

## ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

# Оксидные наноструктуры на поверхности ниобия и родственные системы: эксперименты и *ab initio* расчёты

М.В. Кузнецов, А.С. Разинкин, А.Л. Ивановский

*В обзоре представлено современное состояние исследований поверхности ниобия и близких к нему переходных металлов IV–VI групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева, а также поверхностных, в основном, оксидных наноструктур, формирующихся на ниобии (и d-металлах IV–VI групп) при адсорбции газов или диффузии примесей из объёма. Обобщены результаты анализа поверхности d-металлов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, фотоэлектронной дифракции, сканирующей туннельной микроскопии, а также данные теоретических расчётов этих систем *ab initio* методами компьютерного моделирования.*

PACS numbers: 68.03.Hj, 68.35.B–, 68.35.Fx, 68.37.–d, 73.20.–r, 79.60.–i

DOI: 10.3367/UFNr.0180.201010b.1035

## Содержание

1. Введение (1035).
  2. Основные характеристики ниобия и системы ниобий–кислород (1036).
  3. Чистая поверхность ниобия: эксперимент и расчёты (1038).
  4. Адсорбционные структуры на поверхности ниобия (1042).
    - 4.1. Адсорбционные свойства систем d-металл–кислород: ранние исследования.
    - 4.2. Кислород-индуцированные адсорбционные структуры на гранях Nb(110) и Nb(100).
    - 4.3. Адсорбция азота, водорода и других газов на поверхности ниобия.
  5. Чистые поверхности d-металлов IV–VI групп и оксидные поверхностные структуры (1050).
  6. Заключение (1053).
- Список литературы (1053).

## 1. Введение

Проблемы самоорганизации атомов на поверхности кристаллов и начальные стадии фазообразования занимают одно из ведущих мест в современной физике и физическом материаловедении, являясь основополагающими при решении задач создания поверхностных наноструктур для электроники и фотоники, осаждения тонких плёнок и покрытий, гетерогенного катализа и т.д. Очевидные успехи в изучении поверхности кристаллов во многом связаны с развитием физических методов анализа поверхности и корректных теоретических подходов к её моделированию. Их совместное использова-

ние позволяет получать детальные сведения о морфологии и структуре поверхности, локализации адсорбированных атомов и молекул, электронном строении и природе межатомных взаимодействий в приповерхностной области и на поверхности.

В настоящее время большое внимание уделяется развитию методов создания новых поверхностных наноструктур с заданными функциональными характеристиками. Существенно расширяется круг объектов исследования, вовлекающий всё более сложные системы, которые характеризуются многообразием протекающих на поверхности процессов.

К подобным системам, которые вызывают значительный интерес, относятся поверхности d-металлов IV–VI групп периодической системы элементов, где одновременно и согласованно происходит диссоциативная хемосорбция адсорбата, диффузия адатомов в объём металла или, напротив, сегрегация атомов на поверхности, формирование на поверхности новых структур и т.д.

В свою очередь, среди d-металлов особое внимание привлекает ниобий, его сплавы и соединения, прежде всего, благодаря их сверхпроводящим свойствам. Ниобий применяется, например, для изготовления сверхпроводящих резонаторов в ускорителях элементарных частиц [1]. В плёночном состоянии Nb используется в датчиках магнитного поля, работающих на основе эффекта Джозефсона [2]. Недавно сообщалось о создании сверхпроводящего детектора на базе монослоёв NbN, способного регистрировать отдельные фотоны инфракрасного излучения с чувствительностью и быстротой в тысячи раз больше (несколько гигагерц), чем существующие полупроводниковые детекторы [3]. Рассматриваются варианты создания на основе соединений ниобия новых устройств памяти на одноэлектронных транзисторах и быстрой одноквантовой логики [4, 5]. Все эти устройства основаны на плёнках Nb или NbN, причём речь идёт об очень тонких и максимально чистых

М.В. Кузнецов, А.С. Разинкин, А.Л. Ивановский.

Институт химии твёрдого тела УрО РАН,  
ул. Первомайская 91, 640041 Екатеринбург, Российская Федерация  
Тел. (343) 362-33-56. Факс (343) 374-44-95  
E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

Статья поступила 15 марта 2010 г.

от примесей слоев. Проблема, однако, заключается в том, что получить "чистые" плёнки ниобия очень сложно, причём даже в вакууме  $\sim 10^{-8}$  Па осаждаемые слои Nb содержат на поверхности оксидные структуры. Что это за структуры, каков их состав, химическая природа, атомная топология и свойства, как от них можно избавиться или, напротив, использовать в практических целях?

В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить современное состояние исследований чистой поверхности ниобия и поверхностных, в основном, оксидных наноструктур, формирующихся на ниобии в ходе адсорбции газов или диффузии примесей из объёма металла. Эти результаты сопоставлены с имеющимися данными для родственных систем — поверхностных наноструктур на d-металлах IV–VI групп. Низкая размерность рассматриваемых структур определяет уникальные методики их создания и изучения. Поэтому основное внимание уделено результатам анализа поверхности указанных систем методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [6, 7], рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) [8–10], сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [11, 12], а также вычислительными *ab initio* методами зонной теории конденсированного состояния, оказавшимися эффективными при решении сформулированных проблем и широко применяемыми в текущей практике подобных исследований.

## 2. Основные характеристики ниобия и системы ниобий – кислород

Ниобий — химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 41, атомная масса 92,9064, конфигурация внешних электронных оболочек атома Nb  $4d^4 5s^1$ . Основные физические свойства металлического ниобия приведены в табл. 1.

Ниобий имеет объёмноцентрированную кубическую (ОЦК, пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ) решётку, где существуют два типа междоузлий — октаэдрические и тетраэдрические. Октаэдрические поры располагаются в позициях типа  $(0, 0, 1/2)$  и эквивалентных им; тетраэдрические поры — в позициях типа  $(1/2, 0, 1/4)$  (рис. 1). Наиболее плотноупакованными в структуре являются

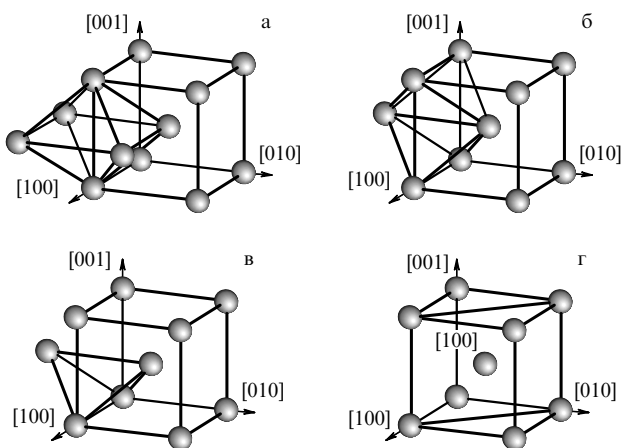


Рис. 1. Структура ОЦК-ниобия: октаэдрические междоузлия (а, б), тетраэдрическое междоузлие (в), наиболее плотноупакованная плоскость Nb(110) (г).

Таблица 1. Физические свойства ниобия

Свойство	Значение
Атомный номер	41
Атомная масса, а.е.м.	92,90638
Атомный радиус, Å	1,46
Плотность, г см <sup>-3</sup> (293 К)	8,57
Электронная конфигурация	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>
Температура перехода в сверхпроводящее состояние, К	9,25
Температура плавления, К	2741
Температура кипения, К	5015
Давление пара, мм. рт. ст.	10 <sup>-11</sup> (1953 К); 10 <sup>-5</sup> (2467 К); 10 <sup>-4</sup> (2628 К)
Теплопроводность, Вт м <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> (273–373 К)	54,1
Удельная теплоёмкость, Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	0,268
Удельная теплота сублимации, кДж г <sup>-1</sup> атом <sup>-1</sup> (298 К)	722,2
Удельная теплота испарения, кДж г <sup>-1</sup> атом <sup>-1</sup> ( <i>t<sub>b</sub></i> )	683,7
Потенциал ионизации, эВ	6,77
Работа выхода, эВ	4,01
Структура решётки	ОЦК
Период решётки, Å	3,294
Температура Дебая, К	275

плоскость типа (110) и направление типа [111] (рис. 1г). Эти структурные особенности ОЦК-Nb определяют позиции локализации растворённых атомов металлоидов (азота, кислорода, углерода) и предпочтительные взаимно-ориентационные соотношения с решётками фаз, образующихся в процессе структурно-химических превращений.

Наиболее широко распространёнными и важными с практической точки зрения являются оксидные струк-

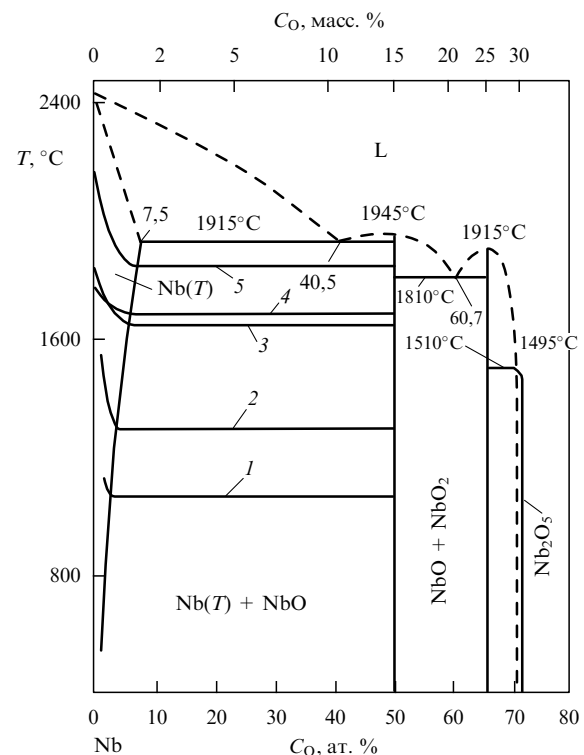


Рис. 2. Диаграмма состояний системы Nb–O [13].

**Таблица 2.** Кристаллическая структура и параметры решётки фаз в системе Nb–O [17]

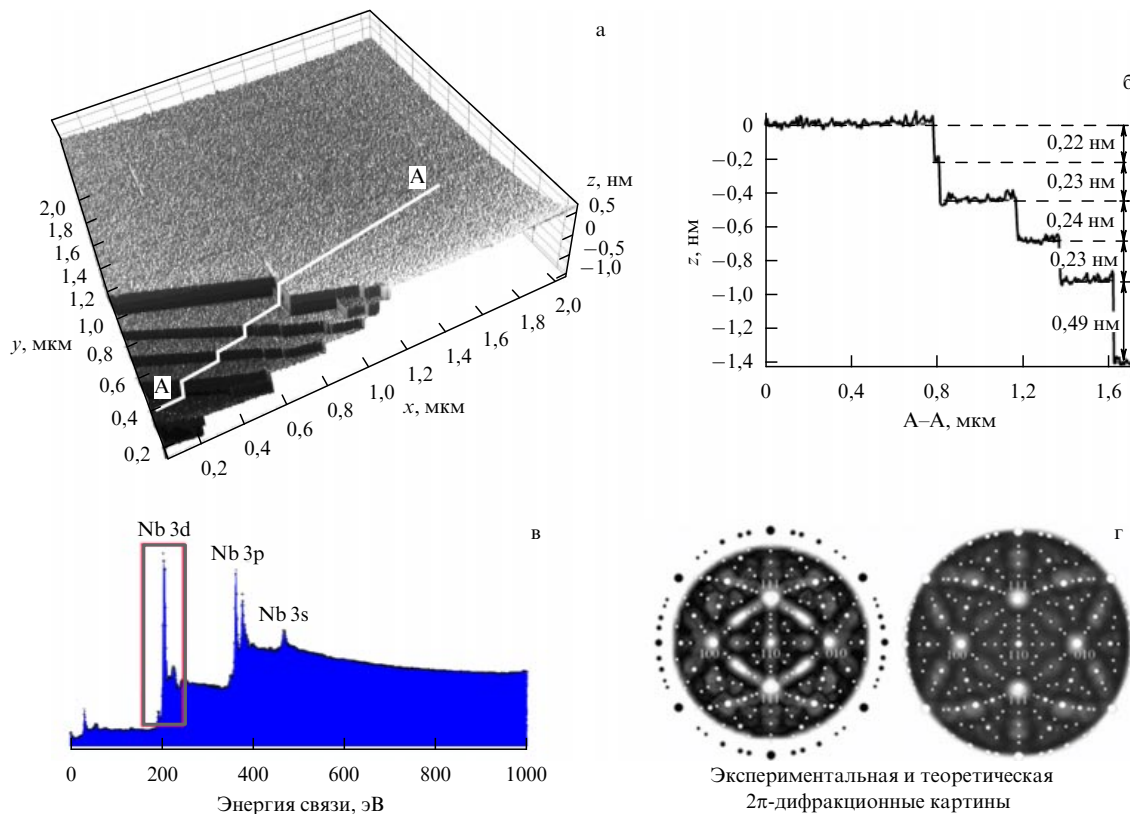
Оксид	Сингония	Параметры элементарной ячейки				Число формульных единиц в ячейке	Пространственная группа
		<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	Угол, град		
NbO	Кубическая	0,42101	—	—	—	3	<i>Pm3m</i>
$\alpha$ -NbO <sub>2</sub>	Тетрагональная	1,3690	—	0,59871	—	32	<i>I4<sub>L</sub>/a</i>
$\beta$ -NbO <sub>2</sub>	Тетрагональная	0,9693	—	0,59875	—	16	<i>I4</i>
$\beta$ -Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	Ромбическая	2,072	0,3825	2,899	—	4	<i>Cmcm</i>
$\alpha$ -Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>	Моноклинная	2,073	0,3835	1,767	112,90	2	<i>C2/m</i>
Nb <sub>22</sub> O <sub>54</sub>	Моноклинная	2,186	0,3822	1,575	122,50	1	—
Nb <sub>25</sub> O <sub>62</sub>	Моноклинная	2,990	0,3827	2,119	94,97	2	<i>C2/m</i>
Nb <sub>47</sub> O <sub>116</sub>	Моноклинная	5,774	0,3823	2,118	105,32	2	—
$\alpha$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ромбическая	0,623	4,380	0,391	—	12	—
$\alpha'$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Моноклинная	1,273	0,488	0,556	105,10	4	<i>C2/m</i>
$\beta$ -Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Моноклинная	2,126	0,3821	1,935	119,74	14	<i>P2</i>

туры, формирующиеся на поверхности Nb при адсорбции кислорода или его сегрегации из объёма металла.

Характер взаимодействия в системе Nb–O иллюстрирует фазовая диаграмма этой бинарной системы (рис. 2), построенная для давления 133 Па [13]. При взаимодействии с кислородом ниобий образует твёрдый раствор  $\alpha$ -Nb(O) с ОЦК-решёткой и три устойчивые фазы — оксиды NbO, NbO<sub>2</sub> и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, которые существуют до температур 2218, 2188 и 1768 К соответственно. Для высшего оксида Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> существуют многочисленные

структурные модификации, найдено также несколько промежуточных оксидов состава NbO<sub>2,42–2,50</sub>. При нагревании на воздухе или в среде O<sub>2</sub> все низшие оксиды окисляются до Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Кристаллографические данные для стабильных оксидов представлены в табл. 2 и на рис. 3, их термодинамические свойства — в табл. 3. Ниобий проявляет большую склонность к окислению, все оксидные фазы характеризуются высокими значениями энтальпии и свободной энергии.



**Рис. 3.** (а) СТМ-изображение поверхности монокристалла Nb(110) ( $V = 0,1$  В,  $I = 2,6$  нА), (б) профиль поверхности по высоте, (в) обзорный РФЭС-спектр, (г) РФД-картины рассеяния Nb 3d-электронов: эксперимент (слева) и расчёты в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-расчёты) (справа) [19].

Таблица 3. Физико-химические свойства оксидов ниобия [18]

	NbO	NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Температура плавления $T_m$ , °C	1945	1917	
Плотность $\rho$ , г см <sup>-3</sup>	7,26	5,98	
Молярная теплоёмкость $C_p^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	41,25	57,49	
Энтальпия образования $-\Delta H_{обр}^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	408,2	799,3	1900,8
Молярная энтропия испарения $S_{298}^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	—	54,55	137,3
Энергия Гиббса $-\Delta G_{обр}$ , кДж моль <sup>-1</sup>	375,48	741,28	1772,71

Отметим следующие существенные структурно-химические свойства фаз в системе ниобий–кислород. Во-первых, твёрдый раствор  $\alpha$ -Nb(O) существует в узкой области концентраций. Это значительно отличает ниобий от переходных металлов IV группы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решёткой: Ti, Zr и Hf. Максимальная концентрация растворённого кислорода в ОЦК-решётке Nb не превышает 7,5 ат.%. Предпочтительными позициями для внедрения атомов кислорода в структуру  $\alpha$ -Nb, как показывают эксперименты по каналированию протонов и измерению внутреннего трения, являются октаэдрические междоузлия [14, 15]. Все стабильные оксиды Nb имеют узкие области гомогенности. Кроме того, в концентрационном интервале между  $\alpha$ -Nb(O) и NbO обнаружен ряд метастабильных низших субоксидов NbO<sub>x</sub> ( $x \sim 1/6, 1/4$  и  $1/2$ ), которые образуются при распаде пересыщенных твёрдых растворов кислорода в ниобии [16]. Субоксидные фазы являются промежуточными при постепенной трансформации кубической решётки ОЦК-Nb(O) в структуру NbO. Низкая растворимость кислорода в ОЦК-решётке ниобия, формирование низших субоксидных фаз уже при небольших концентрациях кислорода, а также высокие значения энтальпии и свободной энергии образования оксидных фаз (см. табл. 3) указывают на возможность формирования, наряду со стабильными оксидными фазами, различных промежуточных субоксидных структур на гранях монокристаллического ниобия в вакууме. Отметим, что все перечисленные фазы, включая метастабильные, обнаружены при изучении кинетики окисления ниобия (в виде фольги и объёмных образцов), причём субоксидные структуры возникают в виде тонких плёнок на начальных стадиях окисления Nb при низких давлениях кислорода.

Для получения чистой поверхности Nb и изучения адсорбционных свойств системы ниобий–кислород важна информация о кинетических характеристиках взаимодействия в этой системе. Кинетика взаимодействия в системе ниобий–кислород при низких давлениях в области образования объёмного твёрдого раствора характеризуется высокими значениями коэффициентов абсорбции ( $r$ ) вплоть до высоких температур (2000–2200 °C);  $v = 1,16 \times 10^3 r p_{O_2}$ , где  $v$  — скорость абсорбции кислорода,  $p_{O_2}$  — давление кислорода. Процессы растворения и диффузии кислорода не являются лимитирующими стадиями. Конкуренция процессов растворения кислорода в ниобии и удаления оксидов начинает сказываться при температурах выше 1800 °C.

### 3. Чистая поверхность ниобия: эксперимент и расчёты

На сегодняшний день существует весьма ограниченное число работ, посвящённых экспериментальному исследованию чистой поверхности ниобия. Это связано с рядом существенных технических сложностей в получении такой поверхности. Под чистой поверхностью мы подразумеваем, прежде всего, монокристаллические грани ниобия, свободные от примесей и обладающие совершенной атомной структурой. Определённый интерес представляют также поверхности поликристаллических образцов Nb (например, плёнок) и наноматериалов на основе ниобия: частиц и кластеров ниобия. Имеющиеся данные по экспериментальному и теоретическому исследованию чистой поверхности Nb суммированы в табл. 4.

Для ОЦК-Nb наиболее плотноупакованными являются плоскости сечения Nb(110), Nb(100) и Nb(111) (см. рис. 1). Большинство исследований чистых поверхностей ниобия и адсорбционных структур на ниобии выполнено именно на этих гранях.

Методика, позволяющая получить поверхности Nb(110) и Nb(100), подробно описана в работах [19, 20]. После механической и электрохимической полировки грани монокристалла Nb поверхность обрабатывается ионным пучком аргона и отжигается до температуры  $\sim 2300$  К в условиях сверхвысокого вакуума (лучше  $10^{-8}$  Па) методом вспышки (flash-нагрев) для удаления имплантированного в поверхностные слои аргона и формирования совершенной структуры поверхности. Химическая чистота поверхности контролируется методами РФЭС или оже-спектроскопии (ЭОС), структурный порядок — методами дифракции медленных электронов (ДМЭ), РФД или СТМ.

На рисунке 3 показаны обзорный РФЭС-спектр, РФД-картины Nb 3d-фотоэмиссии и СТМ-изображение чистой поверхности Nb(110), приготовленной по описанной методике [19]. За счёт интенсивной диффузии атомов ниобия при высоких температурах отжига формируется ровная поверхность в виде протяжённых террас Nb(110), разделённых монослойными ступеньками с фасетированными границами. Полученную поверхность кристалла можно считать ровной, поскольку суммарный перепад высоты на участке площадью  $\sim 2$  мкм<sup>2</sup> составляет всего 1,65 нм, а наблюдаемые ступеньки соответствуют одному или двум монослоям грани Nb(110). Среднее значение высоты одной ступеньки равно 2,3 Å, что близко к объёмному значению межслоевого расстояния в ОЦК-ниобии в направлении [110] ( $d = 2,33$  Å). Данные РФД-анализа (рис. 3г) подтверждают соответствие полученной поверхности плоскости (110) ниобия, а с помощью РФЭС-анализа определено содержание кислорода на поверхности на уровне нескольких процентов. К сожалению, даже в условиях сверхглубокого вакуума  $\sim 10^{-8}$  Па такая поверхность сохраняется недолго (несколько десятков часов) и постепенно покрывается оксидными, по-видимому, аморфными структурами.

Важным вопросом при аттестации получаемых поверхностей монокристалла Nb является исследование эффектов структурной релаксации поверхностных слоёв, которые могут привести к заметному изменению межслоевых расстояний вблизи поверхности.

**Таблица 4.** Исследование поверхности чистого ниобия, адсорбционных и оксидных структур на поверхности поли- и монокристаллического ниобия

Система	Методы исследования *	Литература
Nb(110)	РФЭС, РФД	[52]
	VASP-расчёты	[32]
	NRL-ТВ-расчёты	[31]
	FP-LMTO-расчёты	[30]
O/Nb(110)	ЭОС, ДМЭ, ТДС, КРП	[38, 53]
	ДМЭ, ВР-СЭПЭ	[35]
	СТМ, ЭОС, РФЭС	[45]
	ДМЭ, РФЭС, РФД	[51]
	СТМ, РФЭС, ЭОС, ДМЭ	[47, 49, 50]
	ЭОС, ДБЭ, СТМ, СТС	[46]
	ЭОС, ДМЭ, РВ	[41]
	РФЭС, РФД	[27, 54, 55]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NbO/Nb(110) С, О, Н <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> OH/Nb(110)	ДМЭ, РФЭС, РФД	[57]
	ВР-СЭПЭ, ЭОС, УФС	[24, 58, 59]
	ВР-СЭПЭ, ЭОС, ДМЭ	[60]
	CASTEP-расчёты	[61]
N <sub>2</sub> /Nb(110)	УФС	[62, 63]
	УФС, электропроводимость	[64, 65]
H <sub>2</sub> /Nb(110)	Теоретическое моделирование	[66, 67]
Nb(100)	РФЭС, синхротронное излучение	[21]
	РФЭС, синхротронное излучение	[23]
	РФЭС, синхротронное излучение	[68, 69]
	NRL-ТВ-расчёты	[31]
	FP-LMTO	[30]
	РФД	[70]
O/Nb(100)	ЭОС, ДМЭ, СТМ	[20, 41, 48, 71]
	РФЭС, синхротронное излучение	[72]
	Зонные расчёты	[28, 29]
	ЭОС, ДМЭ, ТДС, КРП	[37]
S/Nb(100)	РФЭС	[73]
	СТМ, ЭОС, ДМЭ	[74]
N/Nb(100)	ДМЭ, ЭОС	[75, 76]
	РФЭС, синхротронное излучение	[77]
H/Nb(100)	ВР-СЭПЭ	[78]
	СТМ	[79]
	Расчёты методом молекулярной динамики	[80]
Nb(111)	Фотоэмиссионная спектроскопия	[81]
	NRL-ТВ-расчёты	[31]
O/Nb(111)	ЭОС, ДМЭ, ТДС, КРП	[39, 41]
Nb (поликрист.)	РФЭС-УР	[82]
Nb (нанокластер)	ТВМД-расчёт	[83]

Таблица 4 (окончание)

Система	Методы исследования *	Литература
O/Nb	РФЭС	[84]
H/NbO <sub>x</sub> /Nb	ЭОС, ТДС	[85]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Nb	РФЭС	[86]

\* ЭОС — электронная оже-спектроскопия; ДМЭ — дифракция медленных электронов; СТМ — сканирующая туннельная микроскопия; ТДС — термодесорбция; КРП — контактная разность потенциалов; ВР-СЭПЭ — спектроскопия энергетических потерь электронов высокого разрешения; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РФЭС-УР — РФЭС с угловым разрешением; УФС — ультрафиолетовая спектроскопия; РФД — рентгеновская фотоэлектронная дифракция; ДБЭ — дифракция высокоэнергетических электронов на отражение; СТС — сканирующая туннельная спектроскопия; РВ — работа выхода электрона; FP-LMTO — полнопотенциальный метод линейаризованных muffin-tin орбиталей; NRL-TV — метод сильной связи.

Экспериментально этот эффект может быть изучен с привлечением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Авторы [21] получили фотоэлектронные спектры внутренних Nb 3d<sub>5/2</sub>-состояний монокристаллической грани Nb(001) с использованием синхротронного излучения (рис. 4а). Для повышения чувствительности использованы энергии рентгеновских квантов  $h\nu = 240$  и  $250$  эВ, при этом кинетическая энергия Nb 3d-электронов составляет всего несколько десятков электронвольт, а глубина анализа не превышает двух-четырёх поверхностных монослоёв. Величина химического сдвига Nb 3d<sub>5/2</sub>-уровней поверхностных состояний Nb (относительно спектральной линии от "объёма" металла, так называемые surface core-level shifts, SCLS) для внешнего монослоя составила [21]  $S_1 = 0,49 \pm 0,01$  эВ в направлении больших энергий связи ( $E_b$ ) от основного состояния,

для второго монослоя  $S_2 = 0,13 \pm 0,01$  эВ также в направлении больших  $E_b$ , что хорошо согласуется с результатами *ab initio* расчётов [22].

Поверхностные состояния Nb(001) в валентной зоне изучены [23] методами ультрафиолетовой спектроскопии (УФС) и фотоэмиссии, инициированной синхротронным излучением. В УФС-спектрах поверхностные состояния (резонансы) находятся непосредственно около уровня Ферми ( $E_F$ ), их энергия связи составляет всего  $E_b = -0,06$  эВ. На рисунке 4б поверхностные состояния обозначены как S, объёмные 4d-состояния обозначены B. Для УФС-спектров валентной полосы Nb(110) наблюдали [24] интенсивный максимум Nb 4d-состояний, расположенный на  $0,4$  эВ ниже  $E_F$  от объёма кристалла; поверхностное состояние разрешено не было.

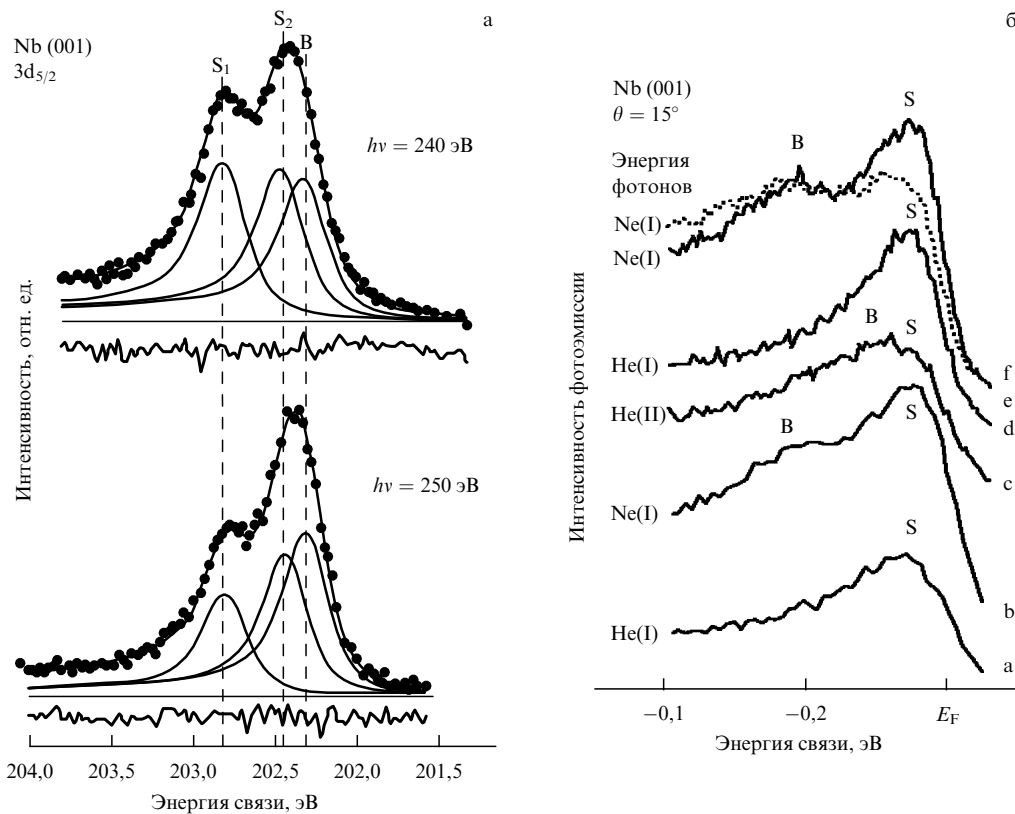
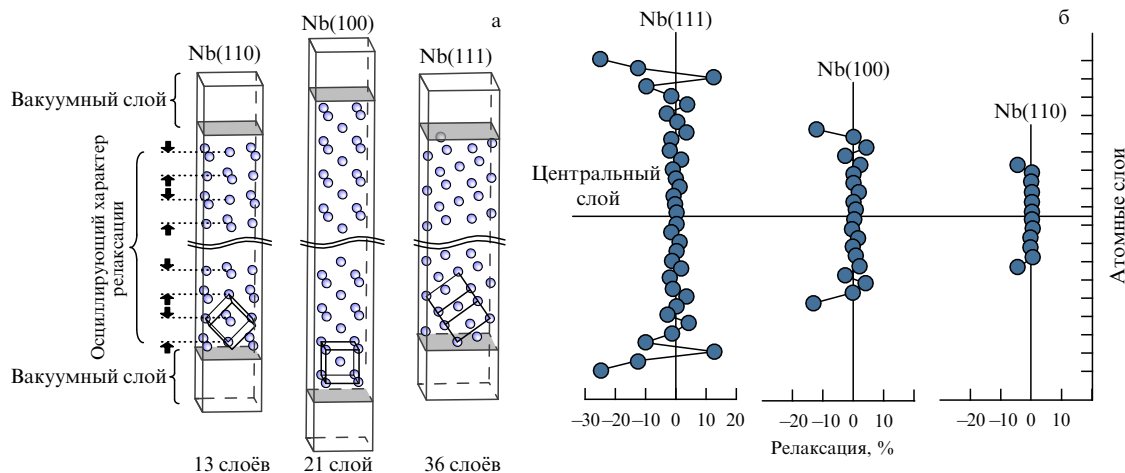


Рис. 4. (а) Фотоэлектронные спектры Nb 3d<sub>5/2</sub> поверхности Nb(001) при  $T = 130$  К, записанные при энергиях падающих фотонов 240 и 250 эВ [21]. На спектрах выделены состояния от объёма кристалла Nb(001) (B), первого и второго монослоёв поверхности ( $S_1$  и  $S_2$  соответственно). (б) УФС-спектры поверхности Nb(001) [23] для разных источников фотонов: B — объёмные 4d-состояния Nb, S — поверхностные резонансные состояния.



**Рис. 5.** (а) Суперячейки, используемые для моделирования граней Nb(110), Nb(100) [32] и Nb(111) [31]. Стрелки указывают направление смещения Nb-монослоёв. (б) Изменение межслоевых расстояний (в процентах, относительно кристалла Nb) для грани Nb(100) [32], Nb(110) [32], Nb(111) [31].

Для определения величины межслоевого сжатия двух верхних слоёв ниобия поверхности Nb(100) проведён [25] интересный эксперимент по фотоэлектронной дифракции. Измерены интенсивности фотоэмиссии Nb 3d-электронов в зависимости от полярного угла  $\theta$  для нескольких азимутальных направлений ( $\phi$ ) поверхности Nb(100). Энергия падающих квантов  $h\nu$  составляла 1253,6 эВ (Mg K $\alpha$ -излучение), при  $E_b(\text{Nb } 3d_{5/2}) \sim 202,3$  эВ кинетическая энергия фотоэлектронов  $E_{\text{kin}} \sim 1050$  эВ. При столь высоких энергиях реализуется модель прямого рассеяния фотоэлектронов на атомах ближайшего окружения, когда по максимумам на угловых зависимостях  $I(\theta)$  можно оценить геометрию ближайшего окружения атомов ниобия. Кроме того, в работе [25] проведены расчёты угловых зависимостей РФД в приближении многократного рассеяния фотоэлектронов (MSC-WS) и предложена модель поверхности Nb(100), которая наилучшим образом согласуется с экспериментом. Использовался так называемый R-фактор [26], определяющий среднюю величину расхождения между экспериментальными и теоретическими РФД-кривыми. Оказалось, что минимальное значение R достигается при сжатии верхних слоёв Nb(100) на 12,7 % относительно межслоевого расстояния в объёме кристалла Nb.

Аналогичные РФД-эксперименты для грани Nb(110) выполнены в работах [19, 27]. Суммарная  $2\pi$ -дифракционная картина фотоэлектронов Nb 3d $_{5/2}$  ( $E_{\text{kin}} = 1050$  эВ) представлена на рис. 3г. Можно видеть, что распределение основных дифракционных максимумов грани (110) проявляет характерную симметрию второго порядка и хорошо согласуется со стереографической проекцией для кубической структуры с ориентацией вдоль направления [110]. Расчёты РФД в приближении однократного (SSC) и многократного (MSC) рассеяния электронов показали, что сжатие верхних слоёв грани Nb(110) относительно межслоевого расстояния в объёме кристалла Nb не превышает 5 %.

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 *ab initio* методами квантовой теории.

В этих расчётах для моделирования поверхностных состояний металлов (в том числе Nb) обычно используются квазидвумерные суперячейки (слэбы, slabs), которые состоят из набора атомных монослоёв Nb, разделённых несколькими "пустыми" слоями, имитирующими вакуум (рис. 5а). Центральная часть суперячейки соответствует объёму металла, а два крайних слоя соответствуют его поверхности. Стартовая геометрия суперячейки имеет равные межслоевые расстояния, свойственные объёму металла, например, ОЦК-Nb. В процессе самосогласования атомные позиции оптимизируются, позволяя определить эффекты релаксации поверхности. Например самосогласованная структура Nb-слэба представляет собой "гармошку", где межслоевые расстояния отклонены от исходной величины; в процентах эти отклонения представлены на рис. 5б.

В рамках самосогласованного метода псевдопотенциалов проведён [28, 29] анализ особенностей дисперсии энергетических зон поверхностных монослоёв вблизи уровня Ферми для грани Nb(100). Оценки поверхностной энергии  $E_{\text{surf}}$  с учётом релаксационных эффектов показали, что поверхность (100) по сравнению с (110) и (111) обладает минимальной величиной  $E_{\text{surf}}$ , причём для всех граней (100), (110), (111) наблюдается сжатие приповерхностных слоёв. Близкие результаты получены с использованием метода сильной связи (ТВ) и полнопотенциального метода линеаризованных muffin-tin орбиталей (FP-LMTO) [30].

Авторы [31] использовали для изучения основных граней ниобия (100), (110) и (111) метод сильной связи в параметризации NRL-ТВ и установили величины сжатия двух поверхностных слоёв: 11,7 % для Nb(100), 5,8 % для Nb(110) и 24,8 % для Nb(111). Аналогичные расчёты методом проекционных присоединённых волн (пакет VASP-PAW) выполнены в работе [32] для поверхностей Nb(100) и Nb(110). Согласно полученным данным релаксационное сжатие для граней (100) и (110) составило 13,1 % и 4,3 % соответственно.

Из расчётов следует, что на поверхности (110) с плотной упаковкой атомов релаксационные искажения

оказываются гораздо меньше, чем для более "рыхлой" поверхности (100) и тем более Nb(111). В случае Nb(110) первые два слоя сжаты всего на 4,3 % (относительно "объёма"), а общая релаксация затрагивает не более двух-трёх поверхностных монослоёв. На поверхности Nb(111) релаксация охватывает почти 10 поверхностных слоёв и носит затухающий гармонический характер. Два верхних монослоя сжаты на  $\sim 25\%$ , следующие — также сжаты на  $\sim 12\%$ , затем происходит увеличение межслоевого расстояния на  $\sim 12\%$ , далее вновь имеет место сжатие, растяжение и т.д.; амплитуда релаксации последовательно снижается по мере удаления от поверхности. Следовательно, при толщине плёнки Nb(111) менее 20 монослоёв все её слои будут участвовать в релаксации. В результате свойства таких ультратонких плёнок будут заметно отличаться от свойств "объёмного" кристалла ниобия. Расчёты также предсказывают, что свойства ультратонких плёнок Nb с различной ориентацией (например (110), (100) и (111)) будут также существенно различными из-за различия в межслоевых расстояниях и, как следствие, электронной структуры таких плёнок.

#### 4. Адсорбционные структуры на поверхности ниобия

В настоящее время накоплен богатый материал по созданию и исследованию адсорбционных структур, наноразмерных слоёв и тонких плёнок нитридов, карбидов, оксидов на поверхностях переходных d-металлов; часть этих результатов представлена в монографии [33]. В данном разделе мы уделим основное внимание системе ниобий–кислород, рассмотрев также наиболее интересные примеры исследования адсорбции газов на других d-металлах IV–VI групп.

##### 4.1. Адсорбционные свойства систем d-металл–кислород: ранние исследования

Из ранних работ большой интерес представляет обзор [34], где обобщены экспериментальные данные по взаимодействию кислорода с плёнками переходных металлов. Авторы предложили интерпретировать адсорбционные свойства металлов, исходя из физических характеристик для объёмных материалов, таких как величины теплот растворения кислорода в металле  $\Delta H_s$  и энергии активации объёмной 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)  $\Delta H_p$ , диссоциативной хемосорбции  $\Delta H_c$ , сегрегации  $\Delta H_{seg}$ , энергии активации диссоциации молекул газа на поверхности  $A_d$  и энергии активации проникновения адатомов под поверхность  $A_s$ .

Примеры типичных маршрутных диаграмм энергия–реакция [34] приведены на рис. 6, где первая кривая (а) характеризует физсорбированные системы или системы с молекулярной хемосорбцией; здесь величины  $\Delta H_s$  и  $A_D$  положительны и достаточно велики, и при относительно низких температурах возможна только физическая адсорбция. На следующих диаграммах (б) и (в) величина  $\Delta H_s$  также положительна (эндотермическая система), в то время как теплота хемосорбции  $\Delta H_c$  (3) отрицательна. При этих условиях возможна диссоциа-

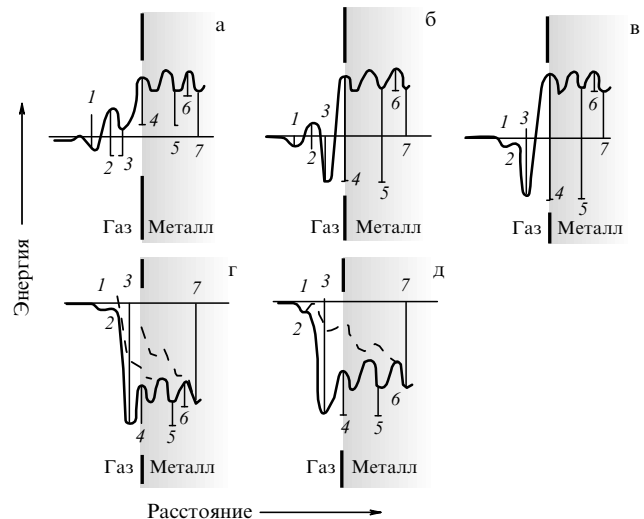


Рис. 6. Возможные варианты (а–д) потенциалов взаимодействия  $O_2$  с поверхностью d-металла [34]. Приведены:  $\Delta H_p$  — теплота молекулярной адсорбции (1),  $A_d$  — энергия активации диссоциации молекул газа на поверхности (2),  $\Delta H_c$  — теплота диссоциативной хемосорбции (3),  $A_s$  — энергия активации проникновения адатомов под поверхность (4),  $\Delta H_{seg}$  — теплота сегрегации адатомов под поверхность (5),  $A_D$  — энергия активации объёмной диффузии кислорода (6),  $\Delta H_s$  — теплота растворения кислорода в металле (7).

тивная хемосорбция кислорода со степенью покрытия  $\vartheta < 1$  и требуется термическая активация из-за высокого активационного барьера  $A_d$ . В системах металл–кислород с экзотермической реакцией растворения дополнительно к хемосорбции происходит формирование адсорбционного слоя, т.е. возможно проникновение кислорода в поверхность как через низкоэнергетические адсорбционные центры, так и дефекты в структуре термодинамически стабильного сорбционного слоя (на рис. 6г и д показаны штриховыми линиями). В системах, где теплота хемосорбции  $\Delta H_c$  ниже теплоты растворения  $\Delta H_s$  (диаграммы на рис. 6г), 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 объёмной диффузии  $A_D$ .

Как видно из табл. 5, для металлов V группы, в том числе ниобия, при комнатной температуре характерно формирование адсорбционного слоя, а также хемосорбированных молекулярных (или атомарных) состояний. При  $T \sim 77$  К на поверхности имеет место только молекулярная хемосорбция газов.

Более поздние исследования для ряда d-металлов уточнили эту картину, а для ниобия опровергли выводы [34]. Так, детальное изучение [35] адсорбции кислорода на монокристаллической грани Nb(110) спектральными (ВР-СЭПЭ, ЭОС) и дифракционными (ДМЭ) методами при комнатной и низких ( $T \sim 80$  и 20 К) температурах показало, что при  $T \sim 300$  и  $\sim 80$  К адсорбция кислорода ( $0-32$  Л<sup>1</sup>) сопровождается диссоциативным распадом молекул  $O_2$ , хемосорбцией атомарного кислорода и ростом оксидных слоёв  $NbO + NbO_2$ . На поверхности NbO и  $NbO_2$  обнаружены также следы  $Nb_2O_5$ . При  $T \sim 20$  К на поверхности оксидов дополнительно форми-

<sup>1</sup> 1 Ленгмюр (Л) соответствует выдержке образца при давлении газа  $1,33 \times 10^{-4}$  Па в течение 1 с.



**Таблица 5.** Некоторые параметры процесса адсорбции  $O_2$  на плёнках переходных d-металлов: отношение теплоты растворения  $O$  в металле ( $\Delta H_s$ ) к энергии активации объёмной диффузии ( $A_D$ ) и максимальное количество адсорбированного азота в различных состояниях (фактор шероховатости поверхности плёнок составляет 2–3) [34]

Металл	$\Delta H_s/A_D$	Физическая адсорбция		Молекулярная хемосорбция		Хемосорбция + адсорбционный слой	
		$N \times 10^{-13}$ , молекул $cm^{-2}$	$T$ , К	$N \times 10^{-14}$ , молекул $cm^{-2}$	$T$ , К	$N \times 10^{-15}$ , молекул $cm^{-2}$	$T$ , К
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

руется слой физически сорбированного молекулярного кислорода.

Следует отметить, что исследования [34] проведены на поликристаллических образцах, что важно для решения ряда практических задач. С другой стороны, для детального описания механизма и кинетики адсорбции на атомарном (молекулярном) уровне необходимы исследования на поверхностях граней монокристаллов.

Большой цикл таких работ по адсорбции кислорода на монокристаллических гранях ниобия и тантала выполнен авторами [36–40]. Методами ЭОС, ДМЭ, термодесорбции и контактной разности потенциалов 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  $T = 1600$  К, при этом изучались термическая устойчивость образующихся на поверхности адсорбционных структур и масштабы диффузии кислорода в объём металла. Установлено, что при адсорбции кислорода (в вакууме при  $T = 300$  К) растворения кислорода в Nb и Ta не происходит, на поверхности металла образуется моноксид 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  $\vartheta_{max} \sim 1$ ), на грани Nb(100) толщина оксида составляет два ( $\vartheta_{max} \sim 2$ ) и для наиболее "открытой" грани Nb(111) — три монослоя ( $\vartheta_{max} \sim 3$ ). 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) [36–40].

Отжиг в вакууме оксидных структур на Nb и Ta приводит [38, 40] к последовательному разрушению поверхностных оксидных фаз и растворению кислорода в объёме ниобия и тантала, причём указанные процессы заметно отличаются для разных граней. Например, для плотноупакованных граней (110) Nb и Ta наблюдается обратимость фазовых состояний поверхностного слоя при изменении концентрации кислорода как в результате адсорбции, так и при отжиге в вакууме. Наоборот, на гранях Nb(100) и Nb(111) такая обратимость отсут-

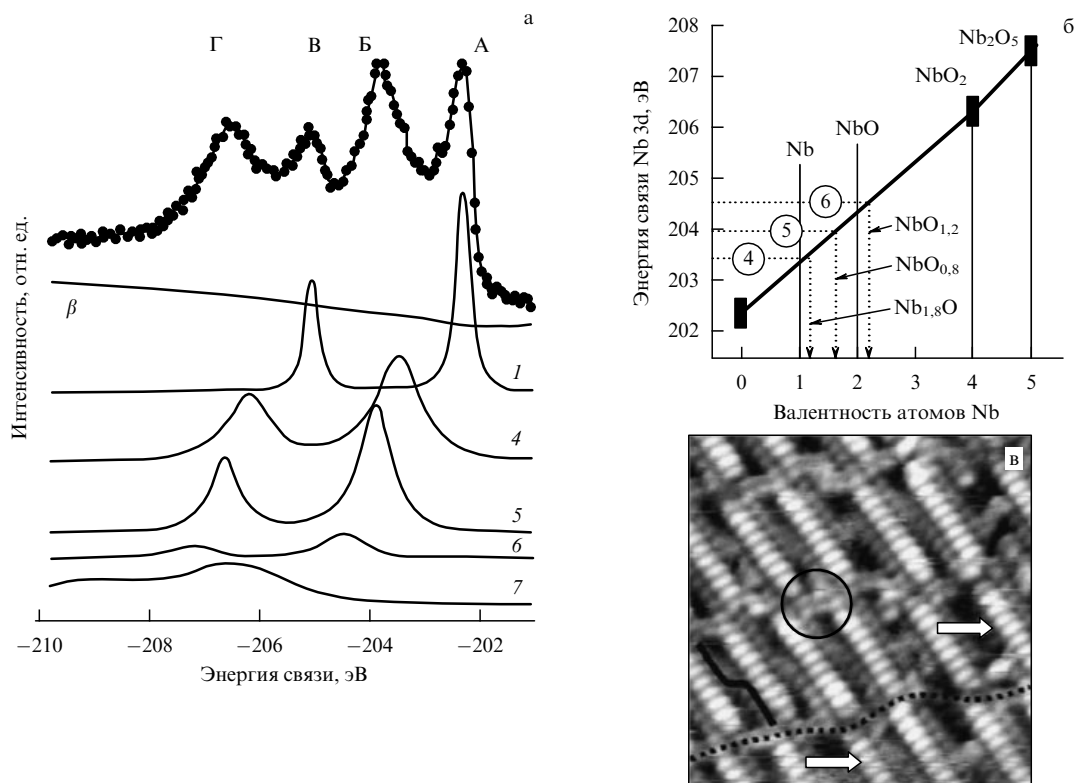
ствует, что может быть связано с особенностями перестройки данных граней, затрагивающей несколько атомных слоёв металла, когда образуются трёхмерные структуры "объёмного" оксида, которые не могут развиваться в условиях дефицита кислорода на поверхности.

Предположение [36] о растворении кислорода из поверхностных оксидов в объём ниобия при отжиге в сверхвысоком вакууме (СВВ) интересно, но требует уточнений. Согласно более поздним данным [20] при комнатной температуре за счёт остаточных газов или адсорбции  $O_2$  на поверхности ниобия формируются аморфные оксиды в последовательности  $NbO \rightarrow NbO_2 \rightarrow Nb_2O_5$ . В результате отжига при  $T = 598$  К в СВВ пентоксид  $Nb_2O_5$  восстанавливается до диоксида  $NbO_2$  и далее до монооксида NbO благодаря растворению кислорода в объёме металла, при отжиге до  $T = 227$  К NbO начинает испаряться.

#### 4.2. Кислород-индуцированные адсорбционные структуры на гранях Nb(110) и Nb(100)

Из всех оксидов на поверхности ниобия наибольший интерес вызывают оксиды с малым содержанием кислорода: моно- и субоксиды  $NbO_x$  ( $x \leq 1$ ). Успехи в изучении структуры и свойств поверхностных слоёв этого типа на Nb достигнуты в последние несколько лет за счёт использования комбинации спектральных, дифракционных и микроскопических методов исследования поверхности, а также благодаря разработке способов приготовления сверхчистых поверхностей ниобия. В таблице 4 представлены имеющиеся экспериментальные и теоретические данные по адсорбционным и оксидным структурам на поверхности поли- и монокристаллических образцов ниобия.

Морфология кислород-индуцированных структур на поверхностях Nb(100), Nb(110) и Nb(111) достаточно подробно изучалась методом ДМЭ. На поверхности Nb(100) наблюдалась фасеточная структура [41, 42], структуры  $O$  ( $3 \times 1$ ) [42, 43],  $O$  ( $4 \times 1$ ) [43],  $O$   $c(2 \times 2)$  [41–43], чистая ( $1 \times 1$ )-структура Nb(100) [41–44] в процессе температурного отжига в условиях СВВ в интервале температур 1973–2673 К. После создания чистой поверхности Nb(100) на ней адсорбировался кислород при комнатной температуре и наблюдалось формирование структуры  $O$   $c(2 \times 2)$  и диффузионной структуры  $O$  ( $1 \times 1$ ) [41]. Обнаруженные методом ДМЭ структуры  $O$  ( $3 \times 1$ ) и  $O$  ( $4 \times 1$ ) при помощи фотоэлектронной спектроскопии [43] были отнесены к оксидным (NbO и  $NbO_2$ ), структуры  $O$   $c(2 \times 2)$  и  $O$  ( $1 \times 1$ ) формировались за счёт хемосорбированного кислорода [41]. Точная пространственная геометрия атомов в этих



**Рис. 7.** (а) Разложение РФЭС-спектра Nb 3d на составляющие [47] от металлической подложки Nb(110) (1), поверхностного оксида в различных формах (4–6) и пентаоксида (7). (б) Сопоставление данных разложения с анализом химического сдвига Nb 3d-линии в объёмных оксидах. (в) Поверхностные оксидные упорядоченные структуры на поверхности Nb(110) [39].

кислород-индуцированных структурах пока не установлена.

Оксидные структуры на поверхности монокристаллов Nb(100) [45] и Nb(110) [46, 47] изучены методом СТМ. В частности, пирамидальные выступы [45] на Nb(100) (очистка ионами Ag<sup>+</sup> и отжиг до  $T = 1273$  К) интерпретировали как одиночные нанокристаллы NbO, выросшие эпитаксиально на Nb(100). В работе [48] на поверхности Nb(100) после Ag<sup>+</sup>-очистки и отжига до  $T = 1973$  К в условиях сверхвысокого вакуума наблюдали сверхструктуру типа "лестницы" (ladderlike superstructure). 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 решёток оксида и подложки не были изучены.

Методами РФЭС с синхротронным источником фотонов и СТМ исследованы [47, 49, 50] тонкие слои оксида на Nb(110), появляющиеся в результате сегрегации кислорода, растворённого в объёме ниобия, после нагрева в СВВ до  $T = 1200–2200$  К. Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров Nb 3d-состояний позволил сделать вывод о сложной природе данного слоя, содержащего ряд оксидных форм ниобия (рис. 7). Две основные формы NbO<sub>x</sub>, найденные в этой системе, находятся: первая — в области составов NbO<sub>0.8</sub>–NbO<sub>1.2</sub> для оксида на поверхности и вторая — (Nb<sub>1.5</sub>O) для атомов ниобия в области границы раздела оксид/металл.

Отметим, что химический сдвиг максимума Б (рис. 7а), связанного с поверхностным оксидом, относительно полосы А (металлический Nb) составляет ~ 1,4 эВ, что меньше химического сдвига для NbO (1,8 эВ) [47]. СТМ-

картины (рис. 7в) демонстрируют упорядоченные плотноупакованные ряды атомов на поверхности ниобия. Сделан вывод [47], что поверхностный слой состоит из отдельных линейчатых нанокристаллов NbO<sub>x-1</sub> и содержит множество дефектов, сопровождающих их формирование на грани Nb(110). Гексагональная плотноупакованная плоскость нанокристаллов (111) параллельна плотноупакованной плоскости (110) подложки ниобия, а направление  $\langle 110 \rangle$  гранецентрированной кубической (ГЦК) решётки монооксида параллельно направлению  $\langle 111 \rangle$  ОЦК-упаковки металла. Согласование двух решёток подчиняется правилу Курдюмова – Зака.

Иной взгляд на природу оксидных структур на Nb(110) предложен авторами [46], изучившими поверхность ниобия (110) до и после термического отжига в вакууме ( $T = 1300$  К) методами оже-спектроскопии, высокоэнергетичной электронной дифракции на отражение (ДБЭ), СТМ и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Получены аналогичные [47] СТМ-картины поверхности, при этом ДБЭ-эксперименты выявили формирование длиннопериодной сверхструктуры, развёрнутой относительно направления Nb $\langle 111 \rangle$  на пять градусов. Сопоставляя данные СТМ и электронной дифракции, можно сделать вывод [46], что формирующаяся на поверхности сверхструктура связана с регулярно расположенными на поверхности рядами атомов Nb (рис. 8). Взаимная ориентация двумерной периодической сверхструктуры и плоскости Nb(110), соотношение их параметров и межатомных расстояний свидетельствуют о том, что сверхструктуры возникают из-за аккомодации напряжений при сопряжении поверхности Nb(110) и растущего слоя типа NbO(111) в рамках ориентаци-

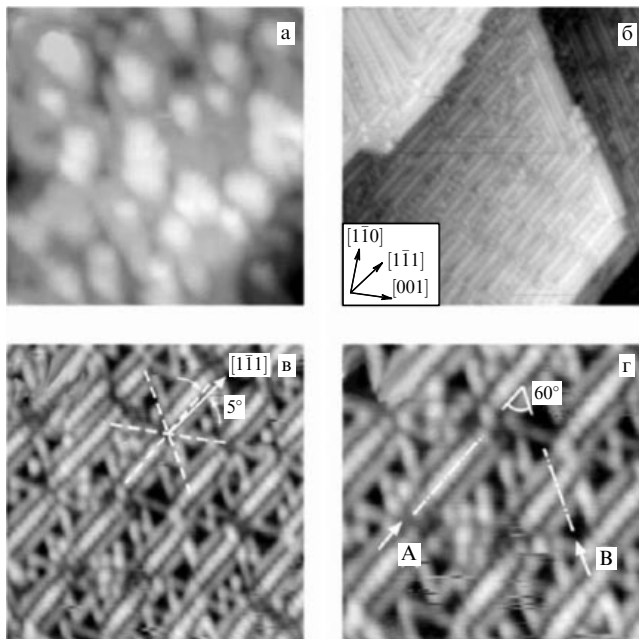


Рис. 8. STM-изображения поверхности Nb(110) после ионной очистки в вакууме (а) и отжига при 1300 К (б–г) [46].

онных соотношений, близких к  $NbO[10\bar{1}] \parallel Nb[001]$  и  $NbO[1\bar{1}2] \parallel Nb[1\bar{1}0]$ . Формирование стехиометрического монооксида  $NbO_{x \sim 1}$  затруднено, поскольку он имеет очень узкую область гомогенности и даже небольшие отклонения от состава  $Nb/O = 1$  приводят к многофазности материала. Это может быть причиной локального формирования  $NbO$ -подобных областей в дополнение к вакансиям и дефектам. Таким образом, авторы [46] рассматривают поверхностные структуры не как нанокристаллы  $NbO$ , а как кислород-индуцированные по-

верхностные слои, выступающие прекурсором роста слоя монооксида ниобия.

СТМ-изображения прекрасно отражают морфологию квазиупорядоченных структур  $NbO$ , главным образом, за счёт 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 данных РФЭС и дифракционных картин рассеяния O 1s- и Nb 3d-фотоэлектронов на атомах ближайшего окружения.

Соответствующие РФД-эксперименты по дифракции Nb 3d-электронов с разделением химических состояний от Nb(110)-подложки и  $NbO_x$ -слоя позволили [51] выделить в спектре поверхностную компоненту, сдвинутую относительно металлического состояния на 1,6 эВ, которая отнесена к  $NbO$ -форме (рис. 9а). Толщина поверхностного слоя  $NbO_x$  оценена в 4,5 Å, что соответствует одному-двум атомным монослоям. Спектры Nb 3d были собраны в 4945 различных направлениях над поверхностью образца и разложены на объёмную и поверхностную составляющие. Для каждой из них были построены  $2\pi$ -картины фотоэлектронной дифракции, отражающие локальную структуру атомов ниобия внутри Nb(110)-подложки и  $NbO_x$ -слоя (рис. 9б). Анализ дифракционной картины оксидной составляющей позволил установить, что атомы кислорода локализованы примерно на 1,2 Å над поверхностью ниобия.

Оксидные структуры на поверхности Nb(110) подробно изучались с помощью методов РФЭС, РФД и СТМ [19, 27, 52, 54, 55]. Найдено, что поверхность  $NbO/Nb(110)$  представлена террасами шириной 40–60 нм, на которых формируются квазипериодические структуры оксида ниобия (рис. 10). Высота ступенек между террасами составляет ~ 2,5 и ~ 4,9 Å, что кратно межслоевым

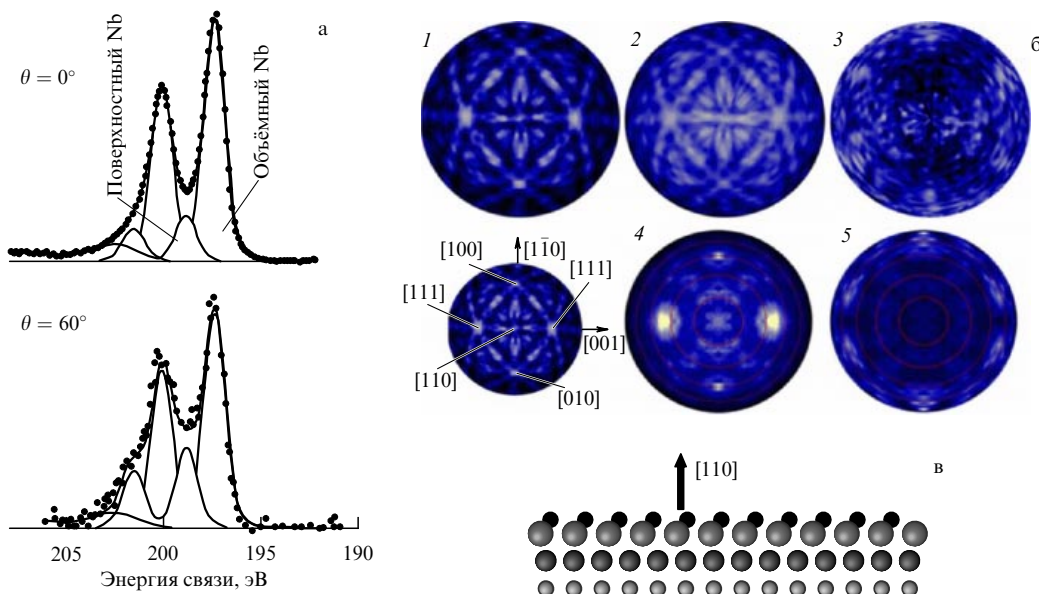


Рис. 9. (а) РФЭС-спектры Nb 3d поверхности  $NbO/Nb(110)$ , полученные в направлении нормали к поверхности и  $60^\circ$  от нормали. Выделены состояния ниобия от подложки Nb(110) и поверхностного слоя  $NbO$ . (б) Картины фотоэлектронной дифракции Nb 3d-состояний: суммарная Nb 3d-дифракционная картина (1), РФД подложки Nb(110) (2) и поверхностного слоя  $NbO$  (3). Расчёты РФД для подложки Nb(110) (4) и монослоя  $NbO$  (5). (в) Модель поверхности  $NbO_x/Nb(110)$  [51].

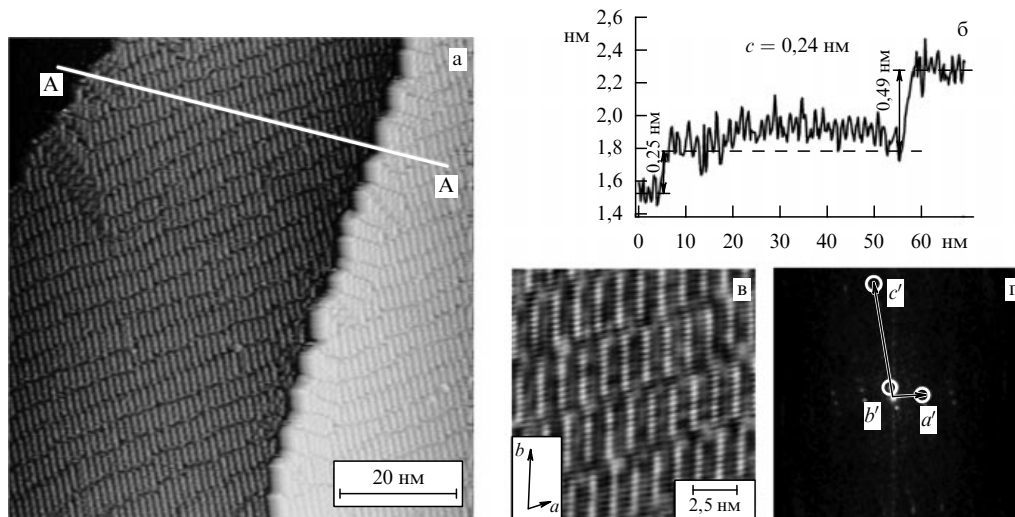


Рис. 10. (а, в) СТМ-изображение поверхности NbO/Nb(110), (б) профиль поверхности по высоте вдоль направления А-А и (г) фурье-образ периодических NbO-структур на поверхности Nb(110).

расстояниям (1 и 2 монослоя) ГЦК-решётки NbO. Оксидные структуры визуализируются СТМ-методом как линейные цепочки из  $10 \pm 1$  атомов ниобия, приподнятые над поверхностью на высоту  $d \sim 1,2$  Å. Равновероятны две возможные ориентации рядов Nb в направлениях  $\langle 111 \rangle$  поверхности Nb(110). В результате образуются домены, в которых линейные структуры NbO развёрнуты друг относительно друга примерно на  $60^\circ$ . Фурье-анализ поверхностных структур показал тип плоской группы симметрии  $p1$ ,  $p2$ ; параметры периодичности структур вдоль направлений  $a$ ,  $b$  определены как 12,7 и 34,7 Å соответственно.

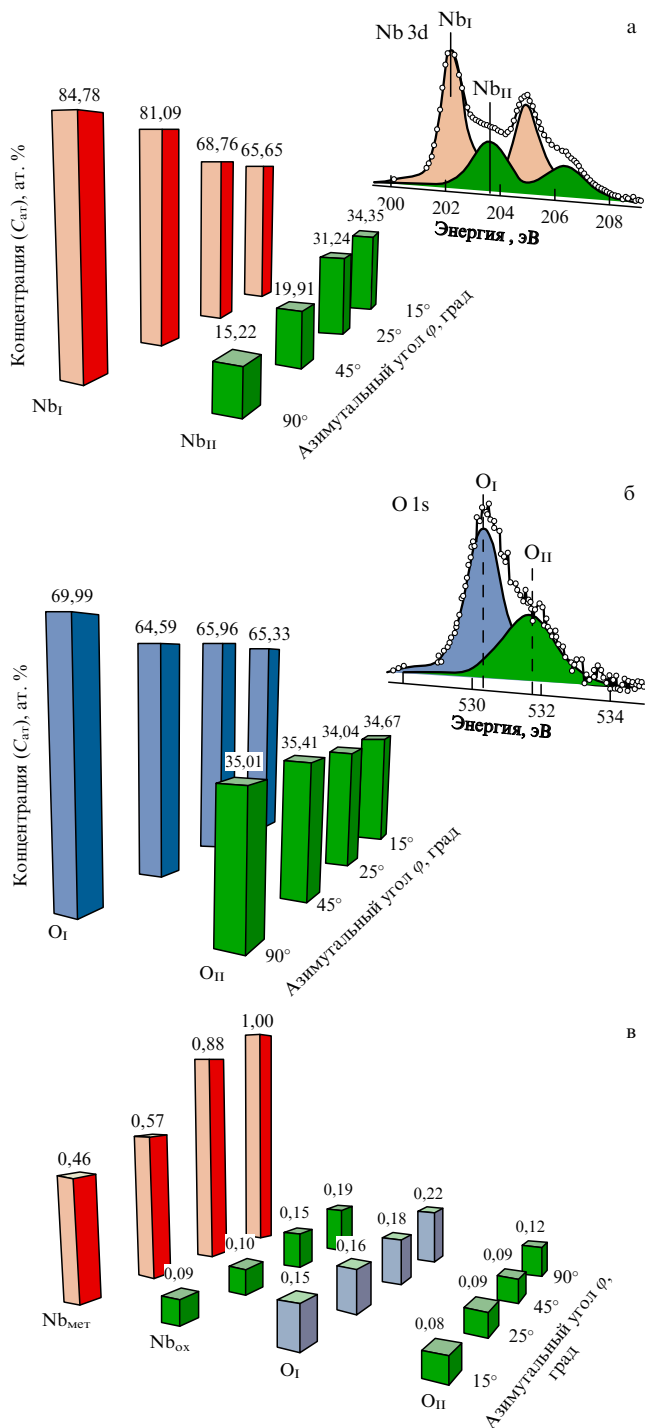
В фотоэлектронных спектрах ниобия Nb 3d поверхности NbO/Nb(110) выделены [55] две составляющие, связанные с атомами Nb подложки Nb(110) и поверхностными оксидными структурами (рис. 11а). Химический сдвиг Nb 3d-полосы от поверхностных структур относительно таковой в металле составляет около 1,56 эВ, что меньше химического сдвига для аттестованного монооксида NbO<sub>~1,0</sub> (2,25 эВ). При этом, однако, поверхностные структуры обладают рядом характеристик, свойственных гипотетическому гексагональному слою оксида NbO: ориентация поверхностных кластеров соответствует NbO(111), а ряды из атомов Nb отклонены примерно на  $5^\circ$  от направления Nb(111), что совпадает с направлением NbO(110) [46].

В спектрах O 1s поверхности NbO/Nb(110) также выделено [19, 55] два химически неэквивалентных состояния при 530,5 эВ (O<sub>I</sub>) и 531,85 (O<sub>II</sub>) (рис. 11б). Показано, что полоса при 531,85 эВ отвечает химической форме O<sub>II</sub> в составе NbO-структур на Nb(110), а максимум 530,5 эВ связан с хемосорбированными состояниями кислорода на поверхности. Соотношение концентраций указанных форм кислорода O<sub>I</sub>:O<sub>II</sub>  $\sim 2:1$ . Выделяя из спектров O 1s кислорода и Nb 3d ниобия полосы, относящиеся к поверхностному оксиду, оценили [55] состав данной фазы, который оказался близок к стехиометрии NbO<sub>~1,0</sub> (рис. 11в). Получено, что состав наноструктур на поверхности Nb(110) соответствует оксиду NbO, но химический сдвиг и, соответственно, химическое состояние атомов ниобия в данном оксиде отличаются от таковых в

объёмной фазе монооксида ниобия. Данный факт связывается с поверхностной природой низкоразмерных NbO-структур. Оценка толщины слоя NbO методом РФЭС-УР в рамках островковой модели даёт величину  $\sim 5$  Å [55], т.е. менее двух монослоёв ниобия в составе оксида со средней степенью покрытия 50 %.

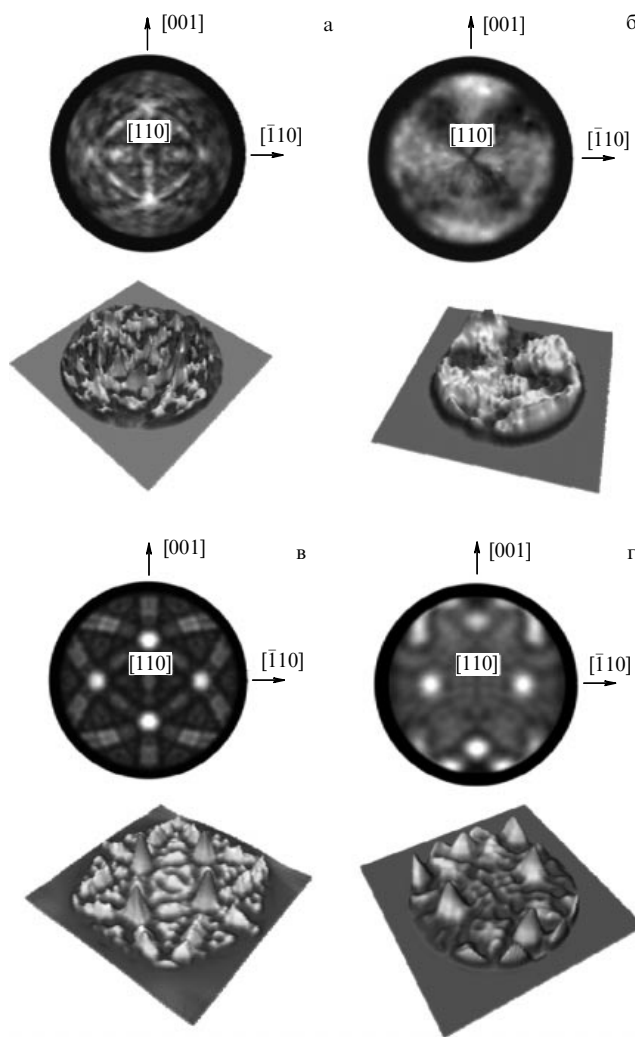
Для определения структурных позиций двух неэквивалентных форм кислорода O<sub>I</sub> и O<sub>II</sub> на поверхности NbO/Nb(110) выполнен [19, 27] эксперимент по РФД-эмиссии O 1s- и Nb 3d-фотоэлектронов (рис. 12). Дифракционная 2 $\pi$ -картина рассеяния Nb 3d-фотоэлектронов в слоях интерфейса NbO/Nb(110) в целом повторяет таковую для чистой грани Nb(110), демонстрируя симметрию второго порядка и соответствие основных дифракционных максимумов выходам плотноупакованных направлений и плоскостей объёмноцентрированной упаковки металлического ниобия. Поскольку толщина поверхностного слоя NbO 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. Выделение данной составляющей (от поверхностного оксида) демонстрирует симметрию шестого порядка с максимумами при малых углах, что свидетельствует о присутствии на поверхности Nb(110) гексагонального слоя из атомов ниобия, как в NbO(111). Рассчитанная в приближении однократного рассеяния фотоэлектронов (SSC-SW) РФД-картина Nb 3d-фотоэмиссии представлена на рис. 12в. Наблюдается хорошее согласие между экспериментальной и модельной картинами дифракции Nb 3d-электронов на поверхности NbO/Nb(110).

Сложнее обстоит дело с дифракционной 2 $\pi$ -картиной O 1s-фотоэмиссии кислорода (рис. 12б). При высокой угловой анизотропии ( $\sim 60\%$ ) РФД O 1s-фотоэлектронов характеризуется размытыми максимумами, два из которых лежат в плоскости, близкой к Nb(110); ещё один, более слабый максимум лежит в плоскости Nb(001). Наличие дифракционных максимумов в РФД O 1s-фотоэмиссии свидетельствует о локализации, по крайней мере, части атомов кислорода под атомами ниобия. С помощью расчётов фотоэлектронной дифракции O 1s-фо-



**Рис. 11.** Угловые зависимости спектров Nb 3d (а) и O 1s (б) поверхности NbO/Nb(110). Показаны вклады от выделенных полос в спектрах ниобия и кислорода для различных углов анализа. (в) Относительные концентрации атомов ниобия и кислорода на поверхности. Первая колонка относится к атомам ниобия подложки Nb(110), вторая — ниобий в составе оксида на поверхности, третья и четвёртая — две формы кислорода на поверхности Nb(110): O<sub>II</sub> — кислород, сорбированный на поверхности, O<sub>I</sub> — кислород в структуре NbO [19].

тоэлектронных удалось установить [19, 27] атомные позиции кислорода на поверхности ниобия и предложить структурную модель поверхности NbO/Nb(110) (рис. 13). Модель основывается на существовании двух химически неэквивалентных форм кислорода (O<sub>I</sub> и O<sub>II</sub>) в пропорции

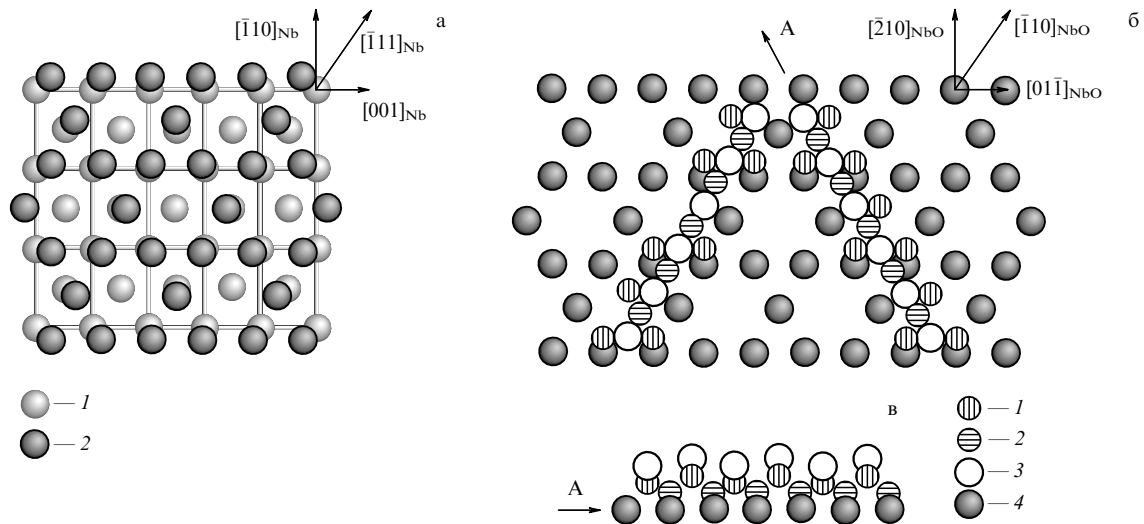


**Рис. 12.** РФД-эксперимент и SSC-SW-расчёты поверхности NbO/Nb(110). Экспериментальные дифракционные картины Nb 3d ( $E_{kin} = 1050$  эВ) (а) и O 1s ( $E_{kin} = 720$  эВ) (б) фотоэмиссии, вверху показаны 2л-проекции, внизу — трёхмерные изображения РФД-картин. SSC-SW-расчёты поверхности O/Nb(110): дифракционные картины Nb 3d-фотоэмиссии (в) и суммарной O 1s-фотоэмиссии (г).

O<sub>I</sub>/O<sub>II</sub> ~ 2:1, выявленных согласно РФД-данным о структурных позициях кислорода и СТМ-изображениям поверхности NbO/Nb(110). Модель представляет собой поверхность Nb(110), на которой располагается монослой Nb со структурой ГЦК-упаковки NbO(111). В этом слое присутствуют ряды с упорядоченными вакансиями на позициях металла, как это имеет место в монооксиде NbO. Затем располагается слой кислорода и далее ряды (цепочки) ниобия вдоль направления NbO[110]. Примерно треть атомов кислорода локализована в структуре Nb-рядов, атомы O располагаются между атомами металла в линейных цепочках и ниже атомов Nb. Оставшиеся две трети атомов кислорода локализованы непосредственно около Nb-рядов, формируя упорядоченную структуру O-подрешётки, близкую к таковой в ГЦК-NbO.

Поскольку мы имеем дело с границей раздела двух отличных друг от друга ОЦК- и ГЦК-решёток, структура поверхностного, ещё не сформировавшегося слоя NbO, несколько искажается: 1) ряды из атомов ниобия имеют конечную длину  $10 \pm 1$  атом, обрываясь при





**Рис. 13.** Модель слоя NbO на поверхности Nb(110): (а) гексагональный монослой атомов Nb от NbO (кружки 2) на поверхности Nb(110) (кружки 1); (б) вид сверху на двухслойный фрагмент: смещённые ряды NbO(111) на гексагональном монослое Nb; (в) вид сбоку на границу раздела NbO/Nb<sub>рек</sub> (сечение А). Атомы кислорода O<sub>II</sub> показаны маленькими белыми кружками с горизонтальной штриховкой (1), атомы кислорода O<sub>I</sub> — маленькими белыми кружками с вертикальной штриховкой (2); атомы ниобия в Nb\*-рядах — белыми кружками (3), атомы ниобия в гексагональном монослое — серыми кружками (4).

критическом смещении Nb-атомов в рядах от оптимальных позиций в подложке Nb(110) по причине отклонения направлений  $[\bar{1}10]_{\text{ГЦК}}$  и  $[\bar{1}11]_{\text{ОЦК}}$ ; 2) Nb-ряды смещаются вдоль направления типа  $[\bar{1}10]_{\text{NbO}}$  так, чтобы каждый второй атом Nb\* располагался между двумя атомами O<sub>I</sub> в плоскости NbO(211), оставшиеся атомы Nb\* соседствуют в этой плоскости только с одним атомом O<sub>I</sub>; и, наконец, 3) половина атомов Nb\* в рядах "приподнята" относительно гексагонального Nb-монослоя на  $\sim 0,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Конечная длина NbO-рядов и периодическая структура возникают из-за анизотропных напряжений между двумя решётками NbO(111)<sub>ГЦК</sub> и Nb(110)<sub>ОЦК</sub>. Образованные на поверхности структуры могут рассматриваться как предшественники эпитаксиального роста слоёв NbO(111) на поверхности Nb(110).

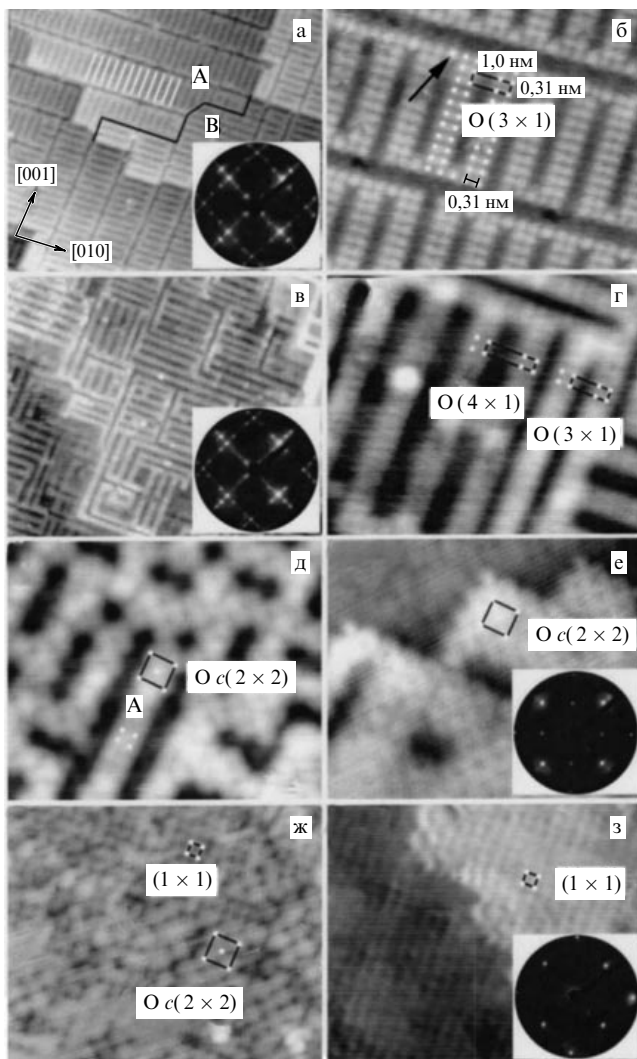
Ряд приоритетных результатов по формированию поверхностных кислородных структур на Nb(100) в процессе термической очистки в условиях СВВ и окисления в результате экспозиции кристалла в кислороде при  $T = 300$  и  $900 \text{ K}$  получен авторами [20], использовавшими комбинацию методов ЭОС, ДМЭ и СТМ. Пожалуй, это первая работа, где удалось создать идеально чистую от примесей и совершенную с точки зрения структуры поверхность ниобия (100). Для этого монокристалл ниобия очищался ионным пучком Ag<sup>+</sup> и отжигался в условиях СВВ до  $T = 2500 \text{ K}$ . В диапазоне температур отжига от 1970 до 2500 K на поверхности Nb(110) с помощью СТМ-метода последовательно наблюдались адсорбционные структуры O (3 × 1), O (4 × 1), O c(2 × 2) и чистая структура металла (1 × 1) (рис. 14).

Структура O (3 × 1) 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. Длиннопериодную сверхструктуру и соответствующие сверхструктурные рефлексы на ДМЭ-картинах, как, например, для адсорбционных структур на грани Nb(110) [46], авторы [20] не наблюдали.

Согласно [20] стремление к образованию сверхструктуры связано в основном с релаксацией напряжённого состояния на границе эпитаксиальных слоёв Nb(100) и NbO(100) с ГЦК-структурой, где Nb[010] || NbO[110]. С ростом температуры отжига часть молекул NbO испаряется и структура O (3 × 1) переходит в O (4 × 1), что сопровождается ростом параметров квазипериодической доменной структуры. При дальнейшем испарении NbO на базе структуры O (4 × 1) формируются структуры типа O c(2 × 2) с полностью неупорядоченной доменной структурой. Наконец, отжиг при  $T = 2500 \text{ K}$  приводит к полному удалению с поверхности кислорода, когда наблюдается структура (1 × 1) поверхности Nb(100). Отметим, что в более ранних работах [48, 71] периодические оксидные структуры на Nb(100) интерпретировали как эпитаксиальный слой диоксида ниобия NbO<sub>2</sub>(010).

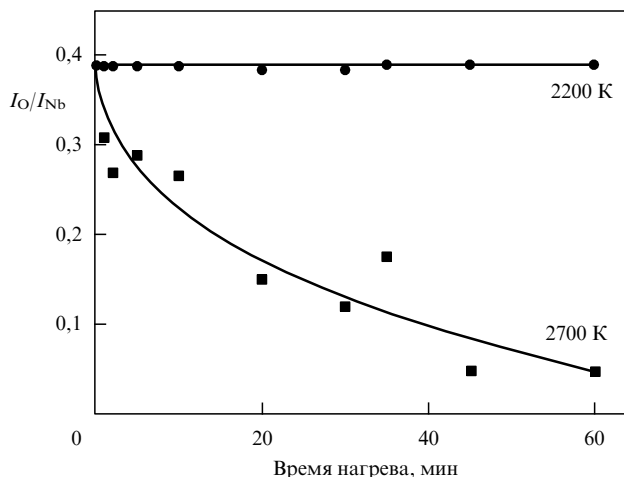
Экспозиция чистой поверхности Nb(100) в кислороде 0,2–1,5 Л при комнатной температуре приводит к образованию структур O c(2 × 2) и O (1 × 1). Дальнейшая экспозиция кислорода ведёт к формированию кластероподобных структур NbO, NbO<sub>2</sub> и далее Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [20, 35]. При отжиге в СВВ до  $T = 870 \text{ K}$  эти структуры трансформируются в структуру O (3 × 1). Если окисление чистой поверхности Nb(100) проводить при более высокой температуре, например 900 K, то при экспозициях кислорода 0,2–1,5 Л последовательно образуются сначала структура O c(2 × 2), а затем O (4 × 1). При экспозициях 1,5–300 Л формируется структура O (3 × 1). Делается вывод [20], что эпитаксиальный оксид NbO растёт на поверхности в процессе осаждения O<sub>2</sub> при повышенных температурах благодаря диффузии кислорода в объём металла. При комнатной температуре на поверхности образуются аморфные оксиды, поскольку в этих условиях диффузии кислорода в объём не происходит, а высшие оксиды легко переходят в аморфное состояние.

Следовательно, необходимыми условиями получения совершенных по составу и структуре поверхностей монокристаллических граней ниобия (например, Nb(110))



**Рис. 14.** Результаты исследования поверхности O/Nb(100) методами СТМ и ДМЭ [20]. Структура O (3 × 1) после отжига в СВВ при  $T = 1970$  К: размер изображения 40 × 33 нм (а) и 8,5 × 7 нм (б). Структура O (4 × 1) после отжига в СВВ при  $T = 2270$  К: размер изображения 40 × 33 нм (в) и 8,5 × 7 нм (г). Структура O c(2 × 2) при последовательном отжиге в СВВ при  $T = 2370$  К (д, е), размер изображения 8,5 × 7 нм. Трансформация структуры O c(2 × 2) в (1 × 1) в результате отжига в СВВ при  $T = 2500$  К (ж, з), размер изображения 8,5 × 7 нм.

и Nb(100)) и NbO<sub>x</sub>-структур на этих гранях являются сверхглубокий вакуум и очень высокие температуры отжига кристаллов. В этом плане показательны результаты [35], где вакуум в экспериментальной камере поддерживался на уровне  $5 \times 10^{-9}$  Па, а температура отжига кристалла Nb(110) (диск диаметром 6,2 мм и толщиной 1,2 мм) варьировалась от 2200 до 2700 К. Оже-анализ поверхности показал, что после очистки ионами Ag<sup>+</sup> и отжига до  $T = 2200$  К с поверхности удаляются высшие оксиды Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NbO<sub>2</sub>, но остаётся кислород в форме NbO. Продолжительный циклический отжиг кристалла методом вспышки (по 2 мин) до  $T = 2200$  К в течение часа не приводит к изменению концентрации кислорода на поверхности (рис. 15). Аналогичная обработка отжигом до  $T = 2700$  К более чем в восемь раз уменьшает концентрацию кислорода на поверхности — до ~ 5 ат. %. ДМЭ-картины свидетельствуют о существовании монослоя NbO(111) на поверх-



**Рис. 15.** Содержание кислорода (отношение  $I_O/I_{Nb}$  по данным ЭОС) на поверхности Nb(110) в процессе отжига кристалла в условиях СВВ до температуры 2200 и 2700 К [35].

ности Nb(110) после отжига при  $T = 2273$  К и структуры (1 × 1) поверхности Nb(110) после продолжительного отжига при  $T = 2700$  К.

Таким образом, кислород-индуцированные сверхструктуры на монокристаллических поверхностях Nb могут быть сформированы двумя способами: в результате высокотемпературного отжига в сверхвысоком вакууме и в результате адсорбции кислорода на чистую поверхность ниобия при более низких температурах.

Данные, полученные в последние годы, позволили детально изучить новые кислородсодержащие структуры, в частности, показали важную роль конкуренции между сегрегацией растворённого в объёме кислорода и испарением оксидов с поверхности. Наиболее подробно изучены кислород-индуцированные слои типа NbO<sub>x</sub> на плотноупакованных поверхностях (110) и (100) ниобия. Хотя их атомная структура точно не установлена, предполагается, что они родственны моноксиду 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 её формировании поверхность испытывает реконструкцию, связанную с несовпадением симметрий и параметров сопрягающихся плоскостей ниобия и оксида; в результате релаксации напряжённого состояния на границе раздела образуется длиннопериодная сверхструктура. В случае кислород-индуцированных слоёв на грани Nb(100) реконструкции не происходит, так как 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 границе раздела менее плотноупакованных плоскостей NbO<sub>x</sub>(100)/Nb(100) не столь значительны, как для грани раздела NbO<sub>x</sub>(111)/Nb(110).

Представляется, что в дальнейшем для установления атомной структуры адсорбционных слоёв и для анализа энергетики и стабильности этих структур могут быть весьма полезны *ab initio* расчёты. Первым объектом здесь могут выступать кислород-индуцированные структуры на грани Nb(100) как наиболее простые. В случае же

адсорбционных структур на грани Nb(110) необходимы также дополнительные экспериментальные исследования по выяснению структурных состояний границы раздела NbO<sub>x</sub>(111)/Nb(110).

### 4.3. Адсорбция азота, водорода и других газов на поверхности ниобия

В работе [60] изучена адсорбция N<sub>2</sub> на поверхности Nb(110) при  $T = 80$  и 20 К с помощью высокоразрешающей спектроскопии энергетических потерь электронов (ВР-СЭПЭ). Показано, что при  $T = 80$  К азот диссоциативно хемосорбируется на Nb(110) с образованием нитрида NbN и атомарных хемосорбированных форм Nb ≡ N. При температуре 20 К происходит молекулярная хемосорбция N<sub>2</sub>, 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 N<sub>2</sub> при  $T = 80$  К, когда наблюдается формирование нанослоя NbN 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.

Исследовалась [74] диссоциативная хемосорбция азота на поверхности Nb(100). При комнатной температуре чистая (1 × 1)-структура Nb трансформируется в неупорядоченную структуру с образованием локальных фрагментов N (2 × 1) при экспозиции 0,4 Л; дальнейшая адсорбция N<sub>2</sub> приводит к формированию на поверхности кластероподобных структур NbN. При  $T = 620$  К чистая (1 × 1)-структура переходит сначала в структуру N c(2 × 2) (при 0,6 Л), а затем в N (5 × 5) (при 10 Л). Последняя трансформируется в структуру N (1 × 5) в процессе отжига в условиях СВВ или при давлении азота 10<sup>-7</sup> Па при  $T = 620$  К.

Большое число работ посвящено изучению взаимодействия поверхности Nb с водородом. Как известно, в системе Nb–H образуются твёрдые растворы внедрения (до 10 ат. % H) и гидридные фазы NbH<sub>0,7–1,0</sub>. Растворимость водорода в Nb при 20 °С составляет 104 г см<sup>-3</sup>, при 500 °С — 74,4 г см<sup>-3</sup>, при 900 °С — 4,0 г см<sup>-3</sup>. Процесс гидрирования обратим: при нагревании, особенно в вакууме, водород выделяется; это используют для очистки Nb от водорода. Ниобий рассматривается как перспективный аккумулятор водорода. Обсуждается возможность создания насосов на основе ниобиевых мембран для откачки водорода и его изотопов в реакторах термоядерного синтеза [87]. 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.

Поверхностные структуры, возникающие на Nb(100) в ходе адсорбции водорода ( $T = 300$  К), исследовались [79] методом СТМ. Показано, что структура (1 × 1) чистой поверхности ниобия сохраняется вплоть до экспозиции  $L(\text{H}_2) = 8$  Л, после чего трансформируется в кластероподобные фрагменты гидрида ниобия при  $L(\text{H}_2) = 50$  Л. Последние легко разрушаются в результате отжига в вакууме при  $T \geq 450$  К, и атомы водорода диффундируют в объём ниобия, образуя твёрдый раствор Nb : H. При охлаждении до комнатной температуры атомы водорода диффундируют из объёма к поверхно-

сти и накапливаются в приповерхностном слое. Это приводит к расширению решётки ниобия под поверхностью; в результате на поверхности образуется структура (1 × 1) из атомов ниобия в виде маленьких островков с линейными дефектами, учитывающими дисторсию (геометрическое искажение) решётки Nb под поверхностью.

Предложены две модели, описывающие механизм взаимодействия ниобия с водородом. В первой считается, что на поверхности ниобия формируется слой гидрида ( $T \leq 350$  К), контролирующей перенос водорода через поверхность в объём [64, 88]. Другая, так называемая двухслойная модель [62], предполагает, что диффузию водорода через поверхность определяет подповерхностный слой, насыщенный водородом. Согласно этой модели водород в поверхностных междоузлиях наиболее энергетически стабилен и играет роль барьера между хемосорбированным водородом и объёмом металла до критической температуры ~ 473 К. По данным [78] позиции водорода под поверхностью ниобия по своей природе близки к тетраэдрическим позициям, занимаемым H в гидриде NbH. Теоретические оценки приповерхностной локализации водорода на грани Nb(100) выполнены в работе [80].

В качестве примеров исследования адсорбции других газов на поверхности ниобия отметим теоретические работы [89] и [90], где рассматривались системы CO, CN/Nb(110) и NH<sub>3</sub>/Nb(100) соответственно. Исследования стабильности молекулярной адсорбции CO и CN (устойчивости к диссоциативному распаду) на поверхностях ряда 4d-металлов, в том числе Nb(110), показали [89], что молекулы CO более стабильны на поверхностях 4d-металлов правой части периодической системы элементов (начиная с Tc), а молекулы CN, напротив, начала ряда: Zr, Nb и Mo.

В работе [90] моделировали процесс адсорбции и диссоциации молекул аммиака NH<sub>3</sub> и их производных на двух типах поверхностных центров: над атомами Nb (позиции on-top) и между четырьмя атомами Nb над октаэдрической порой (позиция 4-fold-hollow). Расчёты показали, что молекулярная хемосорбция является энергетически выгодным процессом для всех фрагментов распадающегося аммиака, однако сам процесс диссоциации зависит от позиции молекул на поверхности. Так, на on-top-центрах диссоциация молекул NH<sub>3</sub> маловероятна. При локализации на 4-fold-hollow-центрах распад NH<sub>3</sub> → NH<sub>2</sub> + H протекает медленно, но после образования NH<sub>2</sub> этот процесс ускоряется. Продукты диссоциации диффундируют в объём ниобия, образуя нитриды и изменяя состав поверхности.

Адсорбция воды на поверхности Nb(110) исследовалась в работе [91] с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Показано, что молекулы H<sub>2</sub>O частично распадаются на поверхности ниобия на OH<sup>-</sup> и H<sup>+</sup>; при этом допускается как линейная, так и наклонная конфигурации Nb–O–H связей.

## 5. Чистые поверхности d-металлов IV–VI групп и оксидные поверхностные структуры

Исследованию поверхностей переходных металлов IV–VI групп и адсорбционных систем на их основе посвящено большое число работ (см. [92]).



Таблица 6. Величины релаксационного сжатия поверхностных слоёв d-металлов IV – VI групп: эксперимент и расчёты

Элемент	Сжатие, %	Литература	Элемент	Сжатие, %	Литература	Элемент	Сжатие, %	Литература			
<sup>22</sup> Ti	Ti(0001)	6,8 ± 1	[95]	<sup>23</sup> V	V(110)	5	[97]	<sup>24</sup> Cr	Cr(100)	3,7	[94]
		7,7	[96]		Эксп.	3,3	[97]				
	Ti(111)	7,1	[96]		V(100)	11	[94]				
<sup>40</sup> Zr	Zr(0001)	2,8	[93]	<sup>41</sup> Nb	Nb(110)	1,9	[93]	<sup>42</sup> Mo	Mo(110)	1,6	[93]
		6 ± 2	[100]			5,8	[83]			Эксп.	1,6
		6,3	[96]		Nb(100)	4,7	[93]		Mo(100)	4,4	[93]
	Эксп.	2,54 ± 0,05	[99]			11,7	[83]		Эксп.	11,5	[93]
	Zr(111)	5,9	[96]		Nb(111)	24,8	[83]				
<sup>72</sup> Hf	Нет данных		<sup>73</sup> Ta	Ta(110)	5	[98]	<sup>74</sup> W	W(110)	0,8	[101]	
				Ta(100)	14	[98]		W(100)	3,1	[102]	
Эксп.	11 ± 2	[99]		Эксп.	4	[101]					
Ta(111)	27	[98]		Эксп.	3,13	[101]					

Таблица 7. Энергетические сдвиги (S) поверхностных состояний РФЭС-линий внутренних оболочек d-металлов IV – VI групп

Элемент	Сдвиг, эВ	Литература	Элемент	Сдвиг, эВ	Литература	Элемент	Сдвиг, эВ	Литература			
<sup>22</sup> Ti	Ti 2p	[114]	<sup>23</sup> V	V 2p	Нет данных	<sup>24</sup> Cr	Cr 2p	[119]			
	Ti(0001)								S ~ +0,5	Cr(поликрист.)	S = -0,8
<sup>40</sup> Zr	Zr 3d	[115]	<sup>41</sup> Nb	Nb 3d	[21]	<sup>42</sup> Mo	Mo 3d	[21]			
	Zr(0001)								S ~ 0,0	Nb(100)	S <sub>1</sub> = +0,49 S <sub>2</sub> = +0,13
<sup>72</sup> Hf	Hf 4f	[21]	<sup>73</sup> Ta	Ta 4f	[117]	<sup>74</sup> W	W 4f	[116]			
	Hf(поликрист.)								S = +0,42	Ta(111)	S <sub>1</sub> = +0,40 S <sub>2</sub> = +0,22
	Hf(0001)	S = +0,40		[103]	Ta(100)		S <sub>3</sub> = +0,06 S <sub>1</sub> = +0,74 S <sub>2</sub> = +0,14	W(100)	S <sub>1</sub> = -0,36	[21]	
					Ta(110)		S <sub>1</sub> = +0,90 S <sub>2</sub> = +0,15 S = +0,25	W(110)	S = -0,35	[120]	
							S <sub>1</sub> = +0,28 S <sub>2</sub> = +0,01	[117]	W(110)	S = -0,32	[121]

В частности, атомная и электронная структуры поверхности d-металлов IV–VI групп, в том числе эффекты релаксационного сжатия (растяжения) поверхностных слоёв, подробно изучены с использованием вычислительных методов квантовой теории (табл. 6). В рамках теории функционала плотности проведены [93] систематические исследования межслоевой релаксации поверхности ряда 4d-металлов, для анализа выбраны наиболее плотноупакованные грани металлов. Показано, что величины релаксационного сжатия первых двух слоёв Zr(0001), Nb(110) и Mo(110) не превышают 2–6 % относительно межслоевого расстояния в объёме металлов. В ряду 4d-металлов масштаб релаксации последовательно снижается от ~ 4 % для Y(0001) до близкого к нулю в случае Ag(111).

На примере d-металлов V группы (V, Nb и Ta) установлено [93–98] усиление релаксационных эффектов при переходе от плотноупакованных граней с низкими индексами (110) к более "открытым" поверхностям типа (100) и далее — к (111). Так, в случае тантала релаксация возрастает от 5 % для Ta(110) до 27 % для Ta(111); у ниобия, как уже отмечалось, растёт от 5,8 % для Nb(110) до 24,8 % для Nb(111). Релаксационное сжатие (растяжение) не ограничивается первыми двумя

слоями. Для поверхностей Nb, V и Cr установлено [83, 94], что релаксация гармонически затухает по мере продвижения в объём металла: два первых монослоя грани Cr(100) [94] сжаты на 3,7 %, второй и третий слои, напротив, раздвинуты на 4,4 %, третий и четвёртый слои снова сжаты на 0,2 %. В результате релаксационные эффекты для поверхности Cr(100) затрагивают 3–4 слоя. Для более открытых поверхностей, например, Nb(111) релаксация затрагивает десять и более слоёв.

Экспериментально релаксационное сжатие (растяжение) поверхностных слоёв d-металлов изучено методами ДМЭ и РФД, соответствующие данные представлены в табл. 6.

Другой важной характеристикой поверхностей d-металлов является трансформация электронной структуры верхних слоёв относительно таковой в объёме металла. Здесь можно выделить два интересных момента: появление дополнительных (так называемых "поверхностных") состояний около уровня Ферми и "поверхностные" сдвиги основных электронных уровней (SCLS). Теория и спектроскопия этих явлений подробно изложены в обобщающих работах [103, 104], данные по поверхностным сдвигам 2p-, 3d- и 4d-электронных уровней переходных металлов IV – VI групп суммированы в табл. 7.

Установлено, что для d-металлов IV и V групп характерно смещение поверхностных состояний в направлении больших энергий связи относительно полосы "объёма" кристалла; в случае молибдена и вольфрама, напротив, смещение происходит в сторону низких значений  $E_b$ .

Атомная структура чистых поверхностей рассматриваемых d-металлов изучалась методом сканирующей туннельной микроскопии. СТМ-изображение ( $1 \times 1$ )-решётки чистой грани Nb(100) впервые получено в работе [20] (рис. 14ж). Также впервые в работе [105] представлены СТМ-картины поверхности Mo(112). Авторы [106] получили СТМ-изображения и построили теоретические модели чистых поверхностей Mo(112) и Mo(111), они же [107] изучили поверхность тантала Ta(211). Плотнупакованная грань Mo(110) создана и исследована методом туннельной микроскопии в работе [108]. Чистые плотнупакованные грани вольфрама W(110), W(100) традиционно используются в качестве подложек для осаждения монослойных плёнок различных материалов, эти поверхности хорошо изучены и демонстрируют возможности и приложения СТМ-метода. Хром занимает особое место в ряду отмеченных d-металлов благодаря своим магнитным свойствам (антиферромагнетизм и волны спиновой плотности), изучению его поверхности также посвящён ряд интересных работ [109–112].

Ранее мы обсудили упорядоченные кислород-индуцированные наноструктуры на поверхностях ниобия (110) и (100). Подобные структуры обнаружены на поверхностях ряда других переходных металлов. На рисунке 16 представлены СТМ-изображения оксидных структур для d-металлов V и VI групп. Однако аналогичные СТМ-исследования для металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) отсутствуют. По-видимому, это связано со способностью этих ГПУ-металлов абсорбировать кислород и быстро формировать на поверхности структуры высших оксидов [33]. Удалять высшие оксиды с поверхности путём высокотемпературного отжига в вакууме, как это делается, например, в экспериментах на ниобии или вольфраме, в случае Ti и Zr проблематично — эти металлы испытывают полиморфный фазовый переход ( $\alpha \rightarrow \beta$ ) при температурах 1155,5 и 1135 К соответственно. Также в литературе отсутствуют СТМ-изображения кислородных структур на тантале; приводимое на рис. 16 изображение, по мнению авторов [100], соответствует чистой грани Ta(211).

На поверхности ванадия V(110) при адсорбции кислорода при  $T = 520$  К наблюдали [97] периодическую структуру  $c(6 \times 2)$  (см. рис. 16). За счёт сильного взаимодействия ванадий-кислород металлическая решётка первого поверхностного слоя претерпевает значительные искажения, образуя трёх- и четырёхкоординированные поры в решётке металла, в которые хемосорбируется кислород до степени покрытия  $\vartheta_O = 0,5$  монослоя.

Поверхностные кислород-индуцированные структуры созданы на грани (110) молибдена экспозицией кристалла при  $T = 1300$  К и давлении кислорода  $4 \times 10^{-6}$  Па (несколько циклов) с последующим отжигом в условиях СВВ [108]. Сообщается о двух вариантах поверхностных структур: традиционных структурах  $p(2 \times 1)$  O (два типа доменов) и более сложных — в форме дискретно расположенных крупных выступов, а также коротких выступов в форме зигзагов (см. рис. 16). Последние

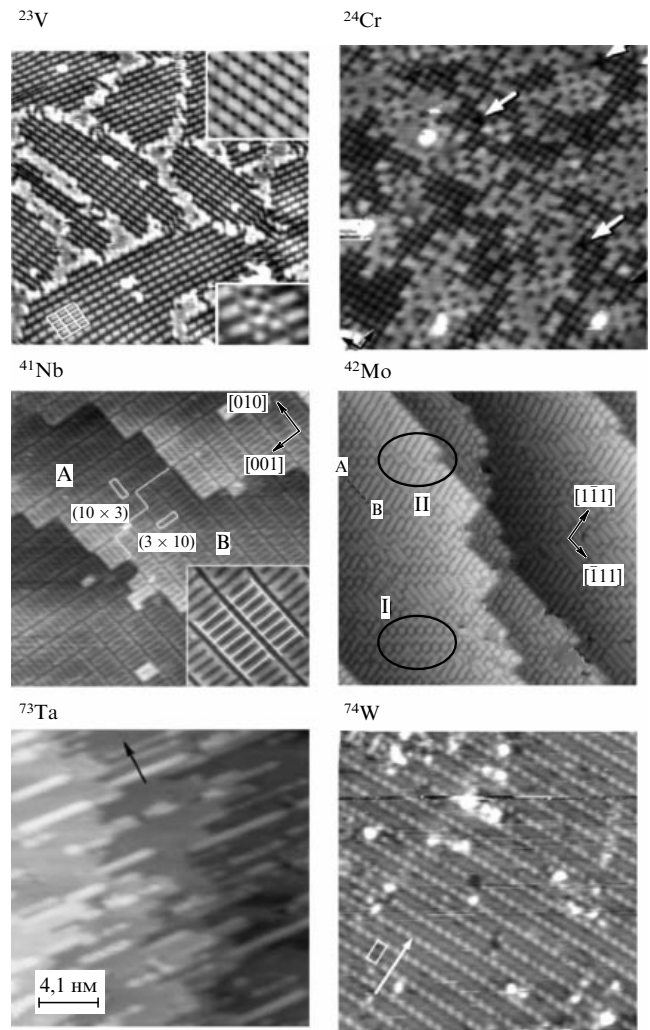


Рис. 16. Адсорбционные кислород-индуцированные структуры на поверхностях d-металлов V–VI групп: V(110) [97], Cr(100) [112], Nb(100) [48], Mo(100) [108], Ta(211) [100] и W(110) [113].

представляются [108] как временные состояния при смене позиций адсорбированными атомами кислорода с "длинностиковых" центров между двумя атомами тантала на энергетически более выгодные позиции между тремя атомами металла в порах решётки Mo(110) (long-bridge and threefold sites). На более "открытой" грани молибдена Mo(112) хемосорбция кислорода вызывает реконструкцию поверхности с образованием линейчатых  $p(2 \times 3)$ -структур; последние, по мнению авторов [105], являются фрагментами последующего роста эпитаксиального слоя MoO<sub>2</sub> на Mo(112).

Адсорбция кислорода на вольфраме W(110) исследовалась Ирвингом Ленгмюром ещё в 1913 г. На сегодняшний день периодические структуры на поверхности вольфрама подробно охарактеризованы ДМЭ, СТМ и другими методами [113]. Кислород формирует четыре различные поверхностные структуры на W(110) в зависимости от условий адсорбции (экспозиция, температура, давления O<sub>2</sub> и т.д.). При степени покрытия  $\Theta_O = 0,5$  монослоя на поверхности W(110) формируется структура O ( $2 \times 1$ ), при степенях покрытия  $\vartheta_O = 0,75$  и  $1,00$  монослоя образуются, соответственно, структуры O ( $2 \times 2$ ) и O ( $1 \times 1$ ). Сообщается [113] о существовании ещё одной периодической структуры

O/W(110) при  $\vartheta_0 = 0,4$  монослоя, её СТМ-изображение представлено на рис. 16.

На поверхности хрома Cr(100), покрытой одним монослоем кислорода, обнаружено формирование  $\sim 17\%$  вакансий в металлической подрешётке [112]. Атомы кислорода, хемосорбированные в результате адсорбции  $O_2$  ( $T = 300$  К) или сегрегированные из объёма Cr при высокотемпературном отжиге в вакууме, занимают все имеющиеся поры (пустоты) в первом поверхностном монослое, включая позиции около вакансий решётки хрома. Утверждается [112], что образование вакансий связано с особенностями электронной структуры поверхности хрома, а не с возникающими напряжениями в поверхностном слое при внедрении кислорода. На рисунке 16 показана поверхность O/Cr(100) после адсорбции кислорода (2 Л). Видны светлые участки чистой поверхности хрома с единичными "выбоинами", а также большие участки, где сформирована  $p(1 \times 1)$ -сверхструктура. С ростом экспозиции  $O_2$  площадь участков  $p(1 \times 1)$  растёт.

## 6. Заключение

Подводя предварительные итоги, можно заключить, что на сегодняшний день накоплен интересный материал по созданию и всестороннему изучению чистых поверхностей ряда переходных d-металлов и низкоразмерных поверхностных наноструктур, образующихся на данных металлах при адсорбции, сегрегации примесей из объёма и других процессах.

В настоящем обзоре на примере поверхности ниобия и поверхностных оксидных наноструктур мы попытались изложить как достижения, так и проблемы, существующие при создании и экспериментальных и теоретических исследованиях этих систем; для сопоставления кратко рассмотрены также поверхности родственных d-металлов IV–VI групп.

Изложенный материал позволяет утверждать, что создать химически чистую и структурно совершенную поверхность ниобия достаточно сложно. На заключительном этапе подготовки поверхности ниобия при высокотемпературном отжиге в вакууме формируются оксидные поверхностные структуры за счёт сегрегации примесного кислорода из объёма ниобия.

Поэтому в экспериментальной области важное место занимают исследования строения и свойств оксидов, точнее, квазипериодических наноструктур  $NbO_{x \sim 1,0}$  на поверхности данного металла. При этом речь идет как о структурах NbO на гранях монокристаллов Nb(100), Nb(110), так и об эпитаксиальных тонких плёнках ниобия. Следует отметить, что до сих пор нет единого мнения о природе и механизмах образования периодических NbO-структур на ниобии. Так, одни исследователи считают, что ориентированные нанокристаллы NbO(111) на поверхности металла растут за счёт диффузии кислорода из объёма кристалла Nb (при нагреве в вакууме), причём направление и размер кристаллов определяются несоответствием решёток ГЦК-плёнки NbO и ОЦК-подложки Nb(110). Другие авторы рассматривают образованные структуры как кислород-индуцированные квазиупорядоченные структуры на поверхности металла, которые являются прекурсорами для формирования эпитаксиального  $NbO_x(111)$ -слоя на Nb(110) или Nb(100). В этих поверхностных структурах атомы ниобия характеризуются ближайшим окружением и химическими связями, близкими к таковым в NbO, но и

имеют ряд отличий (например, по электронной структуре и свойствам) от объёмного монооксида Nb за счёт размерного фактора.

В настоящее время основными методами исследования чистой поверхности ниобия и поверхностных структур на ниобии (и родственных систем) являются СТМ, РФЭС, ДМЭ и ЭОС. Для анализа структурных позиций кислорода на поверхности Nb(110) весьма эффективным является также метод РФД с разрешением химических состояний кислорода. В целом, отмеченные методики позволяют получить комплексную информацию о составе, структуре и топологии поверхностей NbO/Nb(110) и NbO/Nb(100). В меньшей степени изучены оксидные структуры на других гранях монокристаллического ниобия, имеются лишь единичные работы по формированию на поверхности ниобия периодических структур нитридов, карбидов и т.д.

В области компьютерного моделирования поверхностей ниобия и других переходных металлов сложилась ситуация, обратная экспериментальной. К сегодняшнему дню *ab initio* методами зонной теории выполнен большой цикл детальных расчётов идеальных поверхностей металлов, оценены такие важные характеристики, как степень релаксационного сжатия (растяжения) поверхностных слоёв, плотности электронных состояний и распределения зарядовой плотности вблизи поверхности. В то же время пока практически отсутствуют расчёты оксидных и иных наноструктур на поверхности ниобия и родственных d-металлов IV–VI групп. Безусловно, подробный анализ как синтезированных, так и гипотетических оксидных и родственных наноструктур на поверхности d-металлов, который важен для детального понимания микроскопических механизмов их образования и роста, является, на наш взгляд, ближайшей задачей теории.

Авторы выражают искреннюю признательность Н.И. Медведевой, Е.В. Шалаевой и И.Р. Шеину за полезные обсуждения.

Работа поддержана РФФИ, проекты 08-03-00043-а, 10-03-96047-Урал.

## Список литературы

1. Singer W *Physica C* **441** 89 (2006)
2. Corato V et al. *Supercond. Sci. Technol.* **17** S385 (2004)
3. Gol'tsman G N et al. *Appl. Phys. Lett.* **79** 705 (2001)
4. Shirakashi J et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1594 (1998)
5. Töpfer H, Harnisch T, Uhlmann F H J. *Physique IV* **6** (C3) C3-345 (1996)
6. Hüfner S *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Berlin: Springer, 2003)
7. Briggs D, Seah M P (Eds) *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Chichester: Wiley, 1983) [Бриггс Д, Сих М П (Ред.) *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии* (М.: Мир, 1987)]
8. Шалаева Е В, Кузнецов М В *Журн. структ. химии* **44** 518 (2003) [Shalaeva E V, Kuznetsov M V *J. Struct. Chem.* **44** 465 (2003)]
9. Woodruff D P *Surf. Sci. Rep.* **62** 1 (2007)
10. Fadley C S et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **68** 19 (1994)
11. Миронов В Л *Основы сканирующей зондовой микроскопии* (М.: Техносфера, 2004)
12. Cohen S H, Lightbody M L (Eds) *Atomic Force Microscopy/ Scanning Tunneling Microscopy 3* (New York: Kluwer Academic/ Plenum Publ., 1999)
13. Massalski T B (Ed.-in-Chief), Okamoto H, Subramanian P R, Kacprzak L (Eds) *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd ed., Vol. 3 (Materials Park, Ohio: ASM Intern., 1990)
14. Kaim R E, Palmer D W *Philos. Mag. A* **40** 279 (1979)
15. Nowick A S, Berry B S *Anelastic Relaxation in Crystalline Solids* (New York: Academic Press, 1972)

16. Fromm E, Gebhardt E V (Hrsg.) *Gase und Kohlenstoff in Metallen* (Berlin: Springer-Verlag, 1976) [Фромм Е, Гебхард Е (Ред.) *Газы и углерод в металлах* (М.: Металлургия, 1980)]
17. Rao C N R, Rao G V *Transition Metal Oxides* (Washington: Natl. Bureau of Stands, 1974)
18. Линецкий Б Л и др. *Безокислительный нагрев редких металлов и сплавов в вакууме* (М.: Металлургия, 1985)
19. Разинкин А С, Дисс. ... канд. хим. наук (Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2009)
20. An B et al. *Phys. Rev. B* **68** 115423 (2003)
21. Lo W-S et al. *Phys. Rev. B* **51** 14749 (1995)
22. Aldén M, Skriver H L, Johansson B *Phys. Rev. Lett.* **71** 2449 (1993)
23. Fang B-S, Ballentine C A, Erskine J L *Phys. Rev. B* **38** 4299 (1988)
24. Colera I et al. *Surf. Sci.* **292** 61 (1993)
25. Lo W-S et al. *Surf. Rev. Lett.* **5** 1035 (1998)
26. Xu M L, Tong S Y *Phys. Rev. B* **31** 6332 (1985)
27. Разинкин А С, Шалаева Е В, Кузнецов М В *ФММ* **106** (1) 59 (2008) [Razinkin A S, Shalaeva E V, Kuznetsov M V *Phys. Met. Metallogr.* **106** (1) 56 (2008)]
28. Louie S G et al. *Phys. Rev. Lett.* **37** 1289 (1976)
29. Louie S G et al. *Phys. Rev. B* **15** 5627 (1977)
30. Methfessel M, Hennig D, Scheffler M *Phys. Rev. B* **46** 4816 (1992)
31. Lekka Ch E et al. *Phys. Rev. B* **68** 035422 (2003)
32. Шейн К И и др. *ФММ* **102** 648 (2006) [Shein K I et al. *Phys. Met. Metallogr.* **102** 604 (2006)]
33. Кузнецов М В, Шалаева Е В, Медведева Н И, Ивановский А Л *Химия поверхности раздела титан-газ: эксперимент и теория* (Екатеринбург: Ин-т химии твердого тела УрО РАН, 1999)
34. Fromm E, Mayer O *Surf. Sci.* **74** 259 (1978)
35. Franchy R, Bartke T, Gassmann P *Surf. Sci.* **366** 60 (1996)
36. Птушинский Ю Г, Чуйков Б А *Поверхность* (9) 5 (1992)
37. Дворецки З и др. *Поверхность* (1) 40 (1987)
38. Босов В С и др. *Поверхность* (2) 126 (1983)
39. Ищук В А, Махкамов М И, Птушинский Ю Г *Поверхность* (3) 48 (1988)
40. Ищук В А и др. *Поверхность* (10–11) 24 (1994)
41. Pantel R, Bujor M, Bardolle J *Surf. Sci.* **62** 589 (1977)
42. Farrell H H, Strongin M *Surf. Sci.* **38** 18 (1973)
43. Lo W-S et al. *Surf. Rev. Lett.* **4** 651 (1997)
44. Usami S, Tominaga N, Nakajima T *Vacuum* **27** 11 (1977)
45. Uehara Y et al. *Surf. Sci.* **472** 59 (2001)
46. Sürger Ch, Schöck M, v. Löhneysen H *Surf. Sci.* **471** 209 (2001)
47. Arfaoui I, Cousty J, Safa H *Phys. Rev. B* **65** 115413 (2002)
48. Li Y et al. *J. Appl. Phys.* **89** 4772 (2001)
49. Arfaoui I et al. *J. Appl. Phys.* **91** 9319 (2002)
50. Arfaoui I, Cousty J, Guillot C *Surf. Sci.* **557** 119 (2004)
51. Matsui F et al. *Czech. J. Phys.* **56** (1) 61 (2006)
52. Шалаева Е В, Кузнецов М В *ФММ* **96** (5) 79 (2003) [Shalaeva E V, Kuznetsov M V *Phys. Met. Metallogr.* **96** 514 (2003)]
53. Ищук В А и др. *ФТТ* **23** 1282 (1981)
54. Разинкин А С, Шалаева Е В, Кузнецов М В *Изв. РАН. Сер. физ.* **72** 1395 (2008) [Razinkin A S, Shalaeva E V, Kuznetsov M V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **72** 1318 (2008)]
55. Кузнецов М В, Разинкин А С, Шалаева Е В *Журн. структ. химии* **50** 536 (2009) [Kuznetsov M V, Razinkin A S, Shalaeva E V *J. Struct. Chem.* **50** 514 (2009)]
56. Hu Z P et al. *Solid State Commun.* **71** 849 (1989)
57. Hayoz J et al. *Appl. Phys. A* **71** 615 (2000)
58. Colera I, Rey S, de Segovia J L *Vacuum* **41** 224 (1990)
59. Colera I, Rey S, de Segovia J L *Surf. Sci.* **251–252** 851 (1991)
60. Franchy R, Bartke T U *Surf. Sci.* **322** 95 (1995)
61. Crawford P, Hu P *J. Chem. Phys.* **126** 194706 (2007)
62. Lagos M, Rogan J, Schuller I K *Phys. Rev. B* **44** 3380 (1991)
63. Lagos M, Schuller I K *Phys. Rev. B* **32** 5477 (1985)
64. Dienes G J, Strongin M, Welch D O *Phys. Rev. B* **32** 5475 (1985)
65. Strongin M et al. *Phys. Rev. B* **26** 2715 (1982)
66. Kim S-W et al. *Phys. Rev. B* **38** 5716 (1988)
67. Kim S-W, Sohn K S *Phys. Rev. B* **40** 1003 (1989)
68. Fang B-S, Lo W-S, Chen H-H *Phys. Rev. B* **47** 10671 (1993)
69. Fang B-S, Ballentine C A, Erskine J L *Phys. Rev. B* **38** 4299 (1988)
70. Lo W-S et al. *Surf. Rev. Lett.* **5** 1035 (1998)
71. Li Y et al. *Mater. Characterization* **48** 163 (2002)
72. Ma Q et al. *J. Appl. Phys.* **96** 7675 (2004)
73. Hüger E et al. *Europhys. Lett.* **83** 26001 (2008)
74. An B et al. *Phys. Rev. B* **73** 205401 (2006)
75. Farrell H H, Strongin M *Surf. Sci.* **38** 18 (1973)
76. Dickey J M *Surf. Sci.* **50** 515 (1975)
77. Fang B S, Ballentine C A, Erskine J L *Phys. Rev. B* **36** 7360 (1987)
78. Li Y, Erskine J L, Diebold A C *Phys. Rev. B* **34** 5951 (1986)
79. An B et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 4502 (2004)
80. Romero A H, Schuller I K, Ramirez R *Phys. Rev. B* **58** 15904 (1998)
81. Ollonqvist T et al. *Surf. Sci.* **402** 678 (1998)
82. Daccà A et al. *Appl. Surf. Sci.* **126** 219 (1998)
83. Lekka Ch E, Papaconstantopoulos D A *Surf. Sci.* **601** 3937 (2007)
84. King B R et al. *Thin Solid Films* **192** 351 (1990)
85. Hatano Y et al. *Phys. Scripta* **T108** 14 (2004)
86. Grundner M, Halbritter J *Surf. Sci.* **136** 144 (1984)
87. Evanov A A et al. *J. Nucl. Mater.* **271–272** 330 (1999)
88. Strongin M et al. *Phys. Rev. B* **26** 2715 (1982)
89. Crawford P, Hu P *Surf. Sci.* **601** 341 (2007)
90. Cheng H et al. *J. Phys. Chem.* **100** 9800 (1996)
91. Colera I et al. *Surf. Sci.* **292** 61 (1993)
92. Taft C A et al. *Intern. Rev. Phys. Chem.* **18** (2) 163 (1999)
93. Kádas K et al. *Surf. Sci.* **600** 395 (2006)
94. Bihlmayer G, Asada T, Blügel S *Phys. Rev. B* **62** R11937 (2000)
95. Teeter G, Erskine J L *Phys. Rev. B* **61** 13929 (2000)
96. Feibelman P J *Phys. Rev. B* **53** 13740 (1996)
97. Koller R et al. *Surf. Sci.* **512** 16 (2002)
98. Kiejna A *Surf. Sci.* **598** 276 (2005)
99. Titov A, Moritz W *Surf. Sci. Lett.* **123** L709 (1982)
100. Yamamoto M et al. *Surf. Sci.* **387** 300 (1997)
101. Batirev I G et al. *Surf. Sci.* **417** 151 (1998)
102. Oguchi T *Surf. Sci.* **438** 37 (1999)
103. Hüfner S *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Berlin: Springer-Verlag, 1995)
104. Jakobi K "Surface core-level shift data. 3.1.2.5" *Springer Materials, The Landolt-Börnstein Group III Condensed Matter, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* Vol. 24b *Electronic and Vibrational Properties* (Ed. G Chiarotti) (Berlin: Springer-Verlag), doi: 10.1007/10086058\_17
105. Schroeder T et al. *Phys. Rev. B* **53** 115411 (2002)
106. Yakovkin I N et al. *Surf. Sci.* **600** L240 (2006)
107. Kuchowicz M, Stepanovsky S, Kolaczkiwicz J *Surf. Sci.* **600** 1600 (2006)
108. Okada A, Yoshimura M, Ueda K *Surf. Sci.* **601** 1333 (2007)
109. Schäfer J et al. *Surf. Sci.* **454–456** 885 (2000)
110. Hänke T et al. *Phys. Rev. B* **72** 085453 (2005)
111. Hänke T et al. *Phys. Rev. B* **71** 184407 (2005)
112. Schmid M et al. *Phys. Rev. Lett.* **82** 355 (1999)
113. Muzzall D E, Chiang S *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **619** 57 (2000)
114. Takakuwa Y, in *MRS Spring Meeting 2002, June 18–21, 2002, Symp. I "Synchrotron Radiation and Materials Science"*, I/p. 67
115. Lyapin A, Dissertation, Bericht Nr. 169 (Stuttgart: Univ. Stuttgart, 2005)
116. Wertheim G K, Citrin P H *Phys. Rev. B* **38** 7820 (1988)
117. Rosengren A *Phys. Rev. B* **24** 7393 (1981)
118. Sebilleau D et al. *J. Phys. C* **21** 287 (1988)
119. Chopra D R, Hatwar T K, Smothermon L *Surf. Sci.* **169** L311 (1986)
120. Van der Veen J F et al. *Solid State Commun.* **40** 57 (1981)
121. Treglia G et al. *J. Phys. C* **14** 3463 (1981)

### Oxide nanostructures on a Nb surface and related systems: experiments and *ab initio* calculations

M.V. Kuznetsov, A.S. Razinkin, A.L. Ivanovskii

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, ul. Pervomaiskaya 91, 620041 Ekaterinburg, Russian Federation*  
Tel. (7-343) 362-33 56. Fax (7-343) 374-44 95. E-mail: kuznetsov@ihim.uran.ru

This review discusses the state of the art in two related research areas: the surfaces of niobium and of its related Group IV–VI transition elements; and surface (primarily oxide) nanostructures that form on niobium (or Group IV–VI d-metals) due to gas adsorption or impurity diffusion from the bulk. Experimental (X-ray photoelectron spectroscopy, photoelectron diffraction, scanning tunneling microscopy) and theoretical (*ab initio* simulation) results on d-metal surfaces are summarized and reviewed.

PACS numbers: 68.03.Hj, 68.35.B–, 68.35.Fx, **68.37.–d**, **73.20.–r**, **79.60.–i**  
Bibliography — 121 references  
*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **180** (10) 1035–1054 (2010)

DOI: 10.3367/UFN.0180.201010b.1035  
Received 15 March 2010  
*Physics–Uspekhi* **53** (10) (2010)