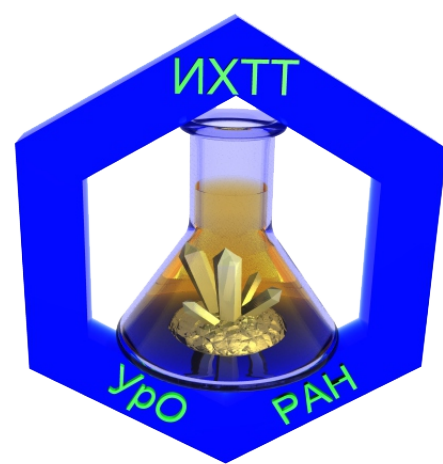




ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ КАК КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ НА ПРИМЕРЕ Fe/Bi₂Te₃

И.И. Огородников¹, А.С.Ворох¹, М.В. Кузнецов¹, Л.В.Яшина²

¹ ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург, 620990, Первомайская, 91

² МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119992, Ленинские горы, 1/3

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ №14-02-31716

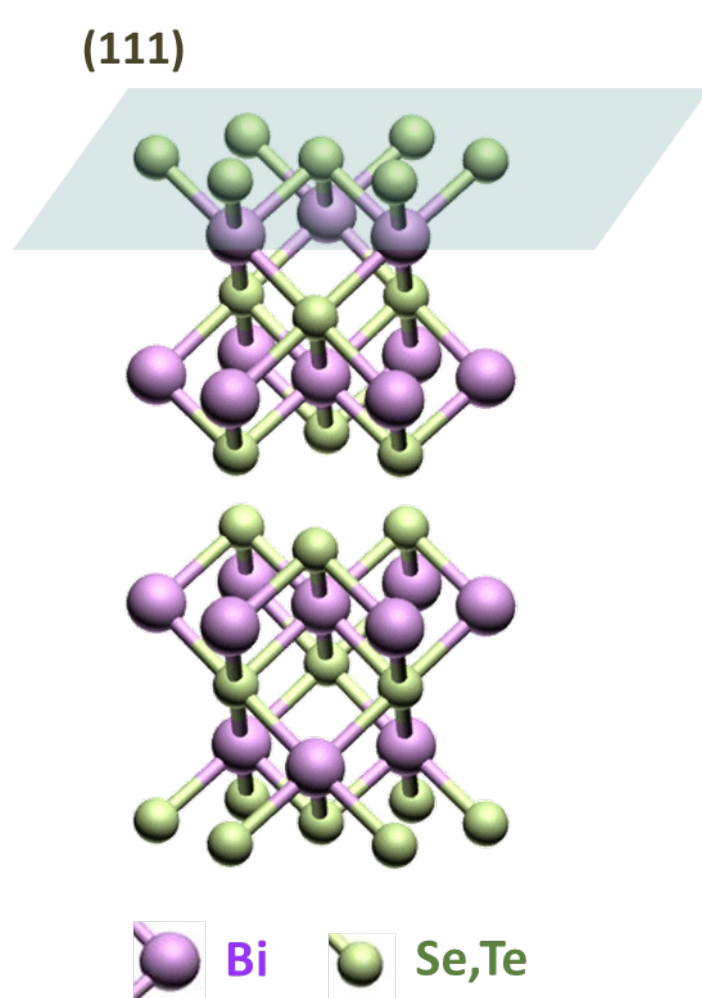
e-mail: i_ogorodnikov@mail.ru

Введение

Методы рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и голографии (ФГ) позволяют решать обратную и прямую задачи структурного анализа, соответственно, и опираются на одни и те же экспериментальные данные. Традиционный подход к определению структуры методом проб и ошибок, реализованный в РФД методе, состоит в сопоставлении экспериментально полученных дифракционных картин с вычисленными на основе пробной модели. В зависимости от величины количественного показателя, так называемого R -фактора, пробная модель принимается или отвергается. Подбор структуры, таким образом, может занимать довольно много времени и в случае сложных систем, таких, как адсорбция атомов железа на поверхности (111)Bi₂Te₃, существует вероятность ошибки при выборе начальной модели структуры. Второй подход, появившийся относительно недавно и нашедший применение в ФГ-методе, основан на решении прямой задачи, которая заключается в восстановлении из голограммы трехмерного изображения объекта – атомов ближайшего окружения эмиттера. Поскольку изображение является усреднением для всех эмиттеров, попавших в область облучения, то полученное изображение можно называть изображением структуры лишь в простейшем случае, например, чистых поверхностей металлов. Чтобы свести недостатки методов РФД и ФГ к минимуму, нами предложено использовать их вместе.

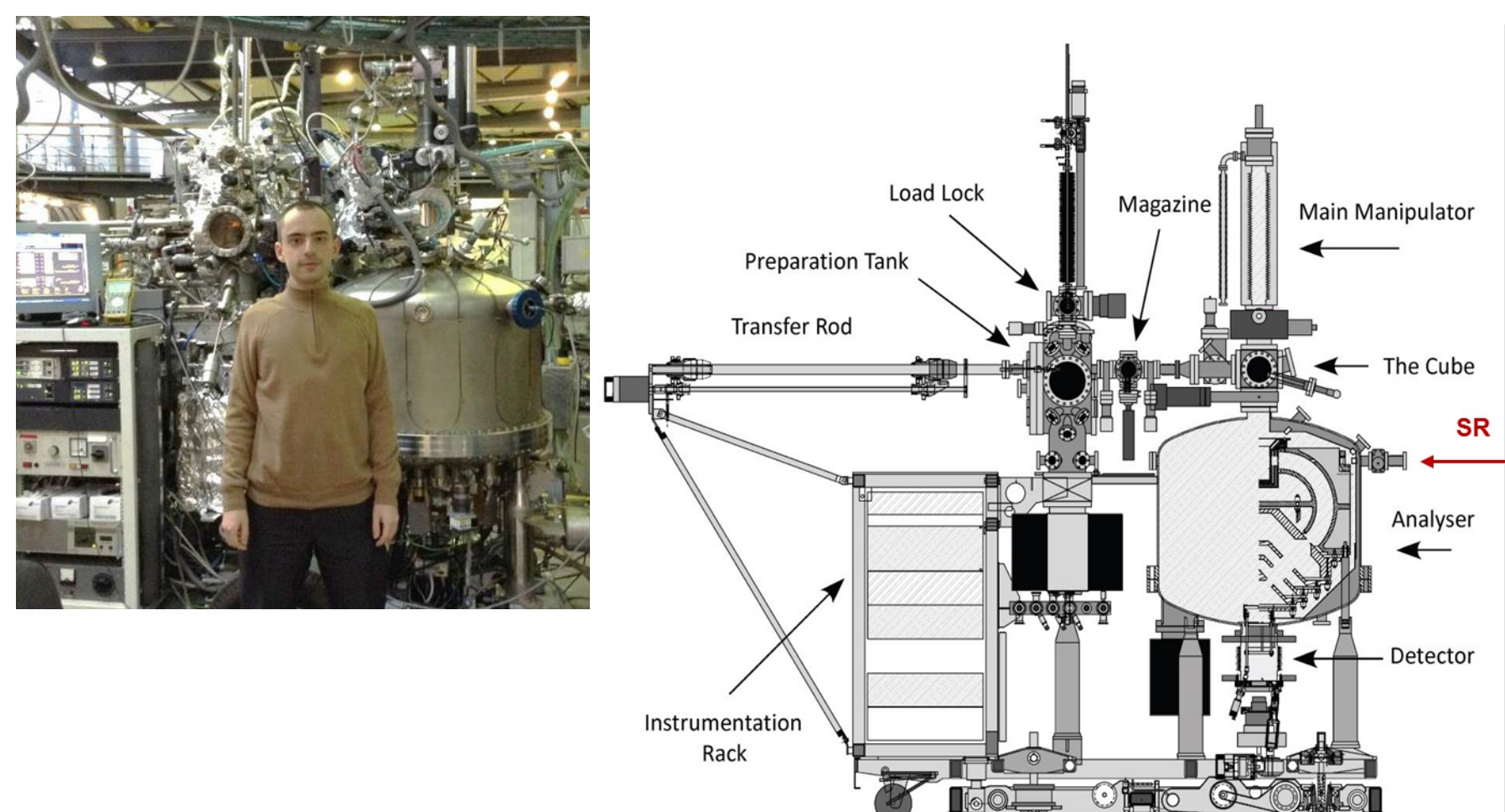
Объект исследования

Объекты исследования - слоистые кристаллы халькогенида висмута. Структура их состоит из блоков в пять слоев, разделенных щелью Ван-дер-Ваальса. Они относятся к классу так называемых топологических изоляторов: в объеме они показывают проводимость как у полупроводников, а на поверхности - как у металлов. Это связано с особенностями зонной структуры, в которой наблюдаются конусы Дирака от поверхностных состояний. Наша задача – изучить масштабы релаксационных эффектов в поверхностном структурном блоке, для которого картины дисперсии зон получены методом ARPES и влияние адсорбции железа на поверхности.

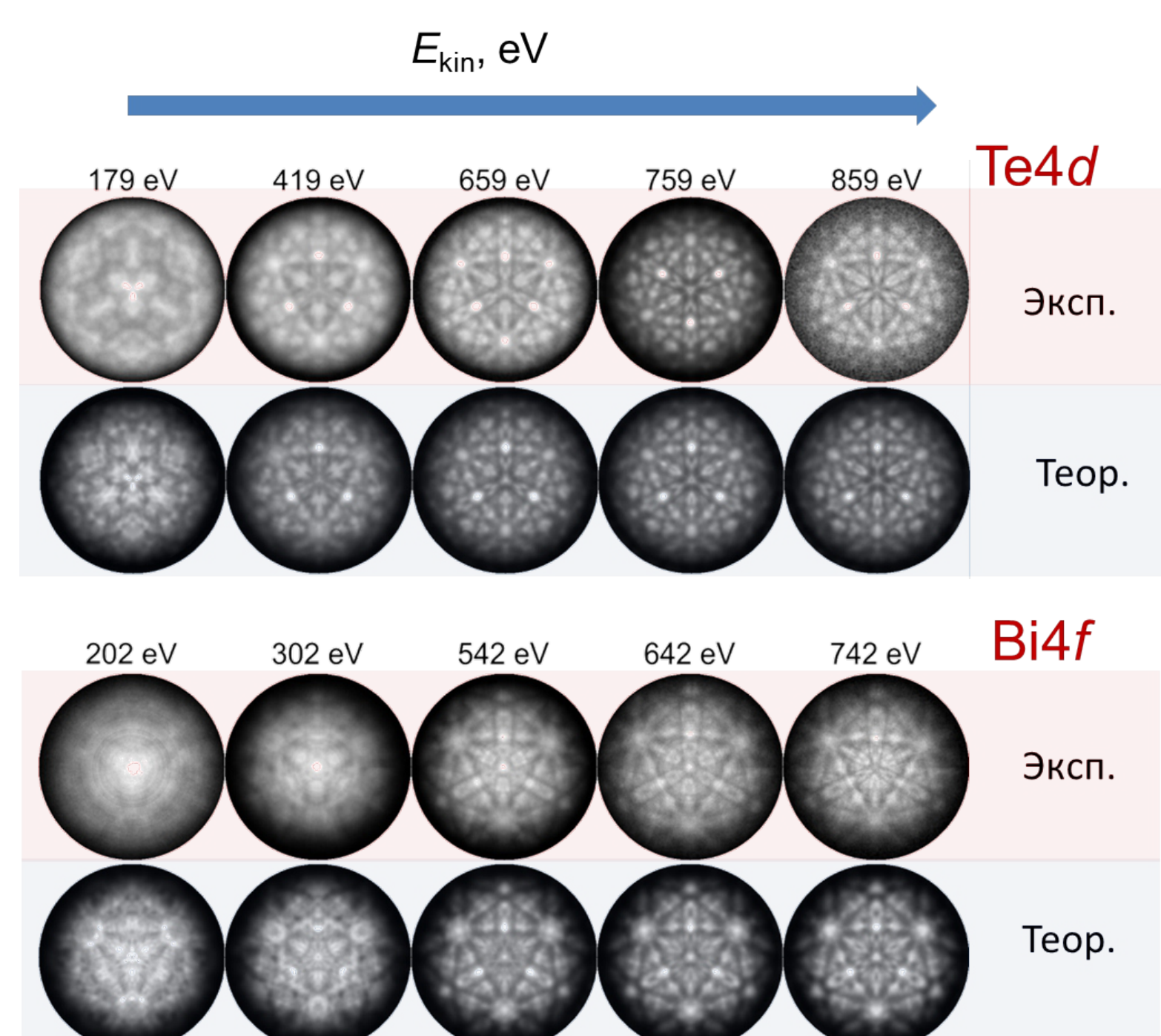


Эксперимент

Эксперименты проведены на линии синхротрона BESSY II (Берлин) U49-2 PGM-1, где с помощью тороидального анализатора записаны дифракционные картины на поверхности Fe/(111)Bi₂Te₃ для эмиссии из состояний Bi 4f, Te 4d и Fe 3p с разной степенью покрытия железа: 1.2 ML и 2.3 ML.

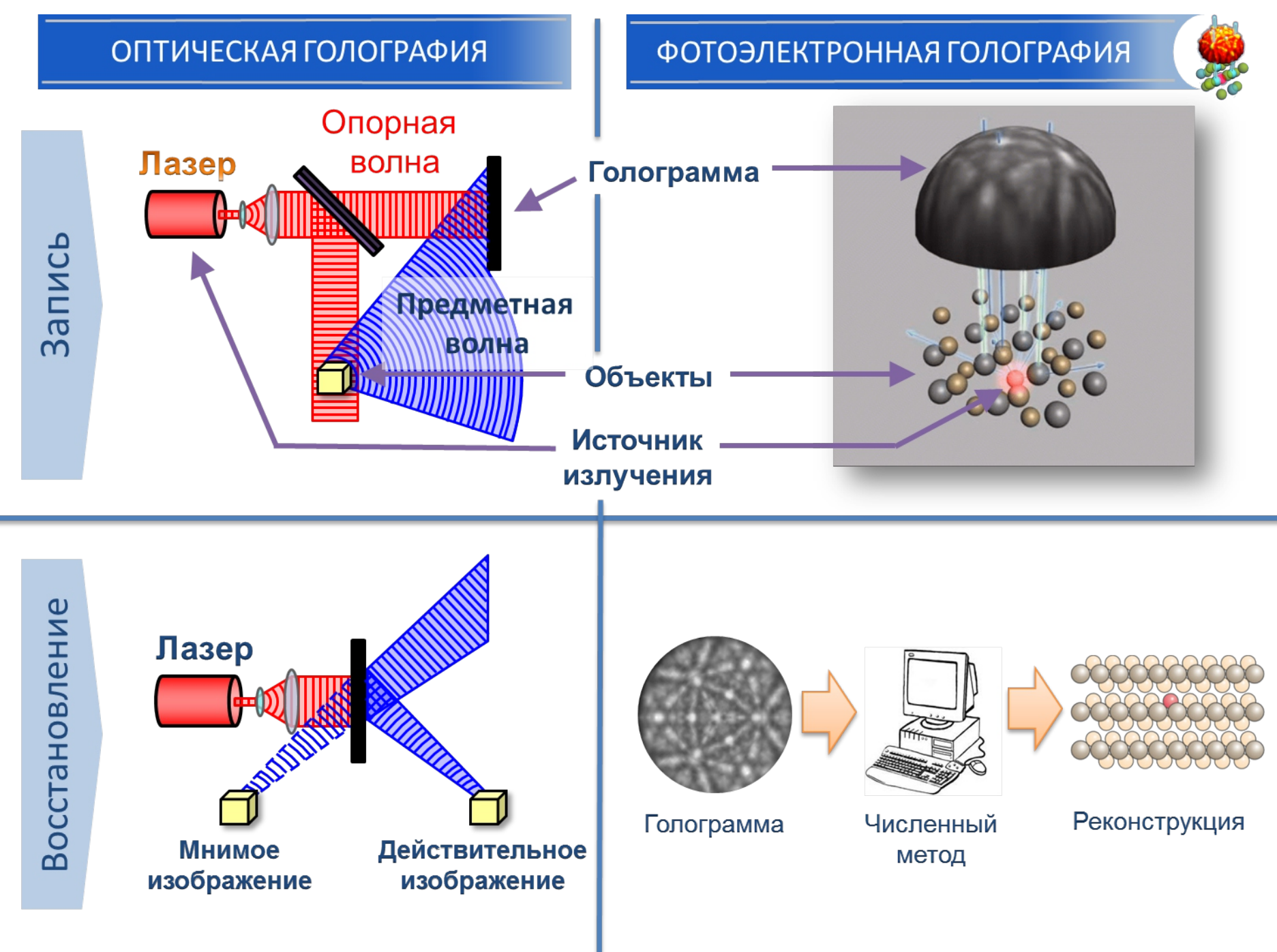


На рисунке ниже показаны экспериментальные и теоретические картины фотоэлектронной дифракции с уровней Bi 4f и Te 4d чистой поверхности (111) Bi₂Te₃ для ряда кинетических энергий фотоэлектронов. Эти результаты послужили основой для проведения структурного анализа.



Фотоэлектронная голография

В отличие от оптического варианта в фотоэлектронной голографии реализован принцип внутреннего источника когерентного излучения, в качестве которого используется атом, испускающий фотоэлектрон внутреннего электронного уровня. Энергия этого электрона строго определена и, следовательно, волна, описывающая движение электрона является когерентной. В качестве итоговой фотоэлектронной голограммы можно рассматривать дифракционные картины. В отличие от оптической голографии, восстановление производится с помощью численных методов на компьютере. В результате получаем изображение объекта – атомов ближайшего окружения эмиттера. Прогресс последних лет в этой области – разработка метода SPEA-MEM [1]. Мы применили данный метод для анализа структуры поверхности Fe/(111)Bi₂Te₃.

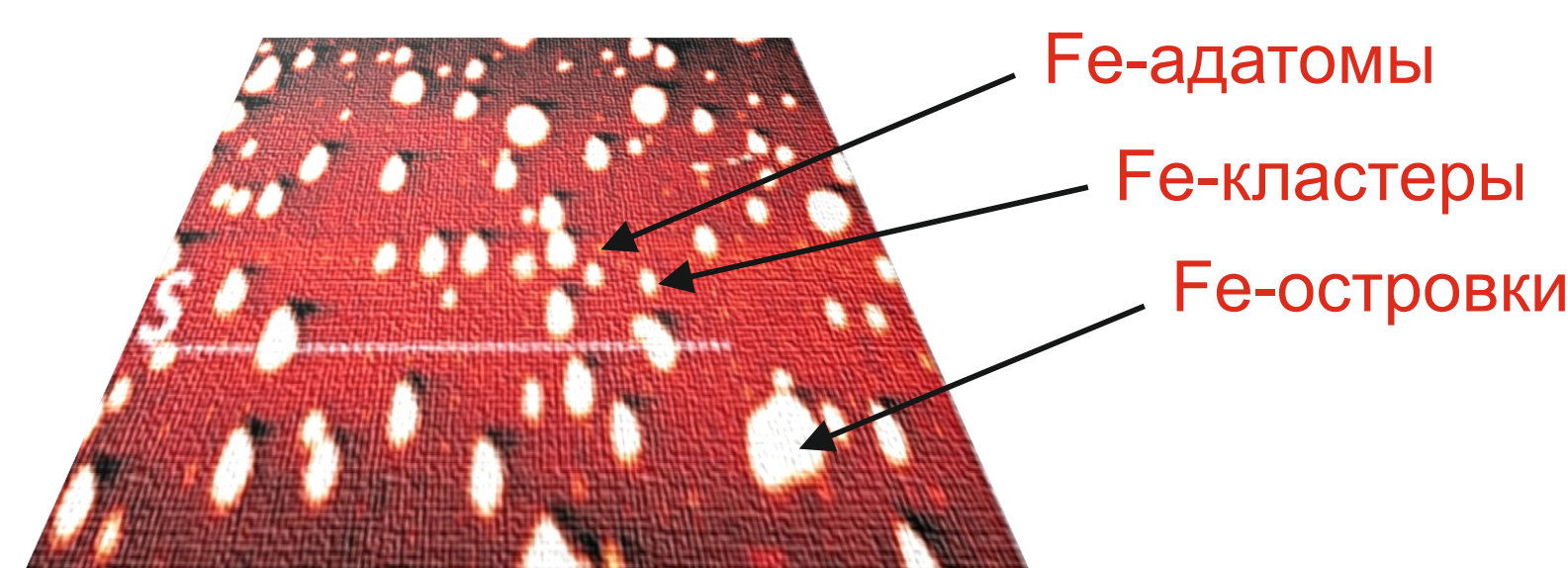


Адсорбция Fe на (111)Bi₂Te₃

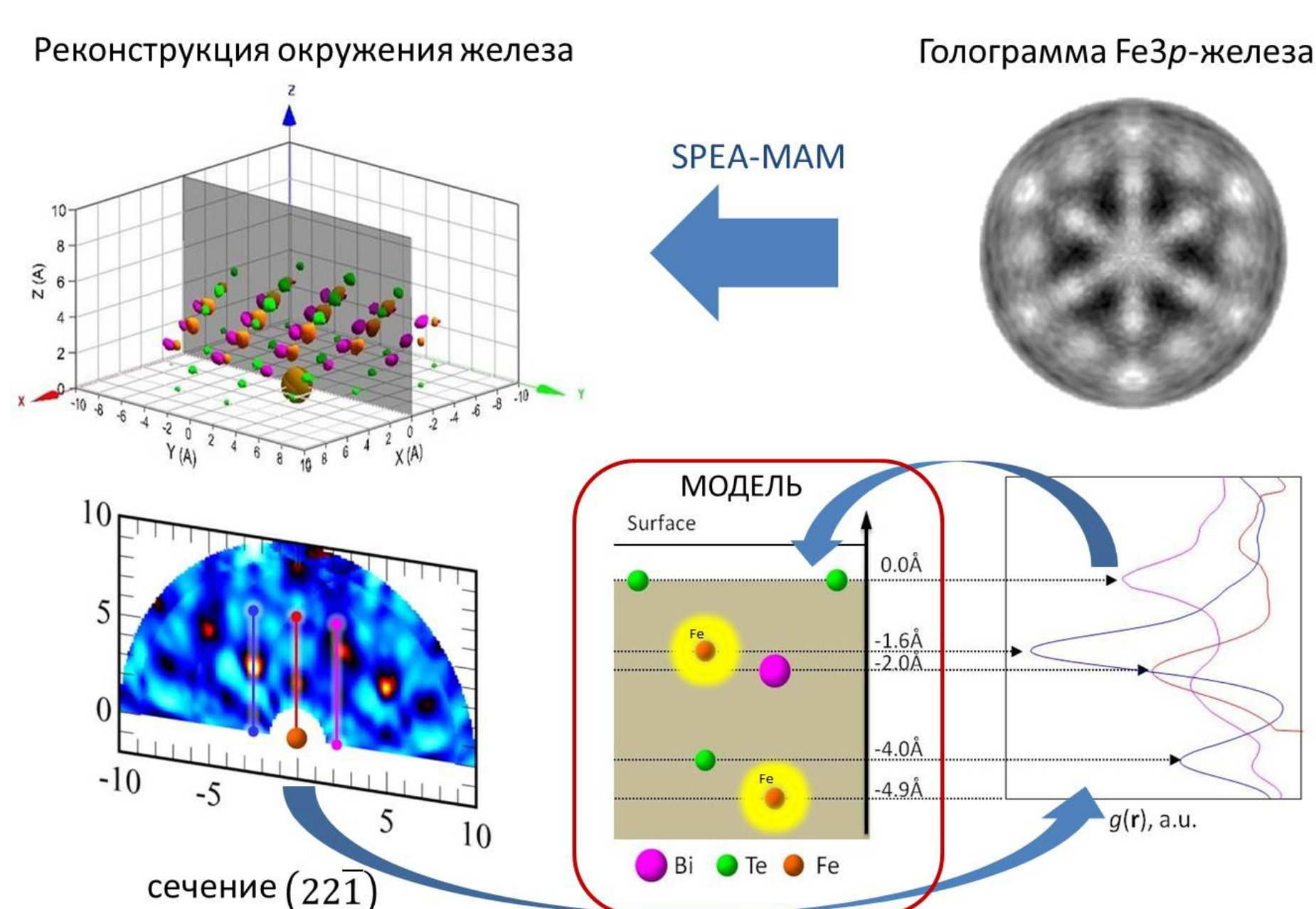
Из данных СТМ при адсорбции в вакууме железо располагается на поверхности в виде адсорбированных атомов, магических кластеров определенного размера и более крупных островков. Фотоэлектронные спектры висмута и теллура демонстрируют образование новых состояний данных элементов в ходе адсорбции. То есть существует вероятность, что атомы железа проникают под поверхность.

ВОПРОСЫ:

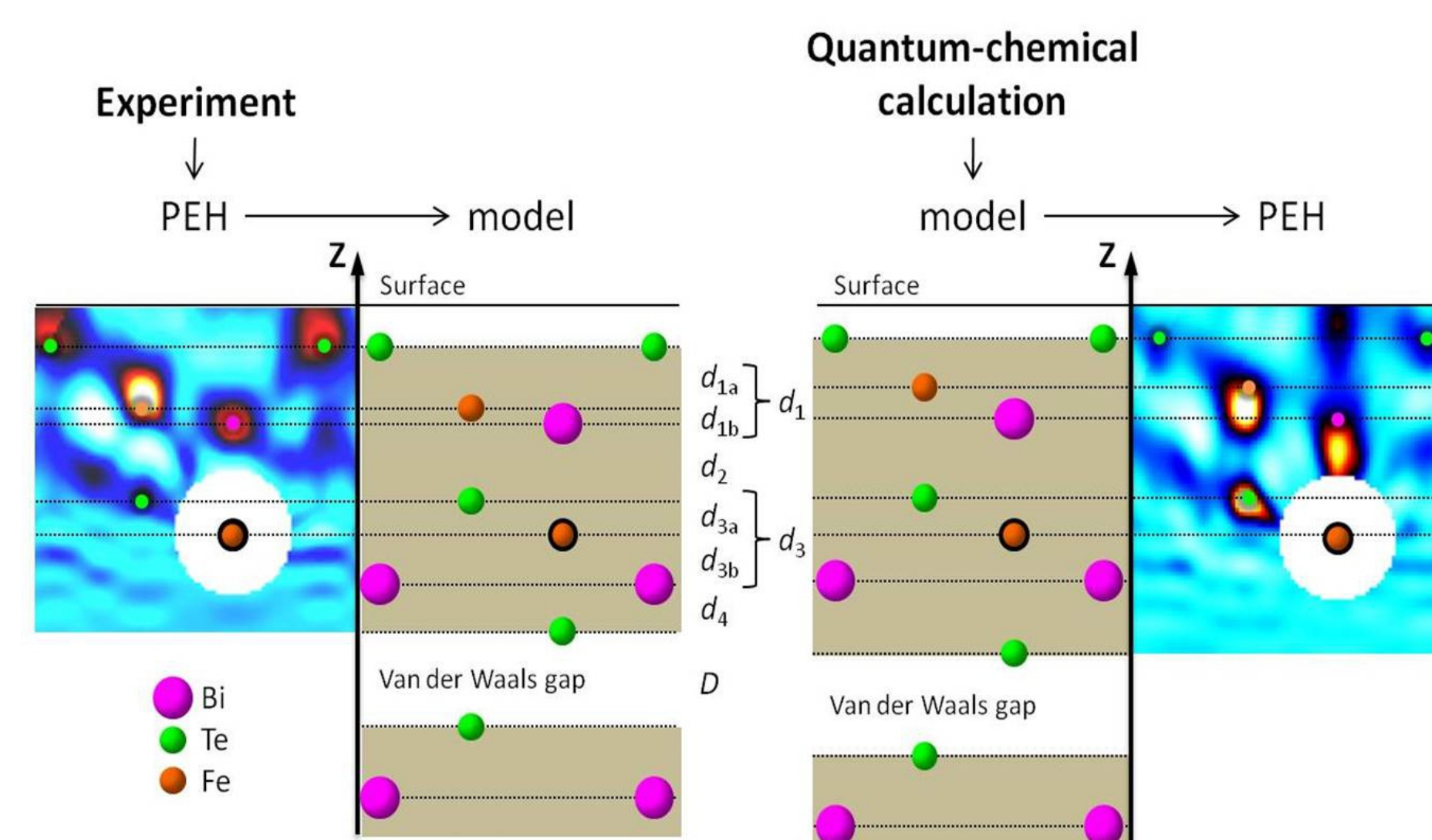
- Проникают ли атомы Fe под поверхность (111) Bi₂Te₃?
- Возможно ли с помощью РФД и ФГ установить структурные позиции железа?
- Какова структура верхнего пятислойного блока (111) Bi₂Te₃?



Для поверхности Fe/(111)Bi₂Te₃ записаны экспериментальные дифракционные картины для линий висмута, теллура и железа. Для железа удалось получить картину дифракции и, следовательно, эти атомы расположены упорядочено. Они либо внедрены в решетку теллурида, либо расположены на поверхности в виде адатомов или кластеров со строгим порядком. Для ответа на этот вопрос мы впервые провели голографическую процедуру реконструкции ближайшего окружения атомов железа. Анализ максимумов атомной плотности на реконструкции заставил нас остановиться на модели, в которой атомы железа локализованы в верхнем структурном блоке в междоузлиях под слоем теллура и над слоем висмута. При этом атомы теллура и висмута смещаются из свои позиций.



Предложенная модель была сопоставлена с результатом квантовохимических расчетов (на рисунке справа) и показала хорошее совпадение с последней.



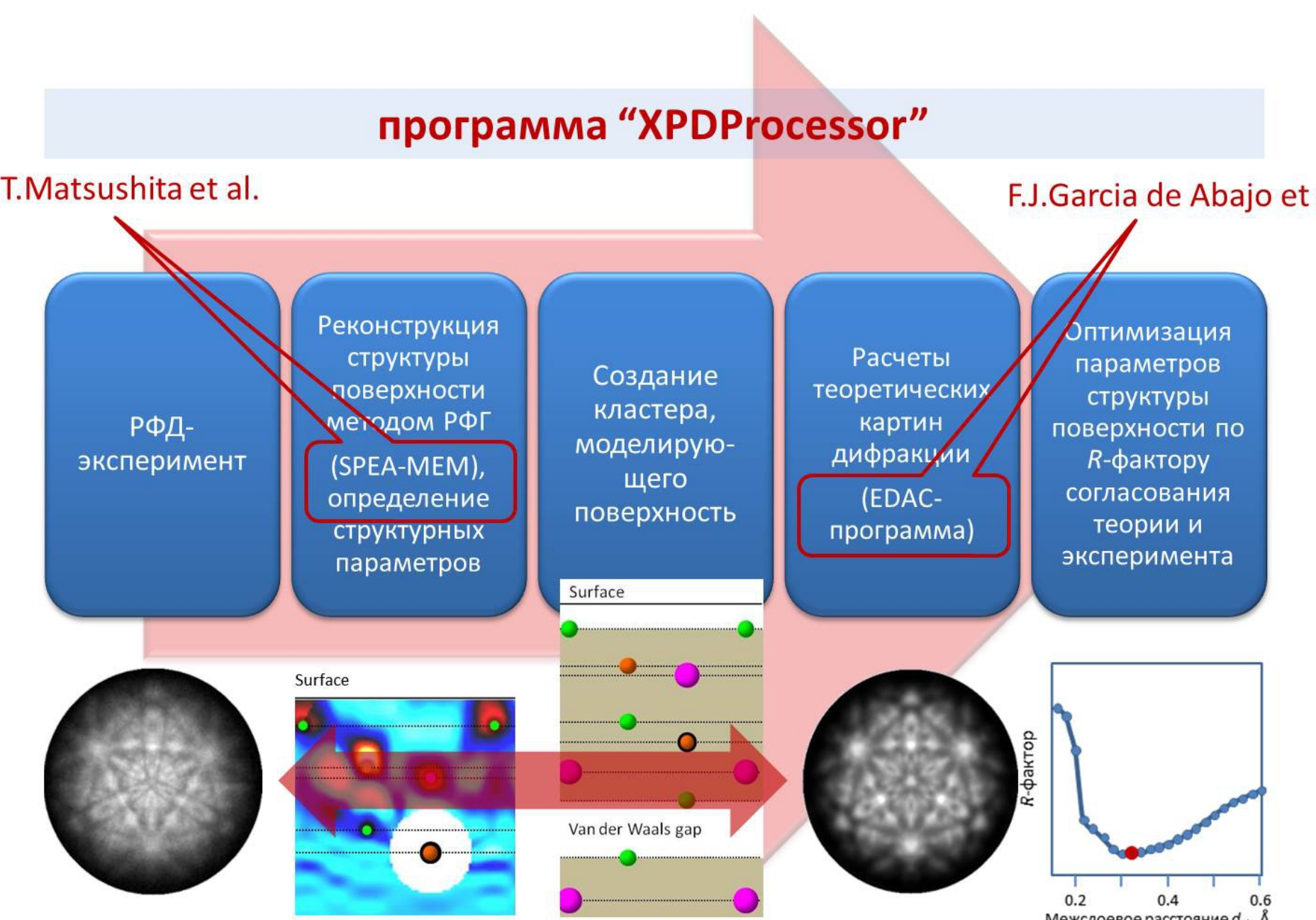
Для увеличения точности измерения межслоевых расстояний была проведена оптимизация этих параметров для случая Fe_{2.3}ML/(111)Bi₂Te₃ с помощью R -фактора сходимости между экспериментальной и теоретической РФД-картинами. В качестве исходных параметров использовались значения, полученные методом фотоэлектронной голографии. R -фактор рассчитывался для модельных кластеров, в которых варьируемый параметр постепенно отклонялся от стартовой величины на ± 1 Å с шагом 0.02 Å. Результаты представлены в Таблице.

Параметр	ФГ		РФД Fe _{2.3} ML	Квантово-химические расчеты
	Fe _{1.2} ML	Fe _{2.3} ML		
d_{1a}	1.50 ± 0.05	1.60 ± 0.05	1.62 ± 0.02	1.29
d_{1b}	0.40 ± 0.05	0.40 ± 0.05	0.34 ± 0.02	0.79
d_2	2.10 ± 0.05	2.00 ± 0.05	1.96 ± 0.02	2.06
d_{3a}	0.70 ± 0.05	0.90 ± 0.05	1.00 ± 0.02	0.97
d_{3b}	-	-	1.00 ± 0.05	1.19
d_4	-	-	1.14 ± 0.05	1.87
D	-	-	2.86 ± 0.05	2.67
a	4.40 ± 0.10	4.40 ± 0.10	4.34 ± 0.02	4.30

Закключение

Методы рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии позволяют реконструировать атомную структуру поверхностных слоев монокристаллических материалов на глубину ~ 20 Å и оценивать межатомные расстояния с точностью ~ 0.05 Å; методы РФД и ФГ обладает селективностью по отношению к сорту атомов и, в принципе, позволяют изучать ближайшее окружение каждого из атомов, входящего в состав поверхности соединения. Фотоэлектронная голография является мощным и наглядным методом структурного анализа поверхности, однако в случае сложных систем перестает быть прямым, поскольку требует модельных расчетов для исключения артефактов компьютерного ФГ-эксперимента и интерпретации максимумов атомной плотности.

Методология эксперимента и модельных расчетов выстроена нами следующим образом: В качестве первого шага мы проводим эксперимент и получаем дифракционные картины или иными словами – фотоэлектронные голограммы. Далее выполняем 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 и затем – расчет для этого кластера теоретической дифракционной картины. Путем сопоставления теории и эксперимента далее мы оптимизируем параметры решетки атомной структуры поверхности. Описанные процедуры включены в написанную нами программу “XPDPProcessor” (www.xps-issc.ru), работающую совместно с программами групп Matsushita [1] и Garcia [2] для фотоэлектронной голографии и дифракции.



Литература

- [1] T. Matsushita et al., *Phys.Rev. B* 78 (2008) 144111
- [2] F.J. Garcia de Abajo et al., *Phys.Rev. B* 63 (2001) 075404.