface-bulk uptake of hydrogen by niobium. // Phys. Rev. B, 1982, V.26, №26, P.2715-2719.
- 82. Crawford P., Hu P. The dissociation of molecularly adsorbed CO and CN over the 4d transition metals: A universal relationship between the reaction bariers and the reaction enthalpies. // Surface Science. 2007, V.601, P. 341-345.
- Cheng H., Reiser D. Structures and Energetics of NH₃ Adsorption and Decomposition at Nb(100) Surface: A Density Functional Study. // Journal of Physical Chemistry. 1996, V.100, P. 9800-9806.
- 84. Colera I. An ultraviolet photoemission study of H₂O adsorption on Nb(110). // Surface Science. 1993, V.292, P. 61-66.
- 85. Taft C.A., Guimaraes T.C., Pavao A.C., Lester W.A. Adsorption and dissociation of diatomic molecules on transition-metal surfaces. // International Reviews in Physical Chemistry, 1999, V.18, №2, P.163-233.
- 86. K. Kádas, Z. Nabi, S.K. Kwon, L. Vitos, R. Ahuja, B. Johansson, J. Kollá, Surface relaxation and surface stress of 4d transition metals. // Surface Science, 2006, V.600, № 2, P.395-402.
- 87. Bihlmayer G., Asada T., Bluger S. Electronic and magnetic structure of the (001) surfaces of V, Cr, and V/Cr. // Physical Review B, 2000, V.62, №18, P. R11 937 R11 940.
- 88. Teeter G., Erskine J.L. Surface relaxation of Ti(0001): Influence of hydrogen contamination. // Physical Review B., 2000, V.61, №20, P. 13929-13935.
- Feibelman P.J. Relaxation of hcp(0001) surfaces: A chemical view. // Physical Review B., 1996, V. 53, №20, P. 13740-13746.
- Koller R., Bergermayer W., Kresse G., Konvicka C., Schmid M., Redinger J., Podloucky R., Varga P. The structure of the oxigen-induced c(6×2) reconstruction of V(110). // Surface Science., 2002, V. 512, P. 16-28.

- 91. Kiejna A. Surface atomic structure and energetics of tantalum. // Surface Science., 2005, V.598, P. 276-284
- 92. Titov A., Moritz W., Structure of the clean Ta(100) surface. Surf. Sci. Lett., 1982, V.123, L709
- 93. M.Yamamoto, M.Kurahashi, C.T.Chan, K.M.Ho, S.Naito. Theoretical study of nitrogen adsorption on Zr(0001) surface. // Surf.Sci., 1997, V. 387, P. 300-311.
- 94. Batirev I.G., Hergert W. Surface atomic forces and multilayer relaxation of W(001), W(110) and Fe/W(110). // Surface Science., 1998, V.417, P. 151-158.
- 95. Oguchi T. Surface core-level shift of an oxigen-adsorbed W(110) surface. // Surface Science. 1999, V.438, V. 37-42.
- 96. Hufner, S. Photoelectron spectroscopy. Principles and applications. [ed.] Lotsch I.H.K.V. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 1995. p. 514.
- 97. Schroeder T., Giorgi J.B. Oxigen-induced *p*(2x3) reconstruction on Mo(112) studied by LEED and STM. // Physical Review B., 2002, V. 65, P. 115411-8.
- 98. Yakovkin I.N, Kuchowicz M. STM study of the Mo(112) and Mo(111) surfaces. // Surface Science, 2006, V.600, P. L240-L244.
- Kuchowicz M., Stepanovsky S. and Kolaczkiewicz J. Scanning tunneling microscopy investigation of clean (211) surface of Ta and Mo. // Surface Science., 2006, V.600, P. 1600-1603.
- 100. Okada A., Yoshimura M. and Ueda K. Oxygen induced surface structure of Mo(110) studied by scanning tunneling microscopy. // Surface Science., 2007, V.601, P. 1333-1338.
- 101. Schafer J., Rotenberg E. Energy gap of the spin density wave at the Cr(110) surface. // Surface Science., 2000, V.454-456, P. 885-890.
- 102. Hanke T., Bode M. Temperature-depended scanning tunneling spectroscopy of Cr(001): Orbital Kondo resonance versus surface state. // Phys. Rev.B., 2005, V. 72, P. 085453-7.
- 103. Hanke T., Krause S. 2005. Absence of spin-flip transition at the Cr(001) surface: A combined spin-polarized scanning tunneling microscopy and neutron scattering study. // Phys. Rev. B., 2005, V. 71, P. 184407-11.
- 104. Schmid M., Leonardelli G. Oxigen-Induced Vacancy Formation on a Metal Surface. // Physical Review Letters., 1999, V.82, №2, P. 355-358.
- 105. Muzzall D. E., Chiang S. Observation of a new ordered structure of oxigen on W(110). // Materials Research Society Symposium Proceeding., 2000, V. 619, P. 57-61.
- 106. Takakuwa Y., Time-resolved photoelectron spectroscopy of oxidation on the Ti(0001) surface. // MRS Spring Meeting 2002, June 18 21, 2002, SYMPOSIUM I "Synchrotron Radiation and Materials Science", I/P.67.
- 107. Lyapin A., The Initial Stages of the Oxidation of Zirconium. // Dissertation an der Universitat Stuttgart, Bericht Nr.169, April 2005.
- Wertheim G.K., Citrin P.H. Surface-anom core-level shifts of W(111). // Phys.Rev. B, 1988, V.38, P.7820.
- 109. Rosengren A. Surface-core-level shifts for low-index surfaces of W and Ta. // Phys. Rev. B, 1981, V.24, №12, P.7393-7396.
- Sebilleau D., Guillot C., Chauveau D., Villette B., Lecante J., Desjonqueres M.C., Spanjaard D., Treglia G., Surface and bulk core-level lineshapes in tantalum. II. Experiments. // J. Phys. C., 1988, V.21, P.287.
- 111. Chopra D.R., Hatwar T.K., Smothermon L. Surface atom core level energy shifts for Ti, Cr, Fe, and Co polycrystalline surfaces // Surf. Sci., 1986, V.169, L311.
- 112. Вудраф Д., Делчар Т.. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989, 569 с.
- 113. Methods of Surface Analysis. (Ed. J. M. Walls), Cambridge, Cambridge University Press, 1989, 342 p.
- 114. Нефедов В. И., Черепин В. Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел. М.: Наука, 1983, 296 с.

- 115. Методы анализа поверхности (Под ред. А. М. Зандерны), М.: Мир, 1979.
- 116. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. (Под. ред. Фирмэнса Л., Вэнника Дж., Декейсера В.), М.: Мир, 1981, 467 с.
- 117. M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, C.–M. Chan. Low-Energy Electron Diffraction., Berlin: Springer-Verlag, 1986, 603 p.
- 118. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. (Под ред. Бриггса Д., Сиха М.), М.: Мир, 1987, 598 с.
- 119. Робертс М., Макки Ч.. Химия поверхности раздела металл-газ. М.: Мир, 1981, 540 с.
- 120. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р., Хамрин К., Хедман Я., Йоханссон Г., Бергмарк Т., Карлссон С., Линдгрен И., Линдберг Б. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, 493 с.
- 121. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М.: Химия, 1984, 256 с.
- 122. Немошкаленко В. В., Алешин В. Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наукова Думка, 1976, 335 с.
- 123. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications. New-York: Springer, 2003, 684 p.
- 124. Нефедов В. И., Вовна В. И.. Электронная структура химических соединений. М.: Наука, 1987, 347 с.
- 125. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. (Ed. Mullenberg G.E.), Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, 189 p.
- 126. Westphal C., The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction. // Surface Science Reports, 2003, V.50, P.1-106.
- 127. Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция. Возможности структурного анализа поверхности (обзор). Журнал структурной химии, 2003, Т.44, №3, 518-552.
- 128. Fadley, C. S. Angle-resolved X-Ray photoelectron spectroscopy. [ed.] S. Davison. // Progress in Surface Science. 1984, V. 16, P. 257-388.
- 129. Fadley, C. S. Diffraction and holography with photoelectrons and Auger electrons: some new directions. // Surface Science Reports. 1993, V. 19, P. 231-264.
- 130. Fadley, C. S. Syncrotron Radiation Research: Advances in Surface Science. [ed.] R. Z. Bachrach. New York : Plenum, 1992.
- 131. Fadley, C. S. Photoelectron diffraction and holography: present status and future prospects. // Journal of Electron Spectroscopy. 1994, Vol. 68, pp. 19-47.
- 132. Woodruff D.P., Adsorbate structure determination using photoelectron diffraction: Methods and applications. // Surf. Sci. Report, 2007, V 62, № 1, P. 1-38.
- 133. Daimon H., Ynzunza R., Palomares J. et. al. Direct structure analysis of W(110)-(1×1)-O by full solid-angle X-ray photoelectron diffraction with chemical-state resolution. // Surf. Sci., 1997, V.387, L.1041-1050.
- 134. Binnig G., Rohrer H., Gerber Ch., Weibel E. 7 × 7 Reconstruction on Si(111). Resolved in Real Space // Phys. Rev. Lett. 1983, V. 50, № 2. P. 120-123.
- 135. Бахтизин Р.З. Сканирующая туннельная микроскопия новый метод изучения поверхности твердых тел. // Соросовский образовательный журнал, 2000, Т.6, №11, С.84-89.
- 136. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. Том 1., М: Наука, 1979. 384 с.
- 137. Saito K. et al., High accelerating gradients in niobium L-Band cavities. // Particle Accelerators., 1997., V.60., P. 193.
- 138. Lilje L., Matheisen A., Proch D., Reschke D., Trines D. et. al. Improved Surface Treatment of the Superconducting TESLA Cavities. // Nucl. Inst. Meth., 2004, A 516, №2-3, P. 213-227.
- 139. Naumovic D., Aebi P., Schlapbach L. Quasicristalline nature of quasicrystal surface: a photoemission study. // Phys. Rev. B., 1999, V.60, P.16330.

- 140. Tanuma S., Powell C. J., Penn D. R. // Surf. Interface Anal, 1993, V. 21, P.165.
- 141. Смитлз Дж. Справочник. Металлы. М.: Металлургия, 1998, 446 с.
- 142. Kaduwela A.P., Friedman D.J., Fadley C.S.. Application of novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffration. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1991, V.57, P. 223-278.
- 143. Ynzunza R.X., Tober E.D., Palomares F.J. et. al. Full solid angle photoelectron diffraction from bulk and surface atoms of clean W(110). // Surface Sci., 1999, V.44, P301-310.
- 144. Bartynski R.A., Heskett D., Garrison K et. al. Photoelectron diffraction determination of the geometry of a clean metal surface: Ta(100). // Phys. Rev. B., 1989, V.40, P.5340.
- 145. Sebilleau D., Desjonqueres M.C., Chauveau D. et. al. Experimental and theoretical lowenergy photoelectron diffraction study of the W(001) surface: adequacy of a single scattering model. // Surf. Sci. Letters, 1987, V.85, L527.
- 146. Kim B., Chen J., Erskine J.L. et. al. Surface and bulk photoelectron diffraction from W(110) 4f core levels. // Phys. Rev. B., 1993, V.48, P.4735.
- 147. Boyer L.L., Papaconstantopoulos D.A., Klein B.M. Effect of self-consistency and exchange on the electronic structure of the transition metals V, Nb, and Ta // Phys. Rev. B, 1977, V.15, P.3685-3693.
- 148. Scofield J.H. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1976, V.8, P.129-137.
- 149. Antoine C. Z., Overview of surface measurements: what do surface studies tell us about Q-slope?, ICFA Beam Dynamics Newsletter. Issue Editor: Kim K. J., Editor in Chief: Chou W. No. 39, P. 23-34.
- 150. Гусев А.Л., Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле, М: Физматлит, 2007, 856 с.
- 151. Giaconia C., Tetot R., Defect structure and statistical thermodynamics of the transition metal monoxides TiO_x, VO_x and NbO_x. // J. Phys. Chem. Solids, 1997, V.58, P. 1041-1052.
- 152. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Гусев А.И., Губанов В.А., Курмаев Э.З., Соединения переменного состава и их твердые растворы. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.
- 153. Mohai M., Development and applications of quantitative X-ray photoelectron spectroscopy, PhD Thesis, Institute of Materials and Environmental Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academe of Science.
- 154. Ф.И.Далидчик, Б.Р.Шуб. Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия несовершенных и взаимодействующих наночастиц (оксиды металлов и углерод). // Российские нанотехнологии. Том 1, 2006, №1-2, С.82-96.
- 155. Van Bakel G., De Hosson J., Hibma T. Scanning tunneling microscopy imaging of transition-matel dichalcogenides.// Appl. Phys. Lett., 1990, V.56, №24. P. 2403-2404.
- 156. Van Bakel G., De Hosson J. Various regimes of charge-density waves in layered compounds. // Phys. Rev.B, 1992, V.46, № 4, P. 2001-2007.
- 157. Whangbo M.H., Ren J., Magonov S.N. et al. On the correlation between the scanning tunneling microscopy image imperfections and point defects of layered chalcogenides 2H-MX₂ (M = Mo, W; X = S, Se). // Surface Sci., 1995, V. 326, № 3, P. 311-326.
- 158. Плещев В.Г., Титов А.Н., Куранов А.В. Электрические и магнитные свойства диселенида титана, интеркалированного кобальтом. // ФТТ, 1997, Т.39, С.1618.