РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ – НОВЫЕ МЕТОДЫ 3D-ВИЗУАЛИЗАЦИИ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ

М.Кузнецов, д.х.н., И.Огородников, к.ф.-м.н.,
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
Л.Яшина, д.х.н., МГУ им. М.В.Ломоносова
kuznetsov@ihim.uran.ru

УДК: 543.44; 543.45 ВАК: 02.00.02

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД) и голография (РФГ) – динамично развивающиеся методы, ориентированные на изучение атомной структуры поверхности твердых тел, в том числе наноструктур, формирующихся в ходе адсорбции газов, эпитаксиального роста пленок и т.д. Глубина анализа РФД и РФГ – несколько нм, что позволяет характеризовать позиции атомов, расположенных как на поверхности, так и под ней. Эти методы чувствительны к сорту исследуемых атомов, а также к выделенным химическим формам изучаемых элементов. Возможности РФД и РФГ удалось значительно повысить за счет объединения их сильных сторон и совершенствования методологии структурного анализа поверхности. Предложена оригинальная компьютерная программа XPDProcessor, позволяющая, в частности, строить в 3D-формате изображения атомной структуры на глубину несколько нм. Обсуждаются примеры использования РФД и РФГ для структурного анализа поверхностей слоистых халькогенидов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 – топологических изоляторов, важных материалов для спинтроники будущего.

Поверхность занимает важное место в современной науке и технике. Ее роль многократно возрастает, когда мы имеем дело с низкоразмерными системами и наноматериалами, такими как эпитаксиальные пленки, слои графена, слоистые соединения с уникальными свойствами (например, топологические изоляторы) и др. Сведения о поверхности принципиально важны в гетерогенном катализе, где необходимо иметь представление о дизайне работающей поверхности, позициях центров адсорбции, геометрии сорбированных молекул и т.д.

Что важно знать о поверхности? Нужны сведения о химическом составе, атомной структуре, природе химических связей, электронном строении, функциональных свойствах (рис.1). Очевидные успехи в этой области связаны с развитием экспериментальных методов изучения поверхности и теоретических подходов ее моделирования. Сегодня ведется поиск новых методов, расширяется круг объектов исследования

с переходом от простых к более сложным системам, характеризующимся многообразием протекающих на поверхности реакций. Предлагаем перспективный метод исследования, использующий 3D-визуализацию атомной структуры поверхности твердых тел.

Сегодня при изучении структуры поверхности исследователи сталкиваются с проблемой определения позиций атомов не на поверхности, а в слоях, непосредственно примыкающих к ней. Если о верхнем слое исчерпывающую информацию дает метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), то для анализа второго, третьего и т.д. слоев под поверхностью требуются специализированные подходы, использующие эффекты рассеяния и дифракции, например электронов. До недавних пор лидером здесь выступал метод дифракции медленных электронов (ДМЭ). Однако глубина анализа ДМЭ ограничивается двумя-тремя слоями и, что важно, – ДМЭ не "чувствителен" к химической природе элементов в поверхностных слоях.

Рис.1. Иерархия поверхностных структур и аналитическая информация, необходимая для характеристики их свойств

Прогресс в таких исследованиях связан с реализацией достоинств фотоэлектронной спектроскопии и дифракции, где в качестве носителей информации выступают электроны от внутренних источников – атомов-эмиттеров, расположенных как на поверхности, так и под ней на глубине до 3–5 нм. Выделяя с помощью электронного анализатора фотоэлектроны атомов конкретного сорта, можно помимо химической информации получать данные об их локальном структурном окружении и в итоге восстанавливать и визуализировать атомную структуру поверхностных слоев в виде 3D-изображений. Эти вопросы – прерогатива методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и рентгеновской фотоэлектронной голографии (РФГ) [1], которые сегодня активно развиваются, однако в части 3D-реконструкции атомной структуры пока ограничиваются простыми системами, например поверхностями металлов.

Остановимся кратко на принципах фотоэлектронной дифракции и голографии. Хорошо известен метод фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС): под действием рентгеновских фотонов электроны выбиваются с различных внутренних уровней атомов. В результате формируется спектр, несущий информацию о химическом составе и природе связей между атомами (рис.2).

При исследовании упорядоченных структур (например, поверхностей монокристаллов, эпитаксиальных пленок и т.д.), фотоэлектроны, обладающие волновыми свойствами, рассеиваются на соседних атомах и за счет наложения и интерференции формируют диф-

Рис.2. Принцип метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

ракционную картину в 2D-пространстве над поверхностью. На рис.3а показана схема рентгеновской фотоэлектронной дифракции на примере системы из двух атомов (вариант фотоэмиссии с s-оболочки): рентгеновский фотон выбивает из атома-эмиттера фотоэлектрон, который распространяется в виде сферической волны. На соседнем атоме волна рассеивается и происходит интерференция первичной и рассеянной волн, формируется дифракционная картина. Максимум нулевого порядка указывает направление на атом-рассеиватель, а максимумы первого, второго и т.д. порядков определяют расстояния между атомами. На рис.3б представлен фрагмент поверхности с атомом-эмиттером на некоторой глубине. В результате фотоэмиссии и рассеяния на соседних атомах формируется 2D-картина распределения электронной плотности, которая несет информацию о позициях как атома-эмиттера, так и атомов его ближайшего окружения.

Для атомов каждого сорта получается индивидуальная дифракционная картина. Анализ таких дифракционных картин позволяет судить о структуре поверхностных слоев. В эксперименте можно выбирать энергетический уровень, с которого происходит фотоэмиссия, и в широких пределах варьировать кинетическую энергию электронов за счет энергии возбуждающих фотонов. В результате изменяется глубина анализа и "физика" процесса фотоэмиссии и интерференции. При изучении адсорбции рекомендуется использовать невысокие кинетические энергии фотоэлектронов (до 300 эВ), для анализа структуры

Рис. 3. Схема рентгеновской фотоэлектронной дифракции на примере системы из двух атомов, вариант фотоэмиссии с *s*-оболочки - (а); фрагмент поверхности с атомом-эмиттером на некоторой глубине - (б)

Рис. 4. Пример решения прямой задачи для поверхности Si (001): экспериментальная - (а) и теоретическая - (б) дифракционные картины [3]

поверхности, напротив, предпочтительны энергии 300 эВ и выше.

Теоретические расчеты эффектов фотоэлектронной дифракции необходимы для того, чтобы понять природу максимумов и сравнить экспериментальные результаты с теоретическими предсказаниями относительно той или иной структурной модели. На начальном этапе развития теоретических расчетов РФД использовали модель однократно рассеянных плоских волн (SSC-PW). Этот подход применяли до середины 1980-х годов, главным образом для исследования адсорбционных систем "металл – газ", а также различных монокристаллических поверхностей. В более сложных случаях рекомендуют приближение многократного рассеяния электронов (MSC-SW) [2]. В последние годы благодаря усовершенствованию математического аппарата метода MSC-SW большинство структурных исследований РФ-дифракции выполняется именно с использованием этого подхода.

Отличное совпадение наблюдается в РФД-картинах эксперимента и теории для поверхности (001) Si (рис. 4). Опыты проводили на уникальном тороидальном анализаторе, а расчеты – в рамках приближения многократного рассеяния [3].

В целом можно констатировать, что на сегодняшний день как эксперимент, так и расчеты РФД выполняются на высоком уровне. Из наиболее популярных MSC-SW-программ выделим EDAC (Electron Diffraction in

Atomic Clusters) и MSCD (Multiple Scattering Calculation of Diffraction). При проведении модельных расчетов, например в EDAC-коде, учитываются геометрия эксперимента, тип поляризации синхротронного излучения, размер и форма моделируемого кластера, число учитываемых актов рассеяния, длина свободного пробега электрона в исследуемом материале, кинетическая энергия и энергетический уровень электрона, с которого моделируется эмиссия. Вводятся также такие параметры, как внутренний потенциал и температура Дебая.

Фотоэлектронная голография – это достаточно новое направление в РФД, сегодня она находится в стадии развития. В 1986 году A.Szőke предложил рассматривать дифракционную РФД-картину как голограмму, где в качестве источника когерентного излучения выступает внутренний источник – атом-эмиттер электронной волны [4]. По аналогии с оптической голографией РФД-картина получается в результате интерференции опорной и объектной волн, где объектом является атомное окружение атома-эмиттера электрона. Длина волны электрона мала в сравнении с линейными размерами атомных структур, поэтому электронная голограмма может обеспечить детальную информацию об атомном окружении эмиттера.

Естественно, истоки фотоэлектронной голографии следует искать в более известном аналоге – оптической голографии (рис. 5). Впервые идею восстановления

Рис.5. Фотоэлектронная голография – аналог оптической голографии

оптического изображения атомной структуры по данным дифракции выдвинул М.Вольфке в 1920 году. В окончательном виде разработка принципа визуализации принадлежит Денешу Габору (Dennis Gabor) [5], предложившему в 1948 году оригинальный метод повышения разрешающей способности электронных микроскопов. Подчеркивая цельность (объемность) получаемого изображения, метод был назван "голография" (от греч. holos – "целое" и grapho – "писать").

Способ визуализации атомов, предложенный Д.Габором, состоит из двух стадий. Сначала на многослойной фотопластинке записывают картину интерференции двух электронных пучков – опорного, не взаимодействующего с веществом, и предметного, рассеивающегося на атомной структуре. Затем полученную голограмму увеличивают в несколько тысяч раз и облучают монохроматическим излучением (длина волны которого также увеличена в тысячи раз относительно электронного пучка). Дифракция света на многослойной пленке формирует детальное изображение трехмерной кристаллической структуры. Появление высококогерентного источника света в виде лазера в 1960-е годы не только позволило реализовать принцип Габора в полной мере в области визуализации атомной структуры, но и сделало голографию популярным техническим и художественным приемом.

Принцип атомной голографии, предложенный Габором, был транслирован на структурные методы, в кото-

рых используется когерентное излучение – будь то рентгеновское, нейтронное излучение или электронный пучок. Цель голографии – воспроизведение атомного строения в трех измерениях, поэтому в качестве предметной рассматривается волна, рассеянная на атомной структуре. Опорной, как правило, является та же самая волна, не претерпевшая рассеяния. Результат интерференции этих волн содержит голографическую информацию.

На сегодняшний день существует множество вариантов атомной голографии. При этом практически все ориентированы на получение только структурной информации. Даже при самой детальной визуализации трудно различить сорт атома. Фотоэлектронная голография и близкие ей методы, где, как уже отмечалось, роль источника опорной и предметной волн фото- или оже-электрона играет выделенный атом, позволяет проводить реконструкцию окружения атомов определенного сорта, а также различить окружение атомов одного сорта, находящихся в разных химических состояниях. Этот факт выделяет фотоэлектронную голографию как единственный голографический метод, содержащий химически значимую информацию.

Отличие фотоэлектронной голографии от оптического аналога заключается в процедуре обратной реконструкции трехмерного изображения предмета из голограммы. В оптической версии это делается экспериментально, когда пленку голограммы освещают лазерным лучом с длиной волны, такой же, что и при создании голограммы. В фотоэлектронной голографии применяют численные методы, которые ранее были сложны и неэффективны.

Для структурного анализа на основе данных фотоэлектронной дифракции и голографии традиционно используются два подхода. Первый – решение прямой задачи (см. рис.4): после проведения эксперимента по фотоэлектронной дифракции строится 2D-проекция. Затем моделируется кластер, описывающий поверхность (обычно из нескольких сотен атомов), и для него рассчитывается теоретическая дифракционная картина. На следующем этапе две картины сравниваются с помощью так называемого R-фактора совпадения, рассчитываемого по разным вариантам. Если теория и эксперимент совпадают, то модель считается верной. Как видим, данный подход имеет слабое место – исследователю требуется самостоятельно придумать модельный кластер, описывающий поверхность. Для сложных систем это очень трудно сделать, что ограничивает возможности метода фотоэлектронной дифракции.

Второй подход – решение обратной задачи (рис.6): здесь экспериментальная дифракционная картина представляется как голограмма и из нее математически вос-

Рис.6. 3D-реконструкция атомной структуры Cu (001), полученной с использованием метода дифференциальной фотоэлектронной голографии, x , y , z – оси координат [6]

становливается структура ближайшего окружения того или иного атома на поверхности.

До сегодняшнего дня проблема в фотоэлектронной голографии состояла в следующем: для получения качественной 3D-реконструкции необходим синхротронный источник рентгеновского излучения. Даже в этом случае 3D-изображение по классической схеме получается неточным из-за эффекта прямого рассеяния и фазового сдвига в области прямого рассеяния, которые препятствуют простому Фурье-анализу. Несмотря на ряд оригинальных приемов, созданных для устранения этих эффектов, реконструкция из моноэнергетической голограммы пока остается довольно сложной задачей.

Метод фотоэлектронной голографии до сих пор использовали только на простых системах – поверхностях чистых металлов. В качестве примера на рисунке показана реконструкция структуры поверхностных слоев меди (001) (см. рис.6).

Несколько лет назад исследовательская группа из Японии (Т.Матсushита и другие) предложила новый алгоритм, основанный на использовании матриц рассеяния и метода максимума энтропии, который достаточно универсален и может быть использован, в частности, для анализа фотоэлектронных голограмм [7]. Главное достоинство такого подхода – возможность обработки единственной голограммы, что неизбежно, в частности, при оже-голографии. В основе алгоритма лежит предположение о дискретном строении создаваемого изображения.

Иначе говоря, идеальная реконструкция должна визуализировать не непрерывный объект, а точечные позиции атомов. Это позволяет описывать рассеяние на каждом атоме заданной матрицей рассеяния (scattering pattern), которая содержит в себе информацию о том, как будут располагаться интерференционные кольца при заданном расстоянии от атома-эмиттера до атома-рассеивателя. Матрицы рассеяния рассчитываются в рамках программы SPEA (scattering pattern extraction algorithm) и определяются сортом рассматриваемого атома-рассеивателя.

Таким образом, мы имеем два подхода (прямой и обратный) для структурного анализа поверхности на основе дифракционных РФД-картин (голограмм), и каждый из них имеет свои ограничения и слабые стороны. Вопрос: можно ли объединить эти подходы, опираясь на тот факт, что исходная точка отчета у них одна – 2D-дифракционная картина?

Оказывается, можно. Для этого следует организовать процедуру структурного анализа, например, следующим образом (рис.7):

- в качестве первого шага провести РФД-эксперимент и построить дифракционные картины, или, иными словами, фотоэлектронные голограммы;
- далее выполнить прямой компьютерный эксперимент по реконструкции из голограммы 3D-образа ближайшего окружения атома эмиттера;
- следующий шаг – создание на основе 3D-образа модельного кластера, описывающего структуру поверхности, а затем расчет для этого кластера теоретической дифракционной картины. И наконец, путем сопоставления теории и эксперимента (R-факторный анализ) оптимизировать параметры решетки атомной структуры поверхности.

Описанные процедуры включены в разработанную нами программу XPDProcessor, в нее также входят имеющиеся на сегодняшний день программы групп Т.Матсushита и F.J.Garcia de Abajo для фотоэлектронной голографии и дифракции соответственно.

В качестве примера приведем наши недавние результаты РФД- и РФГ-исследований атомной структуры чистых поверхностей монокристаллов (111) Bi_2Te_3 и (111) Bi_2Se_3 . Слоистые халькогениды висмута привлекают к себе внимание необычной электронной структурой: свойства электронов у этих материалов принципиально отличаются на поверхности и в объеме (см. рис.8). Эти соединения относятся к классу так называемых топологических изоляторов (ТИ), которые представляют собой новый и чрезвычайно важный объект исследования современной науки. Формируясь в условиях сильных спин-орбитальных взаимодействий в определенных полупроводниках и диэлектри-

Рис.7. Методология проведения структурного анализа поверхности методами РФД и РФГ

ках, они оказываются спин-поляризованными, а их устойчивость обеспечивается симметрией электронной структуры поверхности по отношению к обращению времени (Т-симметрия, или время-обратная симметрия). В связи с этим топологические изоляторы представляют собой перспективный материал в контексте электронного и спинового транспорта, которые предполагается использовать в спинтронике, квантовых компьютерах, элементах памяти и т.д. Элементный состав и структура поверхности ТИ играют ключевую роль в их свойствах. Поэтому столь важно исследовать наличие (или отсутствие) релаксационных искажений межатомных расстояний на поверхности.

На примере слоистых халькогенидов висмута мы постарались выяснить экспериментальные возможности предлагаемого подхода – совместного использования методов фотоэлектронной дифракции и голографии для структурного анализа и визуализации атомной структуры поверхности.

Эксперименты по фотоэлектронной дифракции поверхностей (111) Bi_2X_3 (X: Se, Te) выполнены на оборудовании Центра Гельмгольца (Берлин, Германия) на линии U 49 PGM1 синхротронного центра BESSY II с использованием тороидального анализатора электронов [9]. Анализатор тороидального типа позволяет быстро и качественно записывать 2п-стереографические проекции в диапазоне полярных углов от 0 до 90°. Дополни-

тельным преимуществом здесь выступает синхротронное излучение – с помощью монохроматора из сплошного спектра синхротронного излучения выделяются рентгеновские фотоны заданной энергии. Настроив анализатор, например на электронные состояния висмута, селена, теллура, и варьируя энергию фотонов, можно получить набор дифракционных картин, отвечающих электронам с разными кинетическими энергиями согласно формуле: $h\nu = E_{\text{св}} + E_{\text{кин}}$. Поскольку механизм дифракции электронов в значительной степени зависит от их энергии, мультиэнергетический режим РФД-эксперимента дает более полную информацию о структуре поверхности из данных фотоэлектронной дифракции и голографии.

Техника пробоподготовки образцов к проведению экспериментов следующая. Монокристаллические образцы Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 в виде плоских пластин размером $\sim 5 \times 5$ мм крепят на Ni-держателях, например с помощью проводящего Cu-скотча. На верхней плоскости кристаллов клеят специальные стальные столбики-заклепки. Образцы помещают в шлюзовую камеру спектрометра, которую откачивают до уровня вакуума $\sim 10^{-7}$ Па. С помощью установленного в вакуумной камере манипулятора наносят удар по столбику на поверхности кристалла, который раскалывается вдоль Ван-дер-Ваальсовой щели, образуя химически чистые и структурно совершенные поверхности (111) Bi_2Se_3 и (111) Bi_2Te_3 .

Рис.8. Структура слоистых халькогенидов висмута Bi_2X_3 ($\text{X}:\text{Se},\text{Te}$) – (а) и картины дисперсии энергетических зон, демонстрирующие топологические поверхностные состояния (TSS) – (б) [8]. BCB (bulk conduction band) – объемная зона проводимости, BVB (bulk condensed band) – объемная валентная зона

Затем образцы переносят в камеру анализатора для изучения атомной структуры поверхностных слоев.

На рис.9 показан дизайн программного управления экспериментом и записи РФД (а), а также экспериментальная РФД-картина в координатах полярных и азимутальных углов (б). Последняя состоит из двух симметричных частей, каждая из которых – это РФД-проекция для полярных углов от 0 до $\pm 90^\circ$. Конструкция анализатора позволяет одновременно производить развертку по полярному углу в двух противоположных направлениях в плоскости нормали к поверхности. При вращении образца вокруг оси, совпадающей с нормалью, формируются две эквивалентные картины. Эти картины могут быть смещены относительно друг друга по азимутальному углу, в нашем случае смещение составляет 60° из-за симметрии третьего порядка РФД-картины. Важная задача для РФД-эксперимента – точное определение полярного угла $\theta = 0^\circ$, от которого начинается отсчет угла θ на дифракционной картине. Наличие двух симметричных РФД-картин способствует выполнению этой задачи – две РФД-проекции сравнивают между собой и проводят поиск "нулевой" точки отсчета с использованием R-фактора их совпадения. Далее экспериментальную РФД-картину трансформируют в более привычный вид стереографической, в нашем случае – эквидистантной 2п-проекции (рис.9в).

Для моделирования фотоэлектронной дифракции использовали программу EDAC (Electron Diffraction in Atomic Clusters) [3] в варианте приближения многократного рассеяния фотоэлектронов. Поверхность кристаллов описывали параболическим кластером радиусом 30 Å и толщиной в два верхних пятислойных блока. Кластер обычно содержал около 1600–1900 атомов. Атом-эмиттер располагался в центре каждого слоя, для каждого эмиттера создавался свой кластер и в конце результаты суммировались для всех эмиттеров. Многократное рассеяние фотоэлектронов рассчитывали итерационным методом до достижения сходимости. Расчеты выполняли для температуры $T = 300$ K, температурные колебания решетки учитывали с помощью коэффициентов Дебая для атомов висмута, селена и теллура. Оптимизацию параметров расчетов проводили исходя из критерия лучшего согласия между экспериментом и теорией. Были оптимизированы: радиус параболического кластера R_{max} , граница раздела вакуум-поверхность Z_{surf} , температура Дебая θ_d , число актов рассеяния электронов на соседних атомах n , длина свободного пробега электронов (imfr), число атомов-эмиттеров и другие параметры.

Чтобы качественно оценить согласие между рассчитанными и экспериментальными дифракционными кар-

тинами, мы использовали полный R-факторный анализ. Чем ниже этот параметр, тем лучше согласуются теория и эксперимент и, следовательно, модельный кластер наиболее точно описывает изучаемую поверхность. Существует несколько вариантов расчета R-фактора [10].

Реконструкция 3D-изображений атомной структуры вокруг атомных позиций висмута, селена и теллура в поверхностных слоях (111) Bi_2Se_3 и (111) Bi_2Te_3 выполнена после соответствующей обработки экспериментальных дифракционных картин, которые представлялись фотоэлектронными голограммами. Применяли алгоритм SPEA-MEM (Scattering Pattern Extraction Algorithm with Maximum Entropy Method) [7]. Для минимизации роли артефактов на конечных 3D-изображениях учитывалась трансляционная симметрия кристаллов в латеральной плоскости (параметр решетки a_0) и проводилась фильтрация прямого и обратного пространств.

На следующем рис.10 представлены экспериментальные и теоретические РФД-картины $\text{Bi}4f$ и $\text{Te}4d$ для чистой поверхности (111) Bi_2Te_3 , аналогичные картины $\text{Bi}4f$, $\text{Se}3d$ для поверхности (111) Bi_2Se_3 приведены в работе [8]. Напомним, что поверхности (111) готовили сколом кристаллов халькогенидов в камере подготовки спектрометра (вакуум лучше 10^{-7} Па): скол походил вдоль ван-дер-ваальсовой щели структуры кристаллов. Поэтому получаемые поверхности считаются химически чистыми и структурно совершенными. Дифракционные 2п-картины записаны для ряда энергий возбуждающего синхротронного излучения. Кинетическая энергия электронов, вылетевших с внутренних уровней $\text{Bi}4f$ -висмута и $\text{Te}4d$ -теллура, зависела от энергии фотонов падающего излучения. Всего на рисунке представлено пять проекций для (111) Bi_2Te_3 . При изменении энергии фотоэлектронов меняется глубина РФД-анализа и "физика" формирования самих РФД-картин. При высоких кинетических энергиях электронов (выше 400 эВ) в РФД-картинах доминируют эффекты прямого рассеяния (in forward direction), максимумы которых соответствуют основным направлениям и плоскостям упаковки атомов в решетке. При низких кинетических энергиях усиливается вклад от обратного рассеяния электронов, дифракционная картина усложняется и для ее анализа требуются теоретические расчеты РФД.

Из сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных РФД $\text{Bi}4f$ и $\text{Te}4d$ видно, что они хорошо согласуются между собой, особенно при кинетических энергиях 400 эВ и выше. Расчеты РФД проводили в рамках приближения многократного рассеяния (MSC-SW), структурные параметры для моделирующих поверхность кластеров выбирали равными этим величинам в объеме кристалла.

Рис.9. Дизайн программного обеспечения электронного спектрометра во время записи РФД-картин – (а); экспериментальный скан РФД-картины $\text{Bi}4f$ поверхности (111) Bi_2Te_3 – (б) и созданная на его основе стереографическая проекция РФД $\text{Bi}4f$ (111) Bi_2Te_3 – (в)

Полученные экспериментальные картины для $\text{Bi}4f$, $\text{Se}3d$ и $\text{Te}4d$ использованы нами для определения параметров решетки поверхностных слоев кристалла (111) Bi_2Te_3 . Цель – ответ на вопрос о соответствии структуры поверхности и объема кристалла. Речь идет о последовательности слоистой упаковки селенида (теллурида), а также о расстояниях между слоями и атомами в верхнем структурном блоке Bi_2Se_3 (Bi_2Te_3).

В качестве первого шага мы провели компьютерный эксперимент по реконструкции реального 3D-пространства вокруг атомов Bi , Se и Te из соответствующих 2п-проекций, используя формализм голографии с помощью программы SPEA-MEM.

На рис.11 показан пример реконструкции атомной структуры поверхности (111) Bi_2Se_3 в реальном 3D-пространстве на основе дифракционной картины $\text{Se}3d$ при $E_{\text{кин}} = 846$ эВ. При оценке межатомных расстояний удобнее работать не с 3D-изображением, а с сечениями вдоль наиболее информативных (плотноупакованных) плоскостей кристаллов Bi_2X_3 (X: Se, Te). Для этого выбрана плоскость $(\bar{1}10)$, пример

Рис.10. Экспериментальные и теоретические РФД-картины для электронов теллура и висмута поверхности (111) Bi_2Te_3 при разных кинетических энергиях электронов - (а), схема РФД-эксперимента - (б) [8]

для Bi_2Se_3 представлен на рис.10 рядом с экспериментальной РФД-картиной Se3d .

Анализ полученных картин реконструкций затруднен из-за наложения 3D-изображений (реконструкций) от нескольких формально неэквивалентных структурных позиций атомов Se в верхних слоях кристалла (111) Bi_2Se_3 . Действительно, поскольку голография визуализирует структуру над атомом эмиттера, то для верхнего Se-слоя такая информация отсутствует, для третьего и пятого Se-слоев 3D-реконструкция отвечает структуре селенида висмута, а для первого Se-слоя второго структурного блока дополнительно следует брать в расчет щель Ван-дер-Ваальса. В результате получается комплексная картина 3D-реконструкции, которую важно правильно интерпретировать. Для висмута 3D-реконструкция более очевидна и отражает атомную структуру поверхностных слоев в реальном пространстве.

Для понимания деталей и возможных артефактов полученных 3D-изображений проведена реконструкция теоретических РФД-картин, построенных на основе модельных кластеров поверхности (111) Bi_2Se_3 . На рис.11 показан пример теоретической голограммы Se3d -картины и реконструкции на ее основе ближайшего окружения

вокруг атомов селена. Сопоставляя экспериментальные и "теоретические" 3D-реконструкции, удалось выделить нежелательные артефакты, обусловленные математической процедурой восстановления 3D-изображения из РФД-голограмм, эти особенности исключаются из рассмотрения в экспериментальной 3D-реконструкции.

Описанная процедура позволяет идентифицировать атомные позиции из пространственных 3D-изображений. Аналогичный подход применен для интерпретации 4f-голограммы висмута. Сопоставляя данные для селена и висмута, мы показали, что последовательность упаковки Se-Bi-Se-Bi-Se полностью совпадает с таковой для поверхности (111) Bi_2Se_3 , аналогичные результаты получены для (111) Bi_2Te_3 .

В таблице собраны данные о межслоевых расстояниях в объеме и поверхностных слоях кристаллов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . Последние получены методами дифракции медленных электронов (ДМЭ) [11], рентгенофазового анализа (SXRD) [11], расчетами в рамках теории функционала плотности (DFT) [8], а также фотоэлектронной дифракции (РФД) и голографии (РФГ).

Какие выводы можно сделать из оценок межслоевых расстояний кристаллов Bi_2X_3 (X: Se,Te) по данным фото-

Структурные параметры для поверхностей (111) Bi_2Se_3 и (111) Bi_2Te_3

Параметр, Å	Объем [100]	ДМЭ [11]	SXRD [11]	РФД(R-фактор)		РФГ		DFT [8]
(111) Bi ₂ Se ₃								
				Bi	Se	Bi	Se	
d ₁	1,550	1,56±0,03	1,51±0,05	—	1,62±0,02	1,60±0,05	1,60±0,05	1,56
d ₂	1,931	1,96±0,03	1,94±0,06	—	1,91±0,02	1,80±0,10	1,90±0,05	1,96
d ₃	1,931	2,01±0,04	1,91±0,05	—	—	2,00±0,05	2,00±0,05	1,94
d ₄	1,550	1,53±0,05	1,72±0,04	—	—	—	1,80±0,10	1,58
vdW	2,578	2,51±0.08	2,50±0,06	—	—	—	2,50±0,05	—
d _{QL}	6,962	7,06	7,08	—	7,06	7,00	7,30	7,04
(111) Bi ₂ Te ₃								
				Bi	Te	Bi	Te	
d ₁	1,743	1,68±0,02		1,69±0,02	1,71±0,02	1,80±0,10	1,70±0,05	1,72
d ₂	2,033	2.03±0.02		2,05±0,02	2,03±0,02	2,00±0,05	2,00±0,05	2,06
d ₃	2,033	2,02±0,02		—	—	2,00±0,05	2,00±0,05	2,04
d ₄	1,743	1,71±0,03		—	—	—	1,70±0,05	1,74
vdW	2,612	2,57±0,02		2,59±0,02	2,59±0,02	—	2,60±0,05	—
d _{QL}	7,552	7,44		7,48	7,48	7,60	7,40	7,56

В пятислойном верхнем структурном блоке Bi_2X_3 ($\text{X}^1\text{-Bi}^1\text{-X}^2\text{-Bi}^2\text{-X}^3$) межслоевые расстояния обозначены как $d_1 = \text{X}^1 - \text{Bi}^1$, $d_2 = \text{Bi}^1 - \text{X}^2$, $d_3 = \text{X}^2 - \text{Bi}^2$, $d_4 = \text{Bi}^2 - \text{X}^3$, vdW – щель Ван-дер-Ваальса, d_{QL} – толщина пятислойного структурного блока: ДМЭ – метод дифракции медленных электронов, SXRD – рентгеноструктурный анализ, DFT – квантовохимический метод расчетов в рамках теории функционала плотности

электронной голографии? Точность РФГ невысока, в лучшем случае она составляет $\pm 0,05$ Å. Положительная черта РФГ – дублирование результатов за счет голограмм от разных элементов и отличающихся кинетических энергий фотоэлектронов. Так, для изучаемых систем Bi_2X_3 (X: Se, Te) межслоевые расстояния определяли из реконструкций ближайшего окружения атомов висмута и селена для поверхности (111) Bi_2Se_3 , висмута и теллура для поверхности (111) Bi_2Te_3 . Полученные результаты оказались достаточно близкими. Из сопоставления межслоевых расстояний для поверхности кристаллов (по данным РФГ) и в объеме можно отметить, что они также достаточно близки. Небольшие отличия наблюдаются для межслоевых расстояний d_3 , d_4 и vdW. Это понятно, поскольку данные слои

находятся дальше от поверхности, что влияет на точность измерений. Как вывод, можно констатировать, что метод фотоэлектронной голографии подтверждает такую же последовательность упаковки поверхностных слоев Bi_2X_3 (X: Se, Te), как и в объеме: X-Bi-X-Bi-X. Параметры межслоевых расстояний в первом структурном блоке и в объеме мало отличаются и укладываются в точность метода фотоэлектронной голографии.

Можно ли повысить точность определения межатомных расстояний? Да, если провести оптимизацию структуры, используя экспериментальные и теоретические РФД-проекции с расчетом R-фактора их совпадения. Используя в качестве первичной модели поверхностный кластер с межатомными расстояниями, определенными

Рис.11. Фотоэлектронная голография поверхности (111) Bi_2Se_3 : (а) – экспериментальная голограмма $\text{Se}3d$; (б) – 3D-реконструкция ближайшего окружения атомов селена в поверхностных слоях, восстановленная из экспериментальной голограммы $\text{Se}3d$ и (в) – соответствующее ей сечение вдоль плотноупакованной плоскости кристалла; (г) – теоретическая голограмма $\text{Se}3d$ и (д) – соответствующая ей теоретическая реконструкция (сечение) для модельного кластера. Кружками отмечены позиции висмута (розовый) и селена (зеленый), атом-эмиттер Se показан зеленым кружком в большом черном круге [8]

Рис.12. Диаграммы R-фактора совпадения теоретических картин фотоэлектронной дифракции с экспериментальными РФД-картинами для поверхностей (111) Bi_2Se_3 и (111) Bi_2Te_3 [8]

из голографии, далее рассчитываются теоретические 2п-проекции (голограммы) и сравниваются с экспериментальными аналогами. Мы ограничились рассмотрением нескольких наиболее чувствительных к поверхностной релаксации структурных параметров. Предположив, что параметр решетки a_0 поверхностей (111) Bi_2X_3 ($\text{X}:\text{Se},\text{Te}$) не отличается от объемных значений, основное внимание уделили анализу релаксации двух верхних межслоевых расстояний d_1 и d_2 , а также щели Ван-дер-Ваальса (см. табл.). Известно, что поверхностная релаксация не типична для сло-

истых материалов, поскольку при формировании поверхности рвутся только слабые связи Ван-дер-Ваальса. Даже в случае ионно-ковалентных соединений, таких как PbS и MgO , поверхностная релаксация, снижающаяся по мере удаления от поверхности, не превышает 3%. Тем не менее данные ДМЭ, полученные для поверхности (111) Bi_2Te_3 [10], свидетельствуют о сжатии первых двух слоев на 1%. Квантовохимические расчеты [8] также показывают релаксацию примерно на 1% в поверхностных слоях (111) Bi_2Te_3 и (111) Bi_2Se_3 (см. табл.). Однако такое отклонение от объ-

емных значений находится в пределах точности экспериментальных и теоретических методов. Поэтому, если релаксация действительно происходит для этих поверхностей, она наверняка не превышает 1%.

Структурные параметры, полученные с помощью R-факторного анализа и в рамках РФГ-подхода, находятся в хорошем согласии с результатами ДМЭ для (111) Bi_2Se_3 и (111) Bi_2Te_3 . Точность при этом улучшается до 0,02 Å. Результаты сопоставлены на рис.12 в виде диаграммы R-фактора как функции структурных параметров $\Delta d_1/d_1$ и $\Delta d_2/d_2$ для поверхностей (111) Bi_2Se_3 и (111) Bi_2Te_3 .

Координата (0,0) отвечает параметрам d_1 и d_2 в объеме кристаллов Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 . В моделируемых кластерах (более 900 атомов) параметры d_1 и d_2 изменяли с шагом 1% в диапазоне от -10 до +5%. Для них рассчитывали теоретические РФД-картины $\text{Bi}4f$, $\text{Se}3d$ и $\text{Te}4d$ для ряда энергий $h\nu$ -квантов, результат сопоставляли с соответствующим экспериментом и строили диаграмму R-фактора. Минимум на диаграмме отвечает лучшему согласию РФД-эксперимента и РФД-теории и указывает на оптимальные значения параметров d_1 и d_2 . Синими кружками на диаграммах отмечены позиции для объемов двух кристаллов, розовыми кружками – результат фотоэлектронной голографии, красными – фотоэлектронной дифракции. Большие круги определяют точность методов РФД и РФГ.

Таким образом, с помощью рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии можно реконструировать атомную структуру поверхностных слоев твердых тел на глубину ~20 Å и оценивать межатомные расстояния с точностью ~0,05 Å. Метод обладает селективностью по отношению к сорту атомов и, в принципе, позволяет изучать ближайшее окружение каждого элемента, входящего в состав поверхности соединения. Оптимизация структуры с использованием R-фактора совпадения теории и эксперимента РФД приводит к повышению точности до ~0,02 Å.

Следующие шаги в развитии методов фотоэлектронной дифракции и голографии мы связываем с изучением более сложных систем, например с адсорбированными или внедренными примесными атомами в поверхностные слои. Интересна также реализация метода голографии с разрешением химических состояний элементов. Исследования в этих направлениях сегодня ведутся, результаты будут представлены научной общественности в обозримом будущем.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-29-06410.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов М.В., Огородников И.И., Ворох А.С. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и фотоэлектронная голография как методы исследования локальной атомной структуры поверхности твердых тел // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 13–37.
2. Kaduwela A.P., Friedman D.J., Fadley C.S. Application of a novel multiple scattering approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1991. V. 57, № 3–4. P. 223–278.
3. Cousland G.P., Smith A.E., Riley J.D., Stampfl A.P.J. Low energy photoelectron diffraction analysis at high angular resolution of Cu and Mn/Cu surfaces // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 9. P. 093510.
4. Szöke A. X-ray and electron holography using a local reference beam // Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications. AIP Conf. Proc. № 147, Monterey (USA). 1986. P. 361–367.
5. Gabor D. A new microscopic principle // Nature. 1948. V. 161. № 4098. P. 777.
6. Fadley C.S., Van Hove M.A., Kaduwela A., Omori S., Zhao L., Marchesini S. Photoelectron and x-ray holography by contrast: enhancing image quality and dimensionality // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. № 47. P. 10517–10532.
7. Matsushita T., Matsui F., Daimon H., Hayashi K. Photoelectron holography with improved image reconstruction // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2010. V. 178–179. № 1–3. P. 195–220.
8. Kuznetsov M.V., Yashina L.V., Sánchez-Barriga J., Ogorodnikov I.I., Vorokha A.S., Volykhov A.A., Koch R.J., Neudachina V.S., Tamm M.E., Sirotina A.P., Varykhalov A.Yu., Springholz G., Bauer G., Riley J.D., Rader O. Atomic structure of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography // Phys. Rev. B. 2015. V. 91, № 8. P. 085402.
9. Cousland G.P., Smith A.E., Riley J.D., Stampfl A.P.J. Low energy photoelectron diffraction analysis at high angular resolution of Cu and Mn/Cu surfaces // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. № 9. P. 093510.
10. Woodruff D.P., Gozalez-Eliphe A.R. A photoelectron diffraction study of the structure of PF_3 adsorbed on $\text{Ni}\{111\}$. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 199. № 6. P. 625–630.
11. dos Reis D.D., Barreto L., Bianchi M., Ribeiro G.A.S., Soares E.A., Simões Silva W., de Carvalho V.E., Rawle J., Hoesch M., Nicklin C., Fernandes W.P., Mi J., Iversen B.B., Hofmann P. Surface structure of Bi_2Se_3 (111) determined by low-energy electron diffraction and surface x-ray diffraction // Phys. Rev. B. 2013. V. 88, № 4. P. 041404(R).