

УДК 669.295:539.211:538.915

**ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ДИФРАКЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР NbO/Nb(110)**

© 2009 М.В. Кузнецов*, А.С. Разинкин, Е.В. Шалаева

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург**Статья поступила 19 ноября 2008 г.*

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции (РФЭС и РФД) исследованы кислород-индуцированные поверхностные структуры на грани Nb(110), сформированные в результате сегрегации кислорода из объема кристалла при термическом отжиге до 2000 К в вакууме и/или адсорбции кислорода *in situ* при температурах выше 1100 К. Методом РФЭС исследованы электронные состояния Nb3*d*, O1*s* и спектры валентной полосы поверхности NbO_x/Nb(110), результаты сопоставлены с данными для оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅. Показано, что атомы ниобия, входящие в состав поверхностных "оксидных" структур на Nb(110), с точки зрения ближайшего окружения и химической связи подобны состояниям металла в NbO. Толщина слоя NbO_x оценена в 0,5 нм. Выделено два химически неэквивалентных состояния кислорода на Nb(110), предположительно: атомарный хемосорбированный кислород на участках чистой поверхности монослоя Nb с гексагональной упаковкой и кислород в составе NbO_x-подобных линейных кластеров на Nb(110). Модель поверхности NbO_x/Nb(110) учитывает искажение структуры кластеров NbO_x: периодическое смещение атомов металла в Nb-цепочках по высоте и изменение углов связей Nb—O.

Ключевые слова: РФЭС, РФД, СТМ, поверхность, ниобий, оксид ниобия, поверхностные структуры.

ВВЕДЕНИЕ

Ниобий и сплавы на его основе благодаря своим сверхпроводящим свойствам традиционно используются в высокотехнологичном научном, медицинском и промышленном оборудовании. Отметим такие примеры применения ниобия, как СКВИД-магнетометры в ядерных магнитных томографах, высокочастотные ячейки в ускорителях элементарных частиц, сверхпроводящие соленоиды и т.д. В ряде задач, где требуется высокое качество поверхности Nb или используются тонкие Nb-пленки, чистота поверхности от оксидов и иных загрязнений выступает на первый план. Оказалось, что получить и сохранить чистую поверхность ниобия крайне сложно даже в условиях сверхглубокого вакуума, для этого нужен отжиг кристалла до 2500 К и вакуум лучше 10⁻⁸ Па. Эксперименты по очистке поверхности кристалла ниобия или осаждению тонких Nb-пленок в вакууме выявили, однако, интересный феномен: на поверхности формируются квазиупорядоченные структуры, индуцированные примесями кислорода. Данные структуры представляют самостоятельную ценность, в частности, они могут быть использованы в устройствах наноэлектроники, например, в качестве матрицы для упорядоченного размещения магнитных ионов и т.д. Но на первом этапе они должны быть подробно исследованы современными методами поверхностного анализа.

Наиболее подробно поверхностные структуры на ниобии изучены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [1—4], здесь удалось выделить цепочки из атомов ниобия на

* E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

поверхностях Nb(110) и Nb(100) и определить параметры периодических кислород-индуцированных структур на металле. Метод СТМ, однако, малочувствителен к кислороду, и позиции данных атомов на поверхности пока остаются неизвестными. Для определения структурной локализации кислорода и его химической природы полезно привлечь специализированные спектральные и дифракционные методы поверхностного анализа, например, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФЭС и РФД) [5, 6].

В настоящей работе методами РФЭС с угловым разрешением (РФЭС УР) и РФД исследована поверхность Nb(110) после высокотемпературного отжига в вакууме до ~2000 К. Авторы ставят перед собой цель оценить толщину оксидного слоя, установить соотношение O/Nb в поверхностной структуре, определить химическое состояние атомов ниобия и, что особенно важно, исследовать состояние и структурную локализацию кислорода на грани Nb(110). Отдельно рассматриваются и обсуждаются спектры валентной полосы поверхности O/Nb(110).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика подготовки поверхности Nb(110) включала в себя процедуры механической и электрохимической полировки ориентированного среза монокристалла Nb. Образец размером 8×10×2 мм крепили на молибденовом держателе и помещали в камеру подготовки спектрометра ESCALAB МК II, где поддерживали вакуум на уровне 10⁻⁸ Па. Поверхность Nb(110) обрабатывали пучком Ag⁺ энергией 4 кэВ под касательным углом с вращением образца в течение 30 мин. Далее образец отжигали методом вспышки электронным пучком до температуры 1800—2000 К в условиях сверхвысокого вакуума. Температуру контролировали пирометром. Было проведено десять циклов ионной бомбардировки и температурного отжига. После ионной чистки Ag⁺ на поверхности отсутствуют примеси углерода, азота и кислорода, РФЭ спектр поверхности представлен только линиями электронных состояний ниобия. После температурного прогрева (1800—2000 К) на поверхности появляется кислород, причем содержание его слабо зависит от числа циклов Ag⁺/отжиг при подготовке поверхности. Считается, что кислород сегрегирует на поверхности из объема металла и формирует поверхностные структуры, описанные в работах [1—4]. Для того чтобы увеличить степень покрытия кислородом поверхности и улучшить качество NbO_x-подобных структур, в ряде экспериментов поверхность O/Nb(110) выдерживали при давлении кислорода 10⁻⁶ Па в течение ~8 ч при температуре 1100 К.

Анализ состава и химического состояния элементов на поверхности проведен методом РФЭС, данные о структуре поверхностных слоев получены методом РФД. Все измерения поверхности NbO_x/Nb(110) проведены *in situ* в камере анализатора электронного спектрометра ESCALAB МК II. При записи РФЭ спектров использовали немонахроматическое MgK_{α1,2}-рентгеновское излучение ($E = 1253,6$ эВ). Спектрометр откалиброван по линии Au 4f_{7/2} ($E_{св} = 84,0$ эВ). Погрешность измерения энергии связи составляла 0,05 эВ. РФД эксперимент выполнен на основе угловых зависимостей интенсивности линий Nb3d и O1s. Сканирование проводили по азимутальному углу от 0 до 360° в плоскости вращения поверхности кристалла и полярному углу от 15 до 90° между осью анализатора и поверхностью образца; шаг сканирования составлял 2,5 и 5° для линий Nb3d и O1s соответственно. Телесный угол сбора фотоэлектронов изменялся от 25° для РФЭС до 2° для РФД экспериментов. Результаты РФД измерений представлены в виде дифракционных 2π-картин, построенных по типу стереографических проекций. Теоретические РФД картины рассчитаны методом Rehr—Albers (R—A) в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

РФЭС Nb3d и O1s поверхности NbO_x/Nb(110). РФЭС традиционно используют для анализа химических состояний атомов на поверхности твердых тел. Поэтому не удивительно, что поверхностные кислород-индуцированные структуры на Nb(110) подробно изучали методом

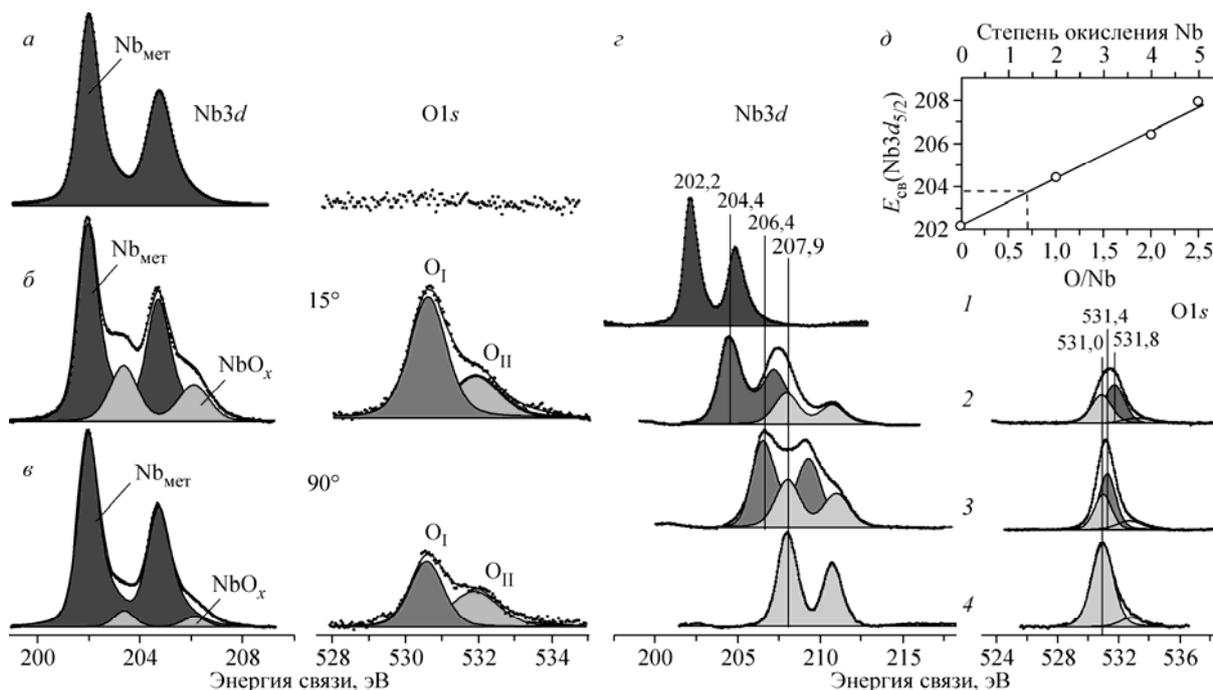


Рис. 1. РФЭС УР исследование спектров Nb3d и O1s поверхности чистого металла Nb(110) (а) и NbO_x/Nb(110) для двух углов анализа: 15° (б) и 90° (в). Спектры объемных образцов системы Nb—O (д): Nb (1), NbO (2), NbO₂ (3) и Nb₂O₅ (4). Химический сдвиг Nb3d при переходе от металла к пентаоксиду ниобия (д)

РФЭС [2, 4]. Основным вопросом, который интересовал исследователей, — это степень окисления атомов ниобия Nb*, формирующих на поверхности линейчатые структуры. Данные атомы могут находиться либо в металлической форме Nb⁰, 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 полос Nb3d_{5/2,3/2} при определенных энергиях связи (E_{св}), поэтому можно достаточно точно интерпретировать химическое состояние атомов Nb* исходя из положения соответствующих линий в энергетическом РФЭ спектре.

В действительности, однако, ситуация выглядит сложнее. Глубина анализа метода РФЭС в зависимости от угла регистрации фотоэлектронов варьируется от ~1 до ~3 нм, в то время как толщина поверхностных структур на Nb(110), согласно литературным данным, оценивается всего в ~0,4 нм. Это означает, что основная часть спектра Nb3d сформирована фотоэмиссией от Nb-подложки, и для выделения интересных полос от поверхностных атомов Nb* требуется процедура разложения спектра Nb3d 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 спектров Nb3d Nb(110) с оксидными структурами на поверхности, на наш взгляд, выполнены не совсем корректно [2, 4]. Здесь при описании суммарного спектра Nb3d использовано неоправданно большое число модельных полос, при этом каждая из составляющих сильно отличается от реальных спектров металла и его оксидов.

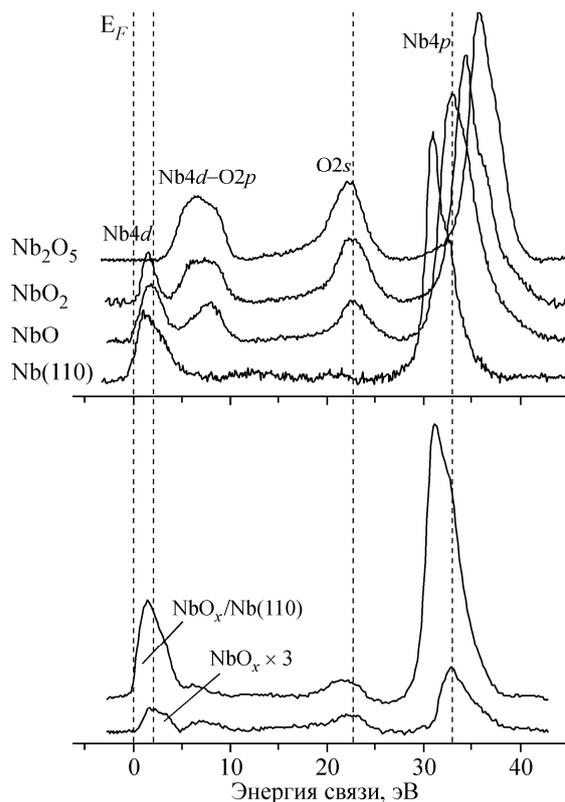
В настоящей работе мы использовали иной подход. На начальном этапе методом РФЭС исследовали оксиды NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ и чистую поверхность Nb(110), для всех образцов записали спектры Nb3d и O1s основных уровней (рис. 1) и спектры валентных полос (рис. 2). Анализ электронных спектров бинарных оксидов и металла позволил установить индивидуальные параметры линий РФЭС данных соединений: энергетическое положение, ширину на полувысоте максимумов, соотношение распределений Лоуренс/Гаусс для описания "хвостов" ли-

Рис. 2. РФЭ спектры ВП оксидов Nb_2O_5 , NbO_2 , NbO и поверхности (110) металлического ниобия. На нижнем графике показаны спектры ВП поверхности $NbO_x/Nb(110)$ при угле регистрации 15° и разностный спектр — результат вычитания из спектра ВП $NbO_x/Nb(110)$ спектра чистой поверхности $Nb(110)$

ний, параметры асимметрии спектров. Получены следующие значения энергии связи $Nb3d_{5/2}$ -полос: 202,0 эВ для металлического ниобия, 204,4 для NbO , 206,4 эВ для NbO_2 и 207,9 эВ для Nb_2O_5 . Эти величины хорошо согласуются с данными работ [2, 8]. Отметим, что на поверхности низших оксидов NbO и NbO_2 присутствует тонкий пассивирующий слой Nb_2O_5 , который полностью не удаляется даже после механической обработки поверхности алмазным скребком в вакуумной камере спектрометра. Соответственно в спектрах внутренних уровней $Nb3d$ и $O1s$ и валентных полос присутствует составляющая от высшего оксида, пусть и не столь значительная по величине. Максимумы от Nb_2O_5 не мешают определению параметров спектров $Nb3d$ оксидов NbO и NbO_2 и используются для калибровки шкалы энергии связи.

На следующем этапе мы исследовали спектры $Nb3d$ и $O1s$ поверхностных кислород-индуцированных структур на $Nb(110)$. Спектры записывали для разных углов эмиссии фотоэлектронов с шагом 5° в диапазоне от 90 до 15° относительно поверхности образца. Известно, что при переходе к касательным углам возрастает чувствительность метода РФЭС к поверхностным слоям. На рис. 1, а—в показаны примеры РФЭС состояний $Nb3d$ и $O1s$ для крайних точек исследованного углового диапазона с разложением на составляющие, параметры которых взяты из анализа спектров эталонных оксидов и металлического Nb . В отличие от работы [2] нам удалось ограничить число полос, описывающих спектры $Nb3d$, оставив состояния только от металлической подложки $Nb(110)$ и собственно поверхностной кислородсодержащей структуры. Это, в первую очередь, связано с учетом при разложении спектров фактора асимметрии линий $Nb3d$ для металла и низших оксидов.

Из сопоставления спектров $Nb3d$ для углов 15 и 90° (см. рис. 1) видно, что интенсивность высокоэнергетичного дублета возрастает при уменьшении угла регистрации фотоэлектронов. Данный факт свидетельствует о поверхностной природе Nb^* -состояний в спектре ниобия. Энергия связи полосы $Nb3d_{5/2}$ от поверхностных "оксидных" структур получилась равной 203,55 эВ, т.е. химический сдвиг относительно металлического состояния $Nb_{мет}$ составляет 1,55 эВ. Это значительно меньше измеренного нами химического сдвига для объемного монооксида $NbO_{\approx 1,0}$ (2,2 эВ) и может рассматриваться как довод против формирования полноценной фазы NbO на $Nb(110)$. Известно, что у "объемного" монооксида ниобия практически отсутствует область гомогенности, при этом 25 % позиций в подрешетках ниобия и кислорода вакантны и упорядочены [9]. При уменьшении содержания кислорода в NbO_x оксид восстанавливается до структур низших субоксидов (Nb_2O , Nb_4O , Nb_6O) и далее — твердого раствора кислорода в ниобии. Субоксиды образуются при относительно низких температурах (300—500 °С) и представляют собой упорядоченные фазы с кристаллическими решетками, построенными на базе ОЦК решетки твердого раствора кислорода в ниобии [9]. Данные структуры метастабильны и получаются, например, при осаждении тонких пленок Nb и насыщении их кислородом. Химический сдвиг уровня $Nb3d$ на величину 1,55 эВ в предположении линейной зависимости по-



следнего от соотношения O/Nb в оксиде (см. рис. 1, *д*) дает состав $\text{NbO}_{-0,7}$ и указывает скорее на "субоксидную" форму поверхностных структур NbO_x на Nb(110).

С другой стороны, в литературе приводятся серьезные аргументы в пользу существования на поверхности кластеров именно оксида NbO. В частности, поверхностные структуры обладают рядом характеристик, свойственных ГЦК слою NbO: ориентация поверхностных кластеров соответствует $\text{NbO}_x(111)$ (данные дифракции медленных электронов (ДМЭ), линейчатые структуры из атомов Nb отклонены примерно на 5° от направления Nb $\langle 111 \rangle$, что совпадает с направлением $\text{NbO}_x\langle 110 \rangle$ [2—4].

Кластеры NbO_x 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 [10]. Потенциал Маделунга несомненно должен изменяться при переходе от массивного образца с идеальной решеткой к поверхностным наномерным структурам, в нашем случае $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$. Как следствие, можно ожидать изменения величины химического сдвига. Другими словами, мы допускаем, что на поверхности Nb(110) формируются фрагменты структуры NbO, но в силу низкой размерности данных структур химический сдвиг в РФЭ спектрах Nb3*d* от атомов ниобия отличается от такового в массивном образце NbO. Оценка толщины слоя NbO в рамках островковой модели со средней степенью покрытия 50 % дала величину $\sim 5 \text{ \AA}$, т.е. менее двух монослоев ниобия в составе оксида.

На рис. 1 помимо спектров Nb3*d* представлены РФЭ спектры O1*s* оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅ и поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$. Энергия связи O1*s*-электронного уровня кислорода в NbO составляет 531,8 эВ, данная линия последовательно сдвигается в сторону меньших значений энергий связи до 531,0 эВ в ряду NbO→NbO₂→Nb₂O₅. В спектрах O1*s* поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$ нами впервые обнаружено два химически неэквивалентных состояния кислорода O_I и O_{II} при 530,3 и 531,8 эВ в пропорции 2:1 в пользу низкоэнергетичной полосы O_I. Из сопоставления энергий связи двух полос O1*s* с таковыми в оксидах видно, что линия O_{II} хорошо согласуется с положением полосы O1*s* в NbO, в то время как максимум O_I не может быть интерпретирован спектрами рассмотренных оксидов и, вероятно, отвечает хемосорбированной форме атомов O на поверхности Nb(110). Оценка отношения числа атомов Nb* в поверхностном оксиде к числу атомов кислорода в состоянии O_{II} дает величину, близкую к единице, т.е. свидетельствует в пользу гипотезы о существовании структур NbO на поверхности Nb(110).

Электронные спектры валентной полосы поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$. Интересную информацию дают спектры валентных полос (ВП) образцов трех оксидов ниобия и поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$. На рис. 2 мы приводим 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 Nb4*d*—O2*p*, расположенные ниже уровня Ферми до ~ 11 эВ, так и квазиостовные уровни кислорода O2*s* (~ 22 эВ) и ниобия Nb4*p* (31—37 эВ). Из спектров видно, каким образом трансформируется ВП и сдвигаются в противоположных направлениях уровни O2*s* и Nb4*p* в ряду Nb→NbO→NbO₂→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 уровни Nb4*p*_{3/2} локализованы при $E_{\text{св}} = 31,1$ эВ. При переходе к NbO в энергетическом спектре ВП появляются дополнительные O2*p*-состояния кислорода, формирующие зону на глубине -8 эВ шириной ~ 5 эВ. Частично эти энергетически выгодные состояния заполняются Nb4*d*-электронами металла, образуя гибридную *p*—*d*-полосу совместных ниобий-кислородных состояний. Полоса 4*d*-состояний от связей металл—металл сохраняется, но опускается несколько ниже относительно E_F до $-1,8$ эВ, электронная плотность на уровне Ферми снижается по сравнению с металлическим Nb незначительно. Электронные состояния остовных уровней O2*s* и Nb4*p* занимают положения при $-22,8$ и $-33,1$ эВ соответственно.

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 4*d*-состояний, напротив, сужается, 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 пентаоксиде ниобия полоса металлических состояний Nb4*d* в области *E*_F полностью исчезает, а совместная зона Nb4*d*—O2*p* шириной ~7 эВ занимает энергетический спектр от -3 эВ и ниже. Энергия связи уровня O2*s* составляет 22,3 эВ, Nb4*p*_{3/2} — 35,9 эВ.

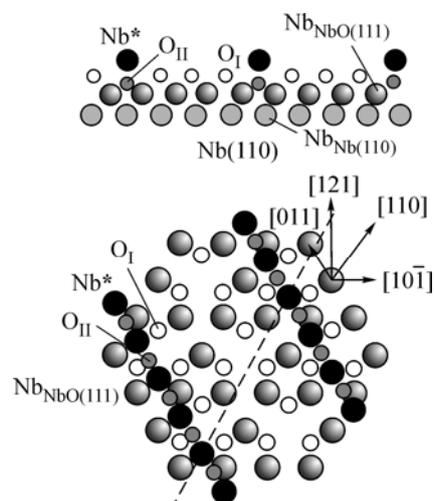
После формирования на поверхности Nb(110) оксидных структур NbO_x спектр ВП претерпевает незначительные изменения. Основная часть спектра определяется состояниями металла Nb(110), расположенного под тонким оксидным слоем NbO_x. Мы вычли нормированный спектр от чистой поверхности Nb(110) из спектра NbO_x/Nb(110), разностный спектр в увеличенном масштабе (×3) приведен на рис. 2. Можно видеть, что структура ВП разностного спектра повторяет таковую для монооксида ниобия NbO_x. Также совпадают энергии связи внутренних уровней Nb4*p* в полученном спектре и спектре NbO. Полоса O2*s* в разностном спектре шире и несколько сдвинута относительно линии O2*s* в NbO в сторону меньших *E*_{св}. Это связано с дополнительными состояниями O2*s* от хемосорбированного на поверхности кислорода, соответствующая форма кислорода более четко проявляется в спектрах O1*s*, обсуждавшихся ранее. Таким образом, разностный спектр, который мы приписываем поверхностным структурам NbO_x, по своему виду подобен спектру ВП монооксида ниобия.

Фотоэлектронная дифракция Nb3*d* и O1*s* поверхности NbO_x/Nb(110). В отличие от РФЭС, определяющей концентрационные отношения разнородных атомов и их химические состояния на поверхности, метод РФД позволяет оценивать структурные позиции атомов на поверхности [6]. В нашем случае важный вопрос заключается в структурной локализации двух выделенных методом РФЭС химически неэквивалентных состояний кислорода на поверхности Nb(110).

Эксперименты по дифракции фотоэлектронов Nb3*d* и O1*s* и теоретические расчеты РФД в приближении однократного рассеяния (SSC-SW) [6, 7] позволили предложить модель поверхности O/Nb(110), включающую две неэквивалентные формы кислорода и состояния ниобия, близкие к NbO (рис. 3). Примерно одна треть от всех атомов кислорода (состояние O_{II} при 531,8 эВ) располагается в структуре цепочек Nb между атомами металла ниже позиций Nb. Эти состояния O_{II} дают дифракционную картину с симметрией второго порядка вдоль направлений NbO<110> и NbO< $\bar{1}\bar{1}0$ >, что соответствует приблизительно направлениям Nb<111> в плоскости (1 $\bar{1}2$) ниобия. Дифракционные максимумы наблюдаются нами на кривых азимутальной зависимости РФД O_{II}, например, при касательном полярном угле 25° (рис. 4, д). С химической точки зрения эта форма кислорода подобна атомам O в монооксиде NbO.

Второе состояние кислорода отвечает за хемосорбированные позиции O_I. Данные атомы локализованы на поверхности кристалла между цепочками Nb* над атомами ниобия первого гипотетического монослоя ГЦК упаковки NbO. Мы предполагаем, что состояния O_I дают основной вклад в дифракцию O1*s* за счет позиций рядом с цепочками Nb*

Рис. 3. Модель поверхности NbO/Nb(110). На ОЦК подложке Nb(110) расположен монослой атомов Nb с ГЦК упаковкой, кислород O_I локализован на поверхности над атомами ниобия. Атомные монослои Nb и O_I упорядочены по примеру монооксида NbO (25 % вакансий по обеим подрешеткам). Цепочки из атомов Nb* формируют структуры вдоль двух вариантов направлений NbO<110>. Атомы кислорода O_{II} входят в структуру Nb*-цепочек, они располагаются между атомами ниобия ниже плоскости цепочек



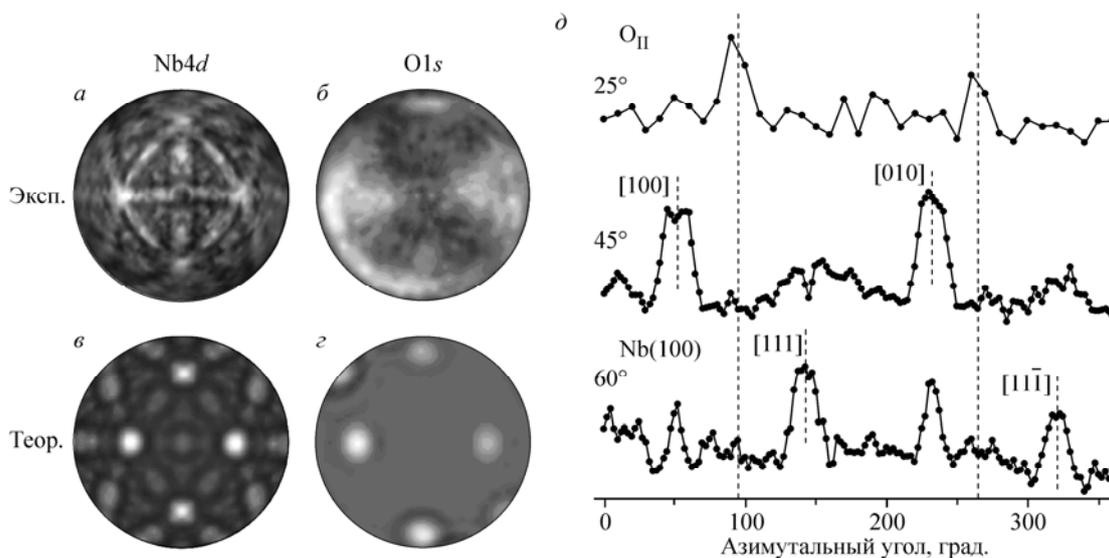


Рис. 4. РФД эксперимент и SSC—SW расчеты поверхности O/Nb(110). Дифракционные картины фотоэмиссии Nb3d и O1s (от состояния O_I): эксперимент (а, б) и расчеты (в, г). РФД азимутальная зависимость фотоэмиссии O1s от состояний O_{II} кислорода (полярный угол 25°) и фотоэлектронов Nb3d от подложки Nb(110) (для двух полярных углов) (д). Сопоставление РФД азимутальных кривых для кислорода и ниобия показывает направление рассеяния O1s-электронов от O_{II} в плоскости NbO(110), перпендикулярной поверхности, т.е. вдоль Nb*-цепочек

(см. рис. 4, б). Асимметричная дифракционная картина фотоэмиссии O1s с максимумами разной интенсивности получается за счет упорядочения состояний O_I на поверхности NbO_x/Nb(110), подобно тому, как это происходит в плоскости (111) структуры NbO: с одной стороны от цепочек Nb* заполнены все возможные позиции кислорода, а с другой — только 50 % адсорбционных центров. Лучшего согласия теоретической и экспериментальной РФД картин (см. рис. 4, б и г) удастся достичь путем смещения цепочек Nb* относительно O-подрешетки (либо, напротив, позиций кислорода относительно Nb*-структур) вдоль направления NbO(110) на 0,86 Å и увеличения межслоевого расстояния Nb—Nb* на 25 %. Статистические сдвиги позиций атомов как ниобия, так и кислорода, эффекты обратного рассеяния, а также наличие двух возможных вариантов ориентации Nb*-структур (два направления NbO(110) на поверхности NbO(111)) объясняют размытый характер дифракционной картины фотоэмиссии O1s. Релаксационные сдвиги атомов Nb и O на поверхности вполне допустимы с точки зрения энергетической целесообразности компенсации несоответствия двух упаковок: ОЦК Nb(110) и ГЦК NbO(111).

На рис. 4, а, в также представлены экспериментальная РФД картина Nb3d-фотоэмиссии поверхности NbO_x/Nb(110) и теоретическая РФД чистой грани Nb(110). Видно, что экспериментальная проекция хорошо описывается в рамках модельных SSC—SW расчетов и определяется в основном дифракционными эффектами от "объема" кристалла Nb.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методами РФЭС УР и РФД исследована поверхность NbO_x/Nb(110) с целью установления химической формы и геометрии упорядоченных кислород-индуцированных структур на грани Nb(110). Для корректной интерпретации данных структур были изучены РФЭ спектры основных оксидов NbO, NbO₂ и Nb₂O₅, для них были записаны спектры внутренних электронных состояний Nb3d и O1s и спектры валентных полос.

В спектрах Nb3d поверхности NbO_x/Nb(110) выделено поверхностное состояние с энергией связи 3d_{5/2}-максимума 203,55 эВ. Энергия связи уровня Nb3d_{5/2} в низшем из оксидов NbO составляет 204,4 эВ, т.е. значительно сдвинута в сторону больших энергий. Мы полагаем, что

на поверхности Nb(110) образуются линейчатые структуры, представляющие собой прекурсоры формирования фазы NbO на металлической грани ниобия. Низкая размерность кластеров NbO определяет химический сдвиг уровней Nb3d относительно объемного оксида NbO. В спектрах O1s обнаружено два неэквивалентных состояния при 531,8 и 530,3 эВ, связанных с кислородом в структуре нанокластеров NbO на Nb(110) и атомами кислорода, сорбированными на поверхности кристалла Nb. Положение линии O1s при 531,8 эВ точно совпадает с энергией связи данной полосы в оксиде NbO. 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).

Структурные позиции двух состояний кислорода на поверхности NbO_x/Nb(110) исследованы методом РФД. Установлено, что примерно треть от всех атомов кислорода расположена в структуре кластеров NbO_x: между атомами Nb* в линейчатых цепочках на поверхности и ниже уровня этих цепочек. Оставшиеся две трети атомов кислорода в хемосорбированной форме локализованы на участках Nb(110) между цепочками из атомов ниобия. Наилучшее согласие РФД эксперимента с теоретическими расчетами получается в предположении смещения цепочек Nb* на 0,85 Å вдоль направления NbO(110) и увеличения межслоевого расстояния Nb—Nb на 25 %. Толщина "оксидного" слоя при степени заполнения поверхности 50 % оценена в 5 Å.

Работа выполнена при поддержке фонда Российского фонда фундаментальных исследований (грант 08-03-00043), госконтракта № 02.513.11.3118.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. An B., Fukuyama S., Yokogawa K., Yoshimura M. // Phys. Rev. B. – 2003. – **68**. – P. 115423.
2. Arfaoui I., Cousty J., Guillot C. // Surf. Sci. – 2004. – **557**. – P. 119 – 128.
3. Sürgers C., Schöck M., Löhneysen H. // Ibid. – 2001. – **471**. – P. 209 – 218.
4. Matsui F., Fujikado M., Daimon H. // Czechoslov. J. Phys. – 2006. – **56**. – P. 61 – 68.
5. Hufner S. Photoelectron Spectroscopy. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995.
6. Шалаева Е.В., Кузнецов М.В. // ФММ. – 2003. – **96**, № 5. – С. 79.
7. Rehr J.J., Albers R.C. // Phys. Rev. B. – 1990. – **41**. – P. 8139 – 8149.
8. Antoine C.Z. Overview of surface measurements: what do surface studies tell us about Q-slope? – ICFA Beam Dynamics Newsletter / Ed. K.J. Kim, W. Chou. – N 39. – P. 23 – 34.
9. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г. и др. Соединения переменного состава и их твердые растворы. – Свердловск, УНЦ АН СССР, 1984.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. – М.: Химия, 1984.