

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.1'782'784:539.89:539.213.27

СТМ-МИКРОСКОПИЯ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ NbO-СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ Nb(110)

© 2010 г. А. С. Разинкин, М. В. Кузнецов

Институт химии твердого тела, 620041 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Поступила в редакцию 22.01.2010 г.;
в окончательном варианте – 12.05.2010 г.

Методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) исследована чистая грань Nb(110) и низкоразмерные квазипериодические NbO-структуры на Nb(110), сформированные при высокотемпературном отжиге монокристалла в вакууме. Показано, что структуры NbO-типа присутствуют на поверхности Nb(110) в виде линейных рядов из 10 ± 1 атомов ниобия в окружении атомов кислорода. Высота NbO-структур над поверхностью Nb(110) и расстояние между соседними рядами определены $d \sim 1.2 \text{ \AA}$ и $L \sim 13 \text{ \AA}$, соответственно. Демонстрируются две возможные ориентации NbO-структур в направлениях $\langle 111 \rangle$ поверхности Nb(110), структуры оформлены в домены. Предложена атомная модель поверхности NbO/Nb(110).

Ключевые слова: ниобий, поверхность, сканирующая туннельная микроскопия.

ВВЕДЕНИЕ

Ниобий и сплавы на его основе традиционно используются в высокотехнологичных устройствах как сверхпроводящий материал. Они применяются в элементах, использующих эффект Джозефсона для туннелирующих электронов (СКВИД-магнитометр) [1], в сверхпроводящих резонаторах 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.

Считается, что для ниобия, как и других переходных металлов (Ti, Zr и т.д.), “нет вакуума”, т.е. даже в условиях сверхнизких давлений на его поверхности аккумулируются хемосорбированные частицы остаточных газов [6]. Предметом исследования в данной работе являются оксидные структуры, формирующиеся на поверхности ниобия альтернативным способом, а именно, за счет сегрегации примесных атомов кислорода из объема кристалла при высокотемпературном отжиге в вакууме. Химический состав и степень окисления ниобия на такой поверхности изучался нами ранее с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и фотоэлектронной дифракции (РФД) [7–9] и сделан вывод о формировании на поверхности

оксидных структур, близких к монооксиду ниобия. Средняя толщина NbO-слоя оценивалась в 0.5 нм.

В настоящей работе поверхность NbO/Nb(110) исследована методом СТМ-микроскопии с целью визуализации атомной структуры оксида, образующегося на грани Nb(110) при высокотемпературном отжиге кристалла в вакууме.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования выполнены на сканирующем туннельном микроскопе VT STM Omicron, совмещенным с электронным спектрометром ESCALAB MK II. Исследовательский комплекс состоит из камер анализатора электронного спектрометра, СТМ-микроскопа и камеры подготовки образцов, остаточный вакуум в системе поддерживался на уровне 5×10^{-9} Па. Такая конструкция прибора позволяет готовить чистую поверхность Nb(110), создавать NbO-структуры на Nb(110) и проводить *in situ* измерения РФЭС, РФД, СТМ в сверхвысоком вакууме (СВВ). Контроль состава поверхности монокристалла осуществлялся методом РФЭС [7] с использованием немонохроматического MgK_{α} -излучения (1253.6 эВ). Калибровка энергетической шкалы спектрометра проводилась по $\text{Au}4f_{7/2}$, $\text{Ag}3d_{5/2}$ и $\text{Cu}2p_{3/2}$ -линиям. Зарядка образца оценивалась по C1s-полосе углеводородных загрязнений (284.5 эВ). СТМ-измерения проводились в режиме постоянного тока с помощью атомарно острой вольфрамовой иглы при комнатной температуре.

Подготовка поверхности (110) монокристаллического ниобия (99.99%) включала в себя следующие

щие процедуры: i) ориентация Nb-кристалла и изготовление образца $10 \times 10 \times 1$ мм с поверхностью (110); ii) механическая полировка; iii) электрохимическая полировка; iv) ионная Ag^+ -чистка поверхности Nb(110) и высокотемпературный отжиг кристалла в вакууме. Для электрохимической полировки использовалась смесь кислот HF и H_2SO_4 в соотношении 1:9 [10, 11], анодное растворение поверхностных слоев ниобия проводилось при разности потенциалов 9 В, 0.03 А в течение 20 с. Для исключения повреждения поверхности Nb(110) пузырьками водорода, между катодом и анодом была установлена полимерная трековая мембрана, устойчивая к кислотам и обеспечивающая беспрепятственное прохождение продуктов реакции через поры 4 мкм. После обработки кристалл промывался дистиллированной водой и сушился в токе особо чистого аргона (99.99%).

РФЭС-анализ поверхности Nb(110) после электрохимической полировки показал, что поверхность металла окислена до Nb_2O_5 и покрыта слоем углеводородных загрязнений. Удаление оксидов и углеводородов проводилось в условиях СВВ с помощью ионной бомбардировки (Ar^+ , 4 кэВ, 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 СВВ-условиях до температуры ~ 2300 К методом вспышки (*flash*-нагрев) с целью удаления имплантированного в поверхностные слои аргона и формирования бездефектной структуры поверхности Nb(110). Процедура бомбардировки поверхности ионами аргона и *flash*-нагрева циклически повторялась, продолжительность каждого цикла составляла ~ 20 мин. 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 5×10^{-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 Nb-монокристалла. Для проведения *flash*-нагрева Nb-кристалла до высоких температур (до 2300 К) в камере подготовки спектрометра ESCALAB MK 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. 1. Все элементы источника электронов и столика-держателя выполнены из тугоплавких материалов (Ta) и смонтированы на керамическом основании. В качестве источника электронов (горячий катод) использовалась W-проволока толщиной 0.25 мм и длиной ~ 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_k) 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 ~ 3 –4 мм. Предполагается, что большая часть электронов, вылетевших с катода, собирается на образце и Ta-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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

СТМ-микроскопия поверхности Nb(110). На рис. 2 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), наблюдается рельеф размерностью 10–15 нм и следы механической полировки поверхности с периодичностью порядка 200 нм. Шероховатость, измеренная СТМ, составляет примерно 10–15 Å, т.е. до шести плоскостей решетки Nb(110) ($d_{110} = 2.33$ Å). Можно предположить, что при ионной Ar^+ -бомбардировке происходит неравномерное травление поверхности Nb(110) на дефектах, созданных на стадиях предварительной подготовки (механической и электрохимической полировки), естественного окисления поверхности кристалла при хранении на воздухе и собственно воздействия ионного Ar^+ -пучка.

После ионной Ar^+ -чистки Nb-кристалл был нагрет в вакууме до температуры ~ 2300 К электронным пучком, выдержан при данных условиях 2 мин и достаточно быстро (10–15 мин) охлажден до температуры, близкой к комнатной. Отметим, что нагрев образца пучком электронов проводился не с тыльной стороны, а с лицевой. СТМ-изображение поверхности Nb(110) после такой обработки показано на рис. 3. Видно, что за счет интенсивной диффузии

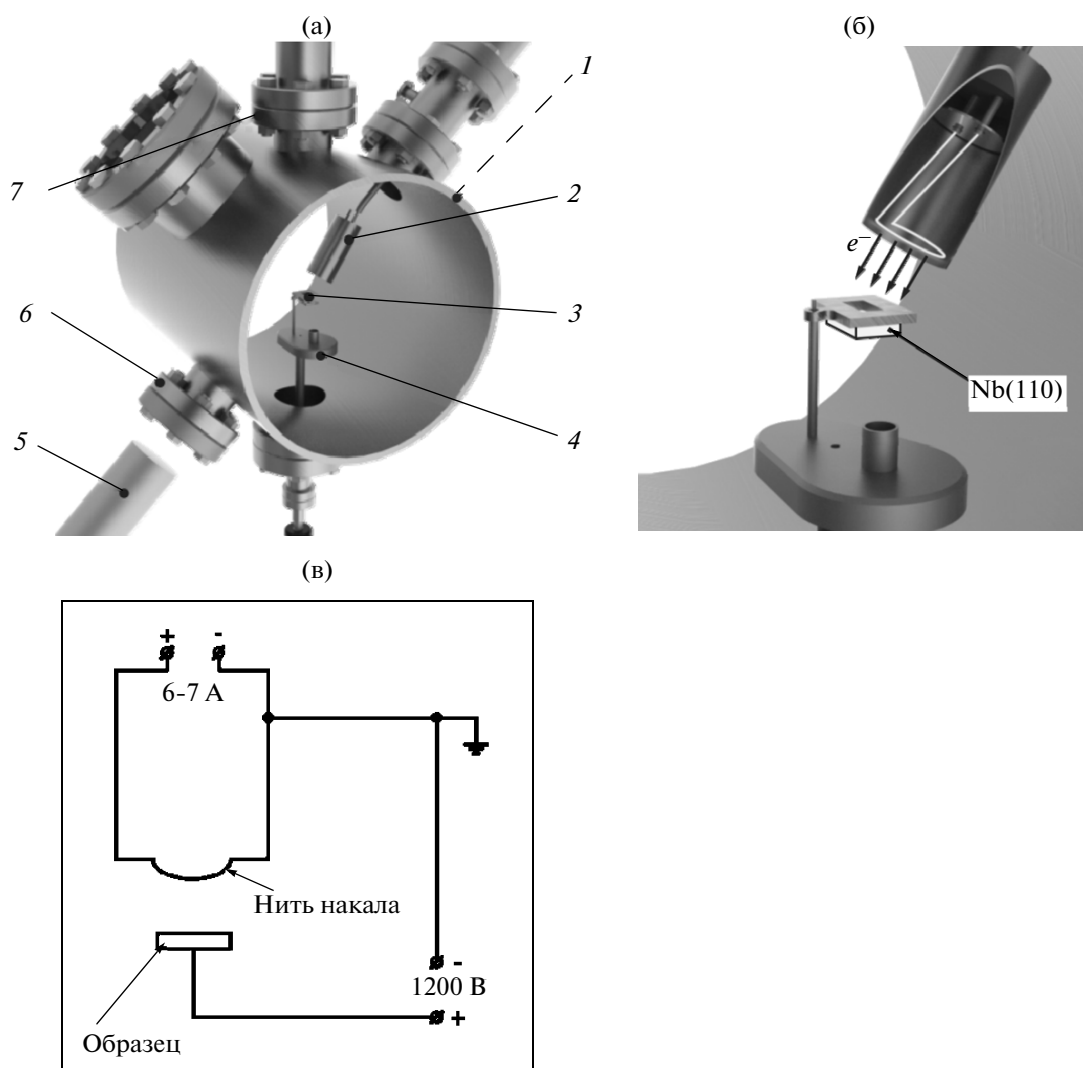


Рис. 1. Высокотемпературная вакуумная ячейка в камере подготовки спектрометра ESCALAB MK II:

а – общий вид; б – источник электронов; 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.

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. 3 участка составляет 2 мкм^2 , а суммарный перепад высоты – всего 1.65 нм , наблюдаемые ступеньки соответствуют одному или двум монослоям грани Nb(110). Среднее значение высоты одной ступеньки составляет $2.3 \text{ \AA}$, что близко к объемному значению межслоевого расстояния чистого ОЦК-ниобия в направлении [110] ($d = 2.33 \text{ \AA}$). Можно предположить, что при столь высоких температурах отжига удастся 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 работах [7–9, 12] обсуждались результаты РФД-анализа и квантовохимических 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 $0.1 \text{ \AA}$. Сделанные СТМ-оценки высоты монокристаллических ступенек (рис. 3в) также свидетельствуют против значительных релаксационных эффектов на поверхности Nb(110). Только в

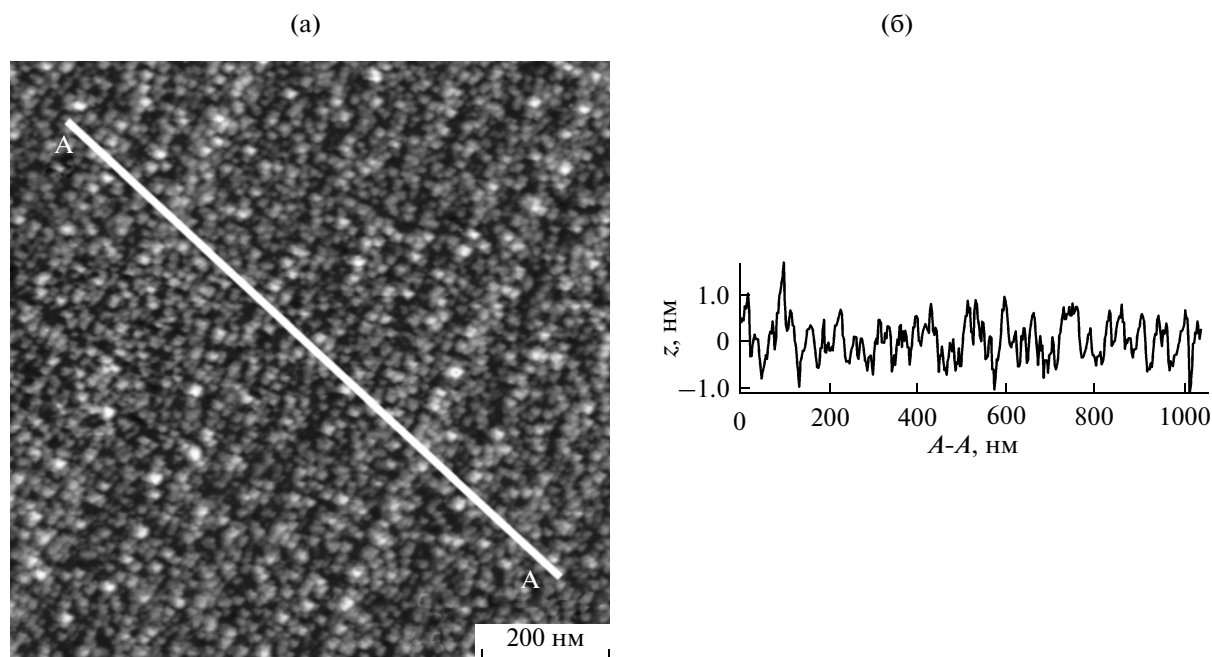


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности монокристалла Nb(110) ($V = 0.1$ В, $I = 2.6$ нА) после бомбардировки ионами Ag^+ , площадь анализа 1 мкм. Топологический профиль поверхности вдоль направления, указанного на СТМ-изображении.

одном случае, а именно, на верхней моноатомной ступеньке регистрируется небольшое уменьшение межслоевого расстояния до значения $2.2 \text{ \AA}$, т.е. на величину примерно 5%. Однако, сама ступенька выделена слабо (это маленький выступ на профильном разрезе $A-A$) и точность определения высоты ступеньки составляет $\pm 0.05 \text{ \AA}$. 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. 3а). 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 $\sim 110^\circ$ 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.

СТМ-микроскопия поверхности NbO/Nb(110). На следующем рисунке (рис. 4) представлены СТМ-изображения поверхности Nb(110) с регулярными

NbO-структурами. Данные структуры формируются на поверхности Nb(110) при нагреве монокристалла ниобия в вакууме до $1800\text{--}2200 \text{ K}$ (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 Nb_2O_5 и NbO_2 распадаются при высоких температурах и 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 K [13].

Как показано на рис. 4а, рельеф поверхности представлен террасами, на которых формируются линейчатые наноструктуры оксида ниобия. Высота ступеней между террасами не превышает один-два монослоя. На рис. 4б показан профиль по высоте вдоль направления $A-A$ (рис. 5.8а) и оценена высота ступенек для двух террас: $\sim 2.5 \text{ \AA}$ и $\sim 4.9 \text{ \AA}$. Это кратно межслоевым расстояниям (1 и 2 монослоя) ГЦК-решетки NbO ($2.43 \text{ \AA}$), т.е. мы имеем дело не с монослойными ступеньками чистого металла, а ступеньками из структур NbO с ориентацией (111). Средняя ширина монослойных террас составляет $40\text{--}60 \text{ nm}$. Размер террас определяется как отклонением исходной поверхности от плоскости Nb(110), так и шероховатостью, возникающей на этапах ее подготовки. Ориентируясь на длину террасы и высоту

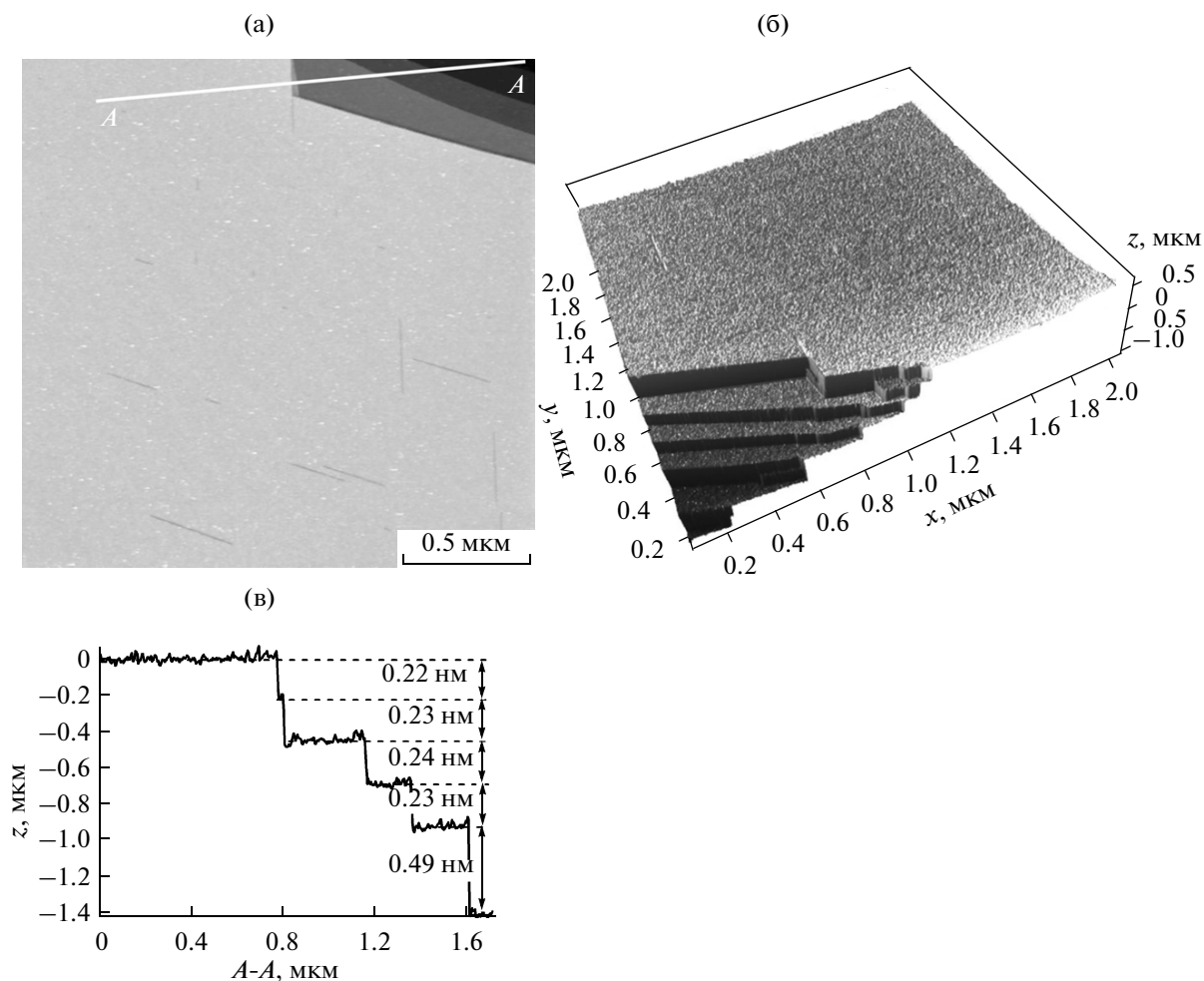


Рис. 3. СТМ-изображение поверхности монокристалла Nb(110) ($V = 0.1$ В, $I = 2.6$ нА) после бомбардировки ионами Ag^+ и термического отжига в вакууме 10^{-8} Па при $T > 2200$ К.

ступенек можно оценить отклонение созданной нами поверхности от плоскости (110), которое составляет $\sim 0.24^\circ$ (по данным лауэ-метода отклонение не превышает 1°).

Регулярные NbO-структуры на Nb(110) визуализируются СТМ-методом в виде линейных цепочек из атомов Nb*, собранных, примерно, по 10 ± 1 атомов. Атомы кислорода, как и ожидалось, не визуализируются СТМ-методом, однако по данным РФД [9] они располагаются как внутри цепочек между и ниже атомов ниобия, а также рядом с Nb-рядами. На СТМ-изображениях поверхностей переходных металлов после экспозиции в кислороде, 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 [14, Surger Ch.]. Следовательно, в СТМ-изображениях поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$ яркие цепочки связываются с атома-

ми ниобия, а темные ряды, разделяющие смежные короткие цепочки, представлены кислородом.

На СТМ-изображениях (рис. 4 и 5) видно, что равновероятны две возможные ориентации NbO-структур на поверхности Nb(110): структуры упорядочиваются в направлениях $\langle 111 \rangle$, а именно $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$ 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 $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$ плоскости Nb(110), а размер ребра отдельной фасетки определяется длиной NbO-цепочек. При этом возможны различные варианты. Например, на рис. 4, показан участок поверхности, где вблизи моноатомных ступенек происходит кон-

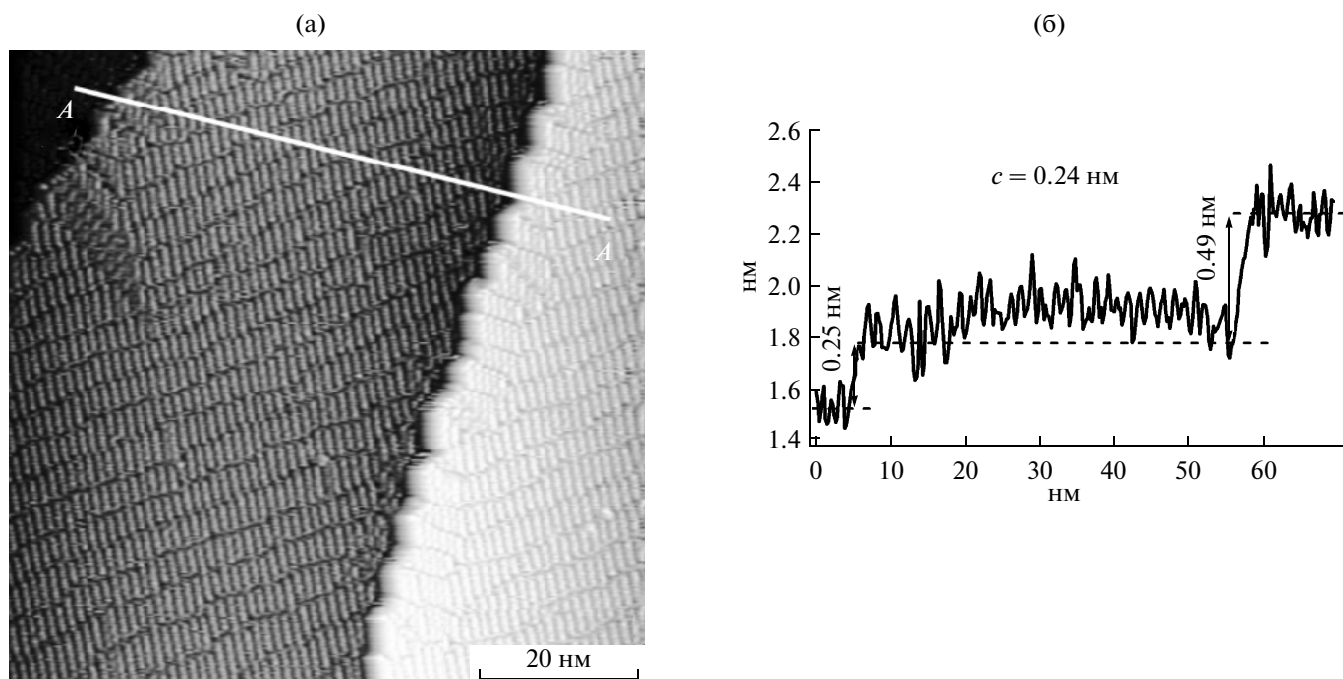


Рис. 4. СТМ-изображение поверхности NbO/Nb(110) после высокотемпературного отжига монокристалла Nb(110) ($V = 0.25$ В, $I = 3$ нА) в СВВ-условиях до 1800–2200 К:

а – изображение участка поверхности (80×80 нм); б – профиль вдоль направления А–А.

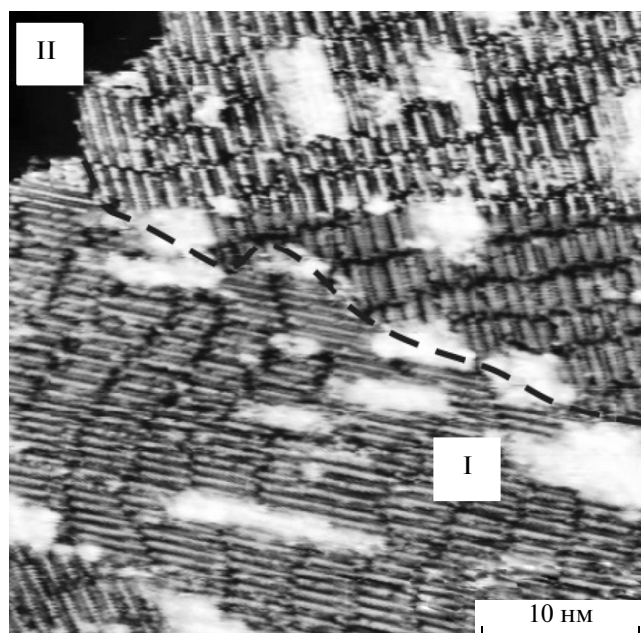


Рис. 5. СТМ-изображение поверхности NbO/Nb(110) 40×40 нм ($V = 1$ В, $I = 3$ нА). Видны участки (домены) с двумя возможными ориентациями цепочек NbO-структур. Пунктиром обозначена граница между доменами. Цифрами I и II обозначены террасы, располагающиеся на уровнях с разностью высот в 1.15 нм.

курения между NbO-структурами двух ориентаций, при этом доминирующая ориентация формируется на некотором расстоянии от края ступеньки. На рис. 5, 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 хорошо виден результат “старения” поверхности NbO/Nb(110), когда после длительного хранения в условиях вакуума на поверхности формируются аморфные “облака” либо из высших оксидов, либо адсорбатов, например, углеводов.

Для анализа поверхностных квазипериодических структур NbO на Nb(110) мы использовали фурье-анализ. На рис. 6 представлен результат СТМ-сканирования участка поверхности и фурье-образ полученного изображения. Как и ожидалось, на поверхности NbO/Nb(110) имеет место сверхструктурное упорядочение. Атомы ниобия на поверхности группируются в линейные ряды по 10 ± 1 атомов. Расстояние между атомами в рядах составляет 3.3 Å. Параметры упорядочения вдоль направлений a , b определены как 12.7 и 34.7 Å соответственно. Полученные параметры несколько отличаются от результатов [14], ко-

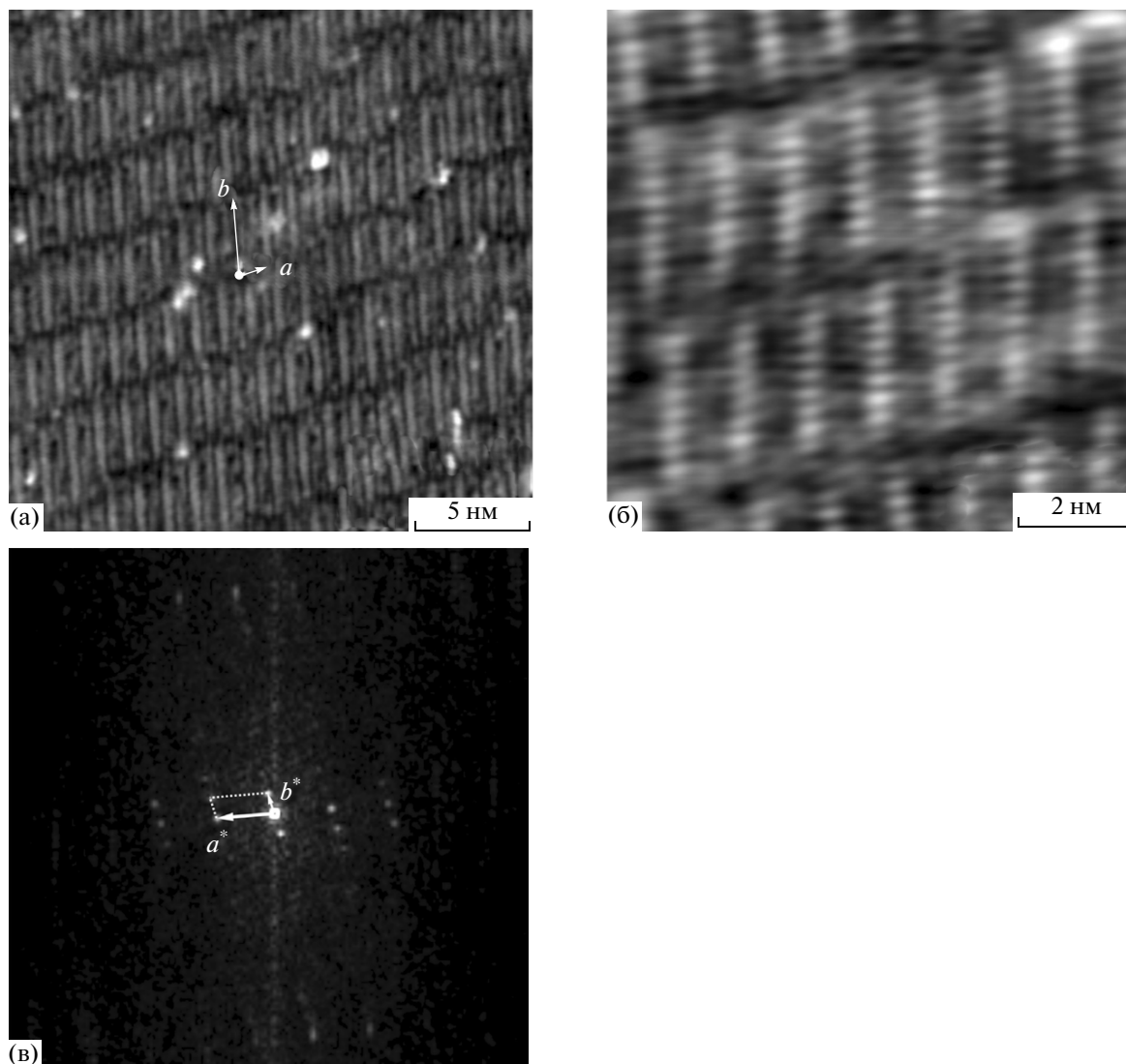


Рис. 6. Сверхструктурное упорядочение на поверхности NbO/Nb(110) после высокотемпературного отжига в СВВ: а – СТМ-изображение 20×20 нм ($V = 0.08$ В, $I = 1.5$ нА); б – СТМ-изображение 10×10 нм – в – сверхструктурные рефлекссы на Фурье-преобразовании.

торые сообщали о сопоставимых по величине длине цепочек и расстоянию между ними – примерно, $30 \text{ \AA}$.

В наших СТМ-экспериментах также встречаются участки (например, один из доменов на рис. 5), где NbO-структуры располагаются достаточно далеко друг от друга. Однако, в большинстве случаев длина Nb*-цепочек составляет примерно $\sim 30 \text{ \AA}$, а расстояние между рядами $\sim 12\text{--}13 \text{ \AA}$. В этом плане наши результаты полностью совпадают с данными [15]. Возможно, причина кроется в условиях формирования NbO-структур на поверхности Nb-металла: в работе [14] данные структуры получали при температуре ~ 1300 К, в то время как в наших исследованиях и экспериментах [15] использовались более высокие температуры $1500\text{--}2200$ К. 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.

В работах [9, 14, 15] обсуждались результаты угловой зависимости РФЭС-спектров Nb $3d$ и O $1s$ поверхности NbO/Nb(110), из которых извлекалась информация о толщине оксидного слоя. Было показано [9], что в рамках островковой модели, когда линейные NbO-структуры покрывают только 50% поверхности металла, толщина оксидного слоя составляет $\sim 5 \text{ \AA}$, т.е. примерно два ниобия в структуре оксида. Ниже мы попробуем оценить высоту NbO-структур над поверхностью Nb(110) методом СТМ-микроскопии.

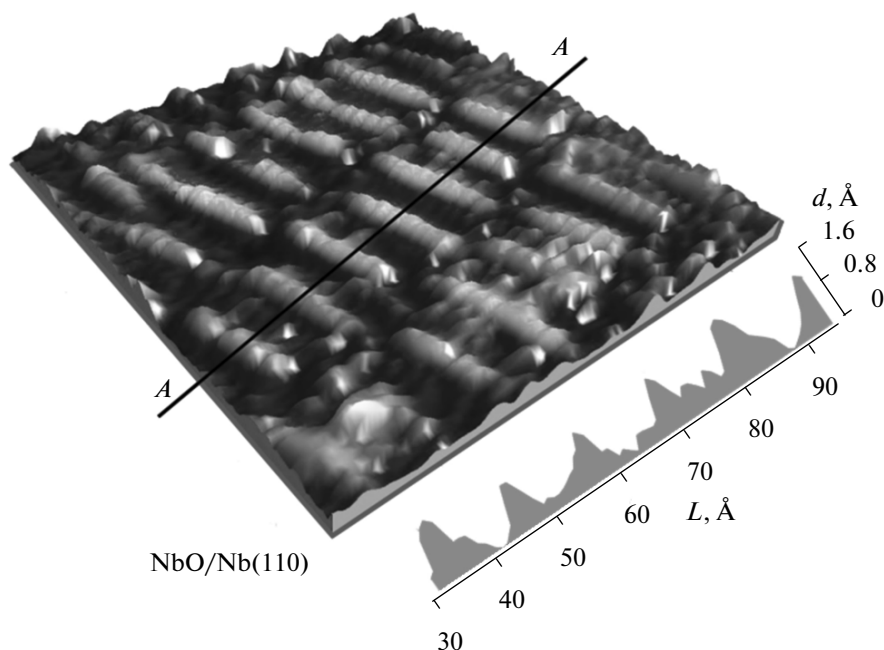


Рис. 7. Трехмерное СТМ-изображение поверхности NbO/Nb(110), 6.5×6.5 нм ($V = 0.08$ В, $I = 1.5$ нА). Ниже приведен топографический профиль поверхности вдоль направления A—A.

На рис. 7 представлено трехмерное СТМ-изображение участка поверхности NbO/Nb(110), которому в обычном двухмерном формате соответствует СТМ-картина на рис. 6б. Ниже показан топографический профиль поверхности вдоль направления A—A, пересекающего ряд параллельных Nb*-цепочек. Можно оценить высоту Nb*-цепочек относительно поверхности металла и расстояние между линейными NbO-структурами вдоль направления $\langle 001 \rangle$ на поверхности Nb(110). Высота оксидных структур составляет $d \sim 1.2$ Å, а расстояние между ними — $L \sim 13$ Å. Подобные СТМ-эксперименты проводились в работе [15], где высота Nb-цепочек d оценивалась в 0.8 ± 0.2 Å при толщине оксидного слоя 1.4 ± 0.3 моно-слоя и в работе [14], определяющей высоту d на уровне 0.8 ± 1.0 Å.

Как видим, СТМ-микроскопия 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*-рядами. 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 туннель-

ная микроскопия, напротив, показывает только топографию NbO-структур относительно поверхности металла, но не определяет истинную толщину оксидного слоя.

Модель формирования поверхности NbO/Nb(110). Оксидные структуры на поверхности Nb(110) после температурной обработки в вакууме и/или адсорбции кислорода ранее исследовались несколькими исследовательскими группами [14–16]. Все авторы сходятся во мнении, что на поверхности металла формируется слой NbO. Однако, по мнению одной группы ученых [15] представляет собой периодически расположенные нанокристаллы NbO, другие предполагают [14, 16] формирование поверхностных сверхструктур, являющихся предшественниками роста эпитаксиального NbO-слоя. Выполненные нами РФЭС, РФД [7–9] и СТМ-исследования свидетельствуют в пользу последнего варианта.

На рис. 8 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 известно, имеет дефектную структуру типа NaCl с упорядочением 25%-ных 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

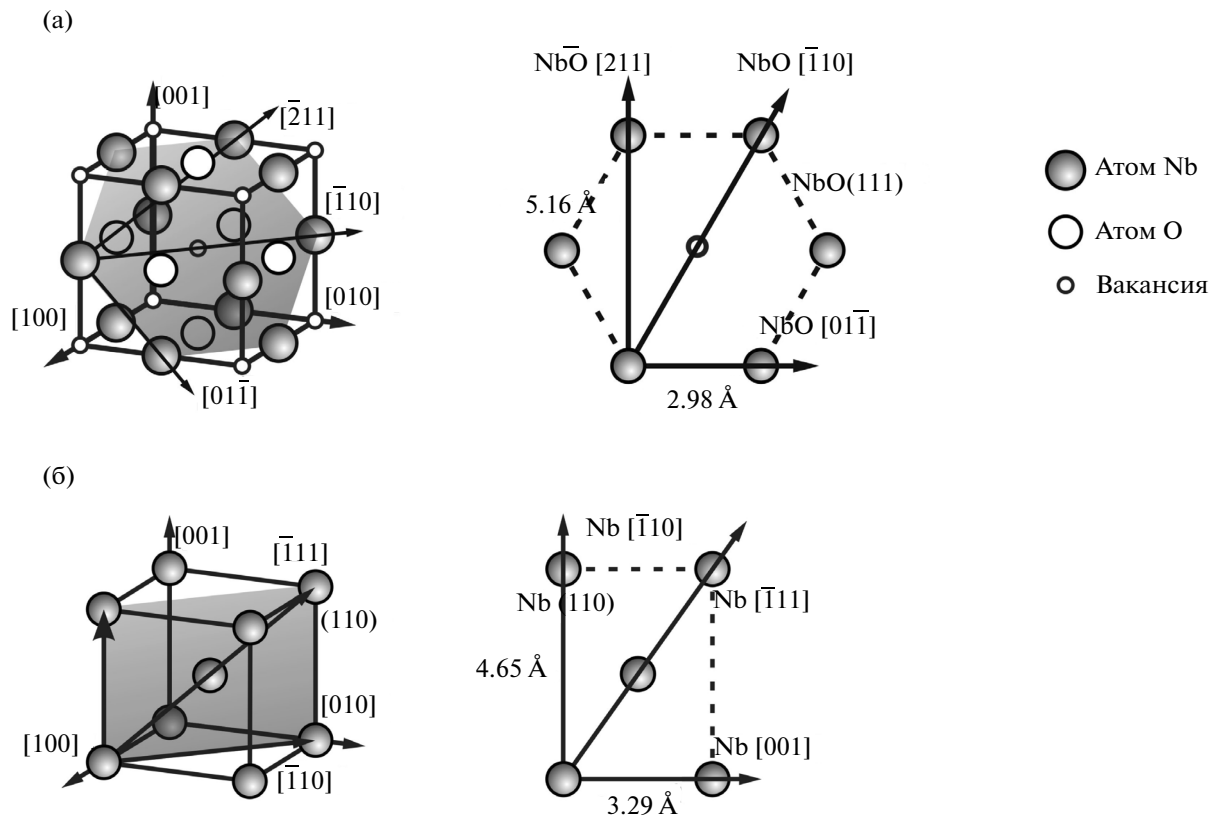


Рис. 8. Элементарные ячейки ОЦК-Nb и ГЦК-NbO с выделенными плоскостями Nb(110) и NbO(111).

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 (Н–В) и Курдюмова–Закса (К–З) в зависимости от отношения $r = d_{\text{ГЦК}}/d_{\text{ОЦК}}$ ближайших расстояний между соседями, эти вопросы хорошо изучены и характерны для многих систем металл-металл.

В случае поверхности NbO/Nb(110) дифракционный ДМЭ-анализ [15] свидетельствует об угловом сдвиге на $\sim 5^\circ$ атомных Nb*-рядов формирующейся NbO-структуры (направление $[\bar{1}10]_{\text{ГЦК}}$) относительно рядов подложки Nb(110) (направление $[\bar{1}11]_{\text{ОЦК}}$). Для такого варианта в большей степени подходит правило согласования Курдюмова-Закса. Здесь, однако, ряды $[\bar{1}10]_{\text{ГЦК}}$ должны располагаться параллельно $[\bar{1}11]_{\text{ОЦК}}$, а ряды $[\bar{1}0\bar{1}]_{\text{ГЦК}}$ развернуты на 5.26° относительно $[001]_{\text{ОЦК}}$. Для поверхностного слоя NbO(111) на Nb(110) параметр $r = 1.042$ немного меньше идеального значения Курдюмова–Закса $r_{\text{КЗ}} = 1.0887$, но значительно отличается от оптимальной вели-

чины альтернативной Н–В-ориентации. По мнению авторов [14] причина, по которой правило К–З в полной мере не подходит для описания интерфейса NbO/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-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. 9 приведена схематичная модель поверхности NbO_x/Nb(110), построенная на основании проведенных нами РФЭС УР, РФД и СТМ-экспериментов и теоретических расчетов.

Отличие представленной модели от вариантов, предложенных другими авторами [14–16], заключается в том, что мы впервые обнаружили две химически неэквивалентные формы кислорода (O_I и O_{II}) в поверхностном NbO-слое [7–9], определили их точное соотношение 2 : 1 и установили структурные позиции на поверхности. Было доказано, что

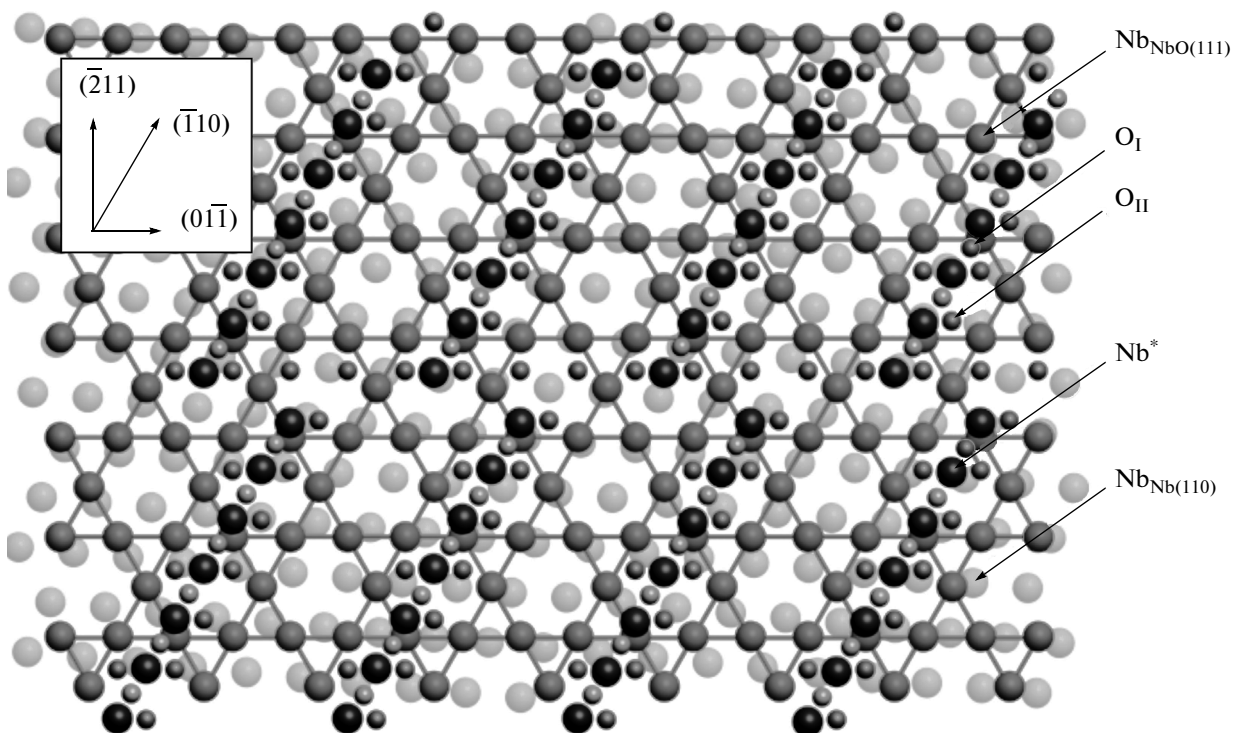


Рис. 9 Модель поверхности NbO/Nb(110):

$Nb_{Nb(110)}$ — атомы Nb поверхности Nb(110); $Nb_{NbO(111)}$ — атомы Nb в верхнем слое подложки с ГЦК-упаковкой NbO(111); Nb^* — ниобий в рядах на поверхности; O_I и O_{II} — позиции двух форм кислорода.

обе формы кислорода располагаются примерно на одной высоте над поверхностью кристалла. Это противоречит модели [15], 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/Nb(110) еще не формируется. В то же время, в отличие от ряда других моделей [14] мы допускаем существование интерфейсного слоя Nb, который расположен на поверхности Nb(110), но имеет решетку ГЦК-структуры слоя NbO(111), это согласуется с нашими экспериментами по фотоэлектронной дифракции и теоретическими расчетами РФД.

В результате предлагаемая нами модель (рис. 9) 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 $[\bar{1}10]$. Примерно одна треть кислорода локализована в структуре Nb^* -рядов, атомы O распо-

лагаются между атомами металла в линейных цепочках и ниже Nb^* -атомов. Оставшиеся две трети кислорода локализованы непосредственно около Nb^* -рядов, формируя упорядоченную структуру O-подрешетки, близкую к таковой в NbO_{ГЦК}.

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 $[\bar{1}10]_{ГЦК}$ и $[\bar{1}11]_{ОЦК}$; 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 (рис. 5.13); iii) наконец, половина атомов Nb^* в рядах “приподнята” относительно гексагонального Nb-монослоя на лишние $\sim 0.6 \pm 0.2$ Å, в итоге Nb-ряды приобретают “пилообразный” вид.

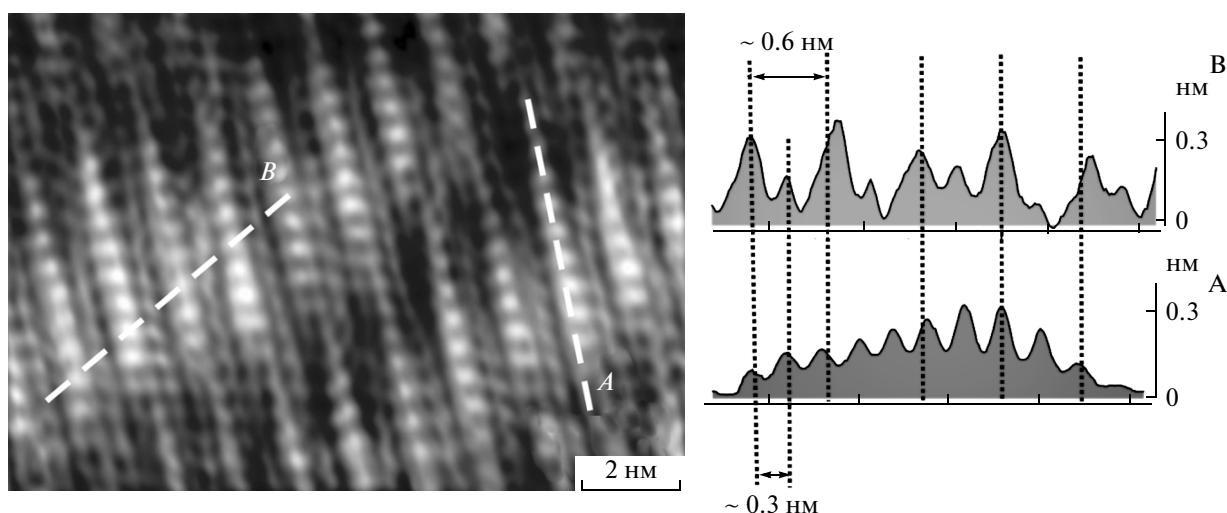


Рис. 10. СТМ-изображение поверхности NbO/Nb(110) ($V = 0.02$ эВ, $I = 10$ нА), созданной при $T > 2000$ К. Топологический профиль расположения атомов над поверхностью вдоль направлений А–А' и В–В'.

Последний вывод сделан нами на основании РФД-экспериментов и расчетов [9]. Однако СТМ-данные, в частности, анализ топологии поверхности (рис. 7) не подтверждают столь значительного смещения Nb-атомов в цепочках. В то же время, в ряде наших СТМ-экспериментов и аналогичных опытах других исследователей [14] наблюдалось искажение Nb-рядов по высоте на величину порядка $0.5 \text{ \AA}$. 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/Nb(110) термическим отжигом в СВВ, 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. 10 представлен пример нетипичного случая, когда СТМ регистрирует максимально плотную упаковку NbO-рядов на поверхности Nb(110).

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-рядов последние сильно деформируются и амплитуда изгиба цепочек из Nb-атомов достигает $3 \text{ \AA}$. Это доказывает, что искажения NbO-структур на поверхности Nb(110) имеют место и масштаб этих искажений зависит от ряда факторов, включающих как условия синтеза, так и собственно природу формирования интерфейса решеток NbO(111)_{ГЦК} и Nb(110)_{ОЦК}.

Таким образом, можно заключить, что сегрегация кислорода на Nb(110) при отжиге в СВВ-

условиях до температур 2200 К приводит к формированию кислород-индуцированных поверхностных структур в виде линейных рядов, развернутых на 5° против часовой стрелки относительно направлений $[\bar{1}11]$ 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.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 08-03-00043).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corato V., Rombetto S., Silvestrini P. et al. 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.
3. Gol'tsman G.N., Okunev O., Chulkova G. et al. Picosecond superconducting single-photon optical detector // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 705–707.
4. Shirakashi J., Matsumoto K., Miura N., Konagai M. Room temperature Nb-based single-electron transistors // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1998. V. 37. P. 1594–1598.
5. Topfer H., Harnisch T. Uhlmann, Peculiarities of RS-FQ applications with high-Tc Superconductors – 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.

7. Разинкин А.С., Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$ // ФММ. 2008. Т. 106. № 1. С. 59–69.
8. Разинкин А.С., Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. Поверхностные квазипорядоченные наноструктуры $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$: исследование методами поверхностного анализа // Известия РАН, сер. физ. 2008. Т. 72. № 10. С. 1395–1399.
9. Кузнецов М.В., Разинкин А.С., Шалаева Е.В. Фотоэлектронная спектроскопия и дифракция поверхностных наноразмерных структур $\text{NbO}/\text{Nb}(110)$ // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 536–543.
10. Saito K. High accelerating gradients in niobium L-Band cavities // Particle Accelerators. 1997. V. 60. P. 193.
11. Lilje L., Matheisen A., Proch D. et al. Improved Surface Treatment of the Superconducting TESLA Cavities // Nucl. Inst. Meth. 2004. A 516. № 2–3. P. 213–227.
12. Шеин К.И., Шеин И.Р., Медведева Н.И. и др. Эффекты атомной релаксации и электронное строение (100) и (110) поверхностей ниобия // ФММ. 2006. Т. 102. № 6. С. 604–610.
13. An B., Fukuyama S. Surface structures of clean and oxidized Nb(100) by LEED, AES, and STM // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 115423–8.
14. Surger Ch., Schock M. Oxygen-induced surface structure of Nb(110) // Surface Sci. 2001. V. 471. P. 209–218.
15. Arfaoui I., Cousty J., Guillot C. A model of the $\text{NbO}_{x \sim 1}$ nanocrystals tiling a Nb(110) surface annealed in UHV // Surface Sci. 2004. V. 557. P. 119–128.
16. Matsui F., Fujikado M. Structural analysis of oxygen segregated Nb(110) surface by photoelectron diffraction // Czechosl. J. of Phys. 2006. № 1. P. 61–68.