

На правах рукописи



**Огородников Илья Игоревич**

**РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ  
ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ  
ТИТАНА И ВИСМУТА**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель: доктор химических наук  
**Кузнецов Михаил Владимирович**

Официальные оппоненты: **Галахов Вадим Ростиславович**,  
доктор физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт физики металлов имени М.Н. Михеева» Уральского  
отделения Российской академии наук, главный научный  
сотрудник лаборатории рентгеновской спектроскопии;

**Кочур Андрей Григорьевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Ростовский государственный университет путей сообщения»,  
профессор кафедры физики

Ведущая организация: **ФГБУН Физико-технический институт Уральского  
отделения Российской Академии наук**

Защита состоится «04» декабря 2015 г. в 17:00 ч на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, аудитория И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2015 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Ищенко Алексей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Атомная структура поверхности и трансформация ее в ходе процессов, протекающих на поверхности, занимают важное место в современной физике конденсированного состояния вещества. Эти сведения важны для понимания фундаментальных свойств поверхности (пример – топологические изоляторы), изучения адсорбции газов, создания тонких пленок и гетероструктур, исследования свойств наноматериалов и т.д. Очевидные успехи в этой области связаны с развитием экспериментальных методов изучения поверхности и теоретических подходов ее моделирования. Совместно эксперимент и теория дают сведения о химическом составе и структуре поверхности, электронном строении и природе химических связей между атомами, физико-химических свойствах поверхности. В настоящее время продолжается поиск новых экспериментальных подходов к изучению поверхности, также расширяется круг объектов исследования с переходом от простых к более сложным системам, характеризующихся многообразием протекающих на поверхности реакций.

Одной из проблем, с которой сегодня сталкиваются исследователи при изучении структуры поверхности, является определение позиций атомов не собственно на поверхности, а в слоях, непосредственно примыкающих к ней. Если в первом случае 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), позволяющий судить о дальнем порядке кристаллической решетки поверхности. Однако глубина анализа ДМЭ ограничивается двумя-тремя слоями и, что важно, - ДМЭ не “чувствителен” к химической природе элементов в поверхностных слоях. Прогресс здесь видится в реализации 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 фотоэлектроны конкретного сорта атомов можно помимо химической информации получать данные об их локальном структурном окружении и, в конечном итоге, восстанавливать и визуализировать атомную структуру поверхностных слоев в виде 3D-изображений. Эти вопросы – прерогатива методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и фотоэлектронной голографии (ФГ). Данные методы в настоящее время активно развиваются, однако в части 3D-реконструкции атомной структуры они пока ограничиваются простыми системами – например, поверхностями металлов.

**Цель и задачи исследования.** В связи с вышеизложенным, целью настоящей работы является развитие методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии для структурного анализа поверхности твердых тел. В качестве *объектов исследования* выступают

достаточно сложные системы – поверхности (111) слоистых кристаллов халькогенидов  $1T\text{-TiSe}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se, Te). В случае халькогенидов висмута изучаются как чистая поверхность, так и ее модификация железом, кобальтом и индием. Интерес к этим системам обусловлен их уникальными физическими свойствами: диселенид титана характеризуется фазовым переходом в состояние с волнами зарядовой плотности (ВЗП), халькогениды висмута относятся к классу, так называемых, топологических изоляторов. Большое число исследований в настоящее время посвящено изучению электронной структуры данных соединений, в частности, дисперсии энергетических зон. Для этого используются как теоретические расчеты, так и эксперимент – фотоэлектронная эмиссия с угловым разрешением (ARPES). Сложность заключается небольшой глубине анализа ARPES – всего несколько монослоев поверхности. Возникает вопрос – насколько позиции атомов в этих слоях соответствуют таковым в объеме кристалла, ведь для поверхностей характерны релаксационные искажения (сжатие, растяжение) или даже структурная перестройка. Ситуация становится еще более сложной в случае адсорбции чужеродных атомов на поверхность или наличия элементов внедрения в решетке кристаллов. В описанных случаях информация о позициях атомов на поверхности как матрицы кристалла, так и адсорбированных (внедренных) элементов чрезвычайно важна.

**Методология и методы проведенного исследования.** Диссертационная работа посвящена развитию методологии структурного анализа поверхности твердых тел, а именно, методов фотоэлектронной дифракции и фотоэлектронной голографии. Научная работа включает в себя как эксперименты, так и модельные расчеты по фотоэлектронной дифракции и голографии. В рамках диссертационного исследования написаны оригинальные программы “XPDPanel” и “XPDPprocessor” для РФД и ФГ. В качестве дополнительных методов использованы: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая туннельная микроскопия и первопринципные квантовохимические расчеты.

**Научная новизна и значимость полученных результатов.** На сегодняшний день хорошо развит метод рентгеновской фотоэлектронной дифракции для структурного анализа поверхности; фотоэлектронная голография, как уже отмечалось, использовалась лишь для визуализации атомной структуры поверхности, причем для самых простых систем – поверхностей чистых металлов. При изучении сложных поверхностных структур и интерфейсов оба метода сталкивались с проблемами: для РФД-анализа таких систем сложно придумать модельный кластер, описывающий поверхность, а фотоэлектронная голография не позволяла реконструировать структуру поверхности непосредственно из экспериментальных голограмм из-за сложности процедуры компьютерного эксперимента. Недавно был разработан новый алгоритм SPEA-MEM, который значительно упрощает процедуру 3D-реконструкции атомной структуры из фотоэлектронных голограмм, широкого распространения этот метод пока не получил [1]. В рамках настоящей

диссертационной работы **впервые** объединены два метода структурного анализа – РФД и ФГ: на первом этапе с помощью алгоритма SPEA-MEM из экспериментальных голограмм реконструируется структура поверхности с невысокой точностью, на втором – строится модель и уточняется структура с помощью расчетов РФД и согласования теоретических и экспериментальных дифракционных картин. Предложенный методологический подход **впервые** реализован при изучении поверхностей ряда кристаллов слоистых халькогенидов – (001)  $\text{TiSe}_2$ , (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In}10\%)$  и адсорбционных структур – Co, Fe на (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Для этих систем построены атомные модели поверхностей и определены структурные параметры с точностью лучше  $0.05 \text{ \AA}$ . В отличие от традиционных методов, например дифракции медленных электронов (ДМЭ) и сканирующей туннельной микроскопии, в РФД и ФГ удастся определить структурные позиции каждого сорта атомов, например атомов железа, внедренного в решетку  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и глубина анализируемого поверхностного слоя значительно выше – порядка  $20 \text{ \AA}$ . К **новым результатам** можно отнести реализацию метода фотоэлектронной голографии с разрешением химических состояний. Данный подход продемонстрирован на примере поверхности  $\text{Fe}/(111)\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , когда для двух химически неэквивалентных форм висмута получены индивидуальные фотоэлектронные голограммы  $\text{Bi } 4f$  и на их основе реконструирована структура поверхности.

Таким образом, в работе предложен **новый** комбинированный метод РФД+ФГ для структурного анализа поверхности и написана компьютерная программа его выполнения, данный подход может быть применен для изучения поверхностей монокристаллов, эпитаксиальных пленок, адсорбционных структур и интерфейсов на поверхностях монокристаллов. Метод обладает очевидными преимуществами перед традиционными подходами - селективностью к структурным позициям атомов разного сорта и отличающимся химическим формам атомов одного сорта, глубина анализа ограничивается примерно десятью слоями.

**Практическая значимость полученных результатов.** В диссертации можно выделить два практически значимых результата: 1). Развитие экспериментальных методов фотоэлектронной дифракции и голографии для изучения структуры поверхности твердых тел и написание компьютерной программы реализации данных методов на практике. Исходный код программы выставлен на сайте исследовательской группы [www.xps-issc.ru](http://www.xps-issc.ru); важно заметить, что предлагаемый подход может быть реализован как на спектрометрах синхротронных центров, например, BESSY II (г. Берлин), так и лабораторных электронных спектрометрах, позволяющих получать дифракционные картины. 2). Важными являются результаты по изучению адсорбции железа и кобальта на поверхностях (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Данные кристаллы относятся к классу топологических изоляторов и могут использоваться в устройствах спинтроники, адсорбция на поверхности “магнитных” металлов может оказывать влияние на электронные и спиновые

свойства материала. Проведенные исследования выполнялись совместно с сотрудниками химического факультета МГУ и университетов Германии, Австрии и Австралии.

### **Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Метод рентгеновской фотоэлектронной голографии (ФГ) как составная часть рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) является эффективным инструментом при анализе атомной структуры поверхности твердых тел. 3D-реконструкция методами ФГ и РФД атомной структуры поверхности монокристаллических материалов осуществляется на глубину  $\sim 20 \text{ \AA}$  с точностью определения межатомных расстояний лучше  $0.05 \text{ \AA}$ .
2. РФД и ФГ эксперименты и модельные расчеты свидетельствуют о структурной деформации верхних слоев поверхности (001)  $1T\text{-TiSe}_2$ . Это связано с релаксационными эффектами на поверхности, структурными дефектами и отслаиванием верхнего Se-Ti-Se структурного блока от матрицы кристалла. Деформация решетки верхнего структурного слоя  $1T\text{-TiX}_2$  (X: S, Se) в виде растяжения в базисной плоскости или сжатия вдоль нормали к поверхности приводит к снижению коэффициента  $c_0/a_0$ , что объясняет наблюдаемую ARPES энергетическую щель между Se(S)  $p$  и Ti  $3d$  зонами.
3. Структурный анализ поверхностей (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  методами фотоэлектронной дифракции и голографии доказывает, что последовательность упаковки поверхностных слоев халькогенидов соответствует таковой в объеме, т.е. на поверхности расположен пятислойный структурный блок с атомами халькогена (Se, Te) в первом слое. Существующая гипотеза образования бислоев висмута на поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при сколе в вакууме неверна. Релаксация поверхностных слоев (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  колеблется в пределах нескольких процентов, что укладывается в рамки точности метода.
4. Для системы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In}10\%)$  методами РФД и ФГ подтверждено, что индий в решетке  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  расположен на позициях висмута; межслоевые расстояния в первом структурном блоке слоистого халькогенида  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In}10\%)$  составляют:  $d_1=1.60\pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $d_2=2.00\pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $d_3=2.00\pm 0.05 \text{ \AA}$  и  $d_4=1.50\pm 0.05 \text{ \AA}$ , ширина первой ван-дер-Ваальсовой щели  $vdW=2.40\pm 0.05 \text{ \AA}$ .
5. Методы фотоэлектронной дифракции и голографии доказывают, что в результате адсорбции Fe на поверхность (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (в вакууме) часть атомов железа проникает под поверхность халькогенида висмута и занимает межузельные позиции под первым и вторым слоями теллура. Предложенная на основе РФД- и ФГ-данных модель поверхностного интерфейса Fe/(111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  хорошо согласуется с результатами квантовохимических расчетов.

**Личный вклад диссертанта.** Постановка целей и задач по теме диссертационной работы была проведена совместно с научным руководителем доктором химических наук М.В. Кузнецовым. Автором самостоятельно написаны программы “XPDPannel” и “XPDPprocessor”. Эксперименты на синхротронном центре BESSY II (Германия) проведены под руководством д.х.н.

Л.В. Яшиной (МГУ). Моделирование, самостоятельно провел теоретические расчеты, участвовал в интерпретации результатов и написании научных работ.

Анализ и интерпретация результатов моделирования и экспериментальных данных, а также формулировка выводов и защищаемых положений диссертации проведены совместно с научным руководителем.

**Апробация результатов диссертации.** Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах: 17 всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, ВНКСФ-17 (Екатеринбург, 2011), 16th International Symposium on Intercalation Compounds (Praga, Czech Rep, 2011), всероссийской конференции "Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012" SSC-2012 (Екатеринбург, 2012), 12th international conference Electroic spectroscopy and structure ICCESS2012 (Saint-Malo, France, 2012), XVI международном симпозиуме "Упорядочение в минералах и сплавах" ОМА-16 (Ростов-на-Дону, 2013), XVI Международном симпозиуме "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ОМА-16 (Ростов-на-Дону, 2013), 9 семинаре СО РАН - УрО РАН "Термодинамика и материаловедение" (Новосибирск, 2014).

**Публикации.** Основные результаты работы изложены в 5 статьях в реферируемых научных журналах, 5 статьях в сборниках трудов и 6 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

**Связь работы с крупными научными программами и темами.** Исследования выполнены в Институте химии твердого тела УрО РАН в рамках программы ФНИ государственных академий наук ГР № 01201364487 и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 13-03-96032, 14-02-31716, 12-03-31030) и проектов Президиума УрО РАН 12-У-3-1006, 12-М-23-2010.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Диссертационная работа изложена на 171 страницах машинописного текста, включая 70 рисунков и 10 таблиц, библиографию – 170 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы. В **первой главе** представлено современное состояние методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и фотоэлектронной голографии (ФГ). Это динамично развивающиеся методы, ориентированные на изучение атомной структуры поверхности твердых тел, в том числе наноструктур, формирующихся на поверхности в ходе адсорбции газов, эпитаксиального роста пленок и т.д. В

работе сделан краткий обзор теоретических и экспериментальных аспектов фотоэлектронной дифракции и голографии. Обсуждается накопленный экспериментальный материал, приводится библиография использования РФД и ФГ для изучения различных поверхностных структур и интерфейсов.

Во **второй главе** описаны экспериментальные методы и теоретические подходы, используемые в диссертационной работе. Представлены характеристики исследовательского комплекса на базе электронного спектрометра *VG ESCALAB MK II* и спектрометра с анализатором тороидального типа на синхротронном центре *BESSY II*. Дано краткое описание методик расчетов фотоэлектронной дифракции и голографии из первых принципов с использованием программного обеспечения *EDAC* и *SPEA-MEM*. Особое внимание уделено описанию программ, разработанных диссертантом для обработки экспериментальных данных, подготовки файлов для расчетов с использованием программного обеспечения *XPDPProcessor* и *XPDPPanel*. Во второй главе также описан способ подготовки образцов монокристаллов халькогенидов титана и висмута, включая методику скола кристаллов в вакууме для создания идеально чистых и структурно совершенных поверхностей.

Методология эксперимента и модельных расчетов РФД и ФГ выстроена следующим образом (Рисунок 1): в качестве первого шага проводится РФД-эксперимент и получают дифракционные картины или иными словами – фотоэлектронные голограммы. Далее выполняется 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 оптимизируются параметры решетки атомной структуры поверхности. Описанные процедуры включены в общую программу “*XPDPProcessor*”, в нее также входят разработанные на сегодняшний день программы научных групп Matsushita и Garcia для фотоэлектронной голографии и дифракции соответственно.

В **третьей главе** методами СТМ-микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии изучена поверхность слоистого дихалькогенида титана  $1T\text{-TiSe}_2$ . Дихалькогениды переходных металлов, в частности  $1T\text{-TiSe}_2$ , обладают выраженной слоистой структурой, в которой соседние трехслойные блоки (сэндвичи) из атомов халькогена и металла разделены ван-дер-Ваальсовой щелью и слабо связаны между собой. Благодаря этому данные соединения демонстрируют ряд интересных физических свойств, в основе которых лежит квазидвумерный характер их кристаллической решетки. Свойства дихалькогенидов широко варьируются при внедрении (интеркаляции) атомов различных элементов, молекул и даже целых структурных фрагментов в межслоевые пустоты ван-дер-Ваальсовой щели. На характеристики этих соединений также влияют собственные структурные дефекты. Электронная структура диселенида титана

изучена методом ARPES. Проблема заключается в том, что метод ARPES анализирует только верхний трехслойный блок и не всегда удается перенести данные ARPES на свойства всего объема кристалла. Поэтому важно знать – насколько структура поверхностных слоев кристалла отличается от структуры в объеме – речь идет о дефектах и релаксационных эффектах на поверхности.

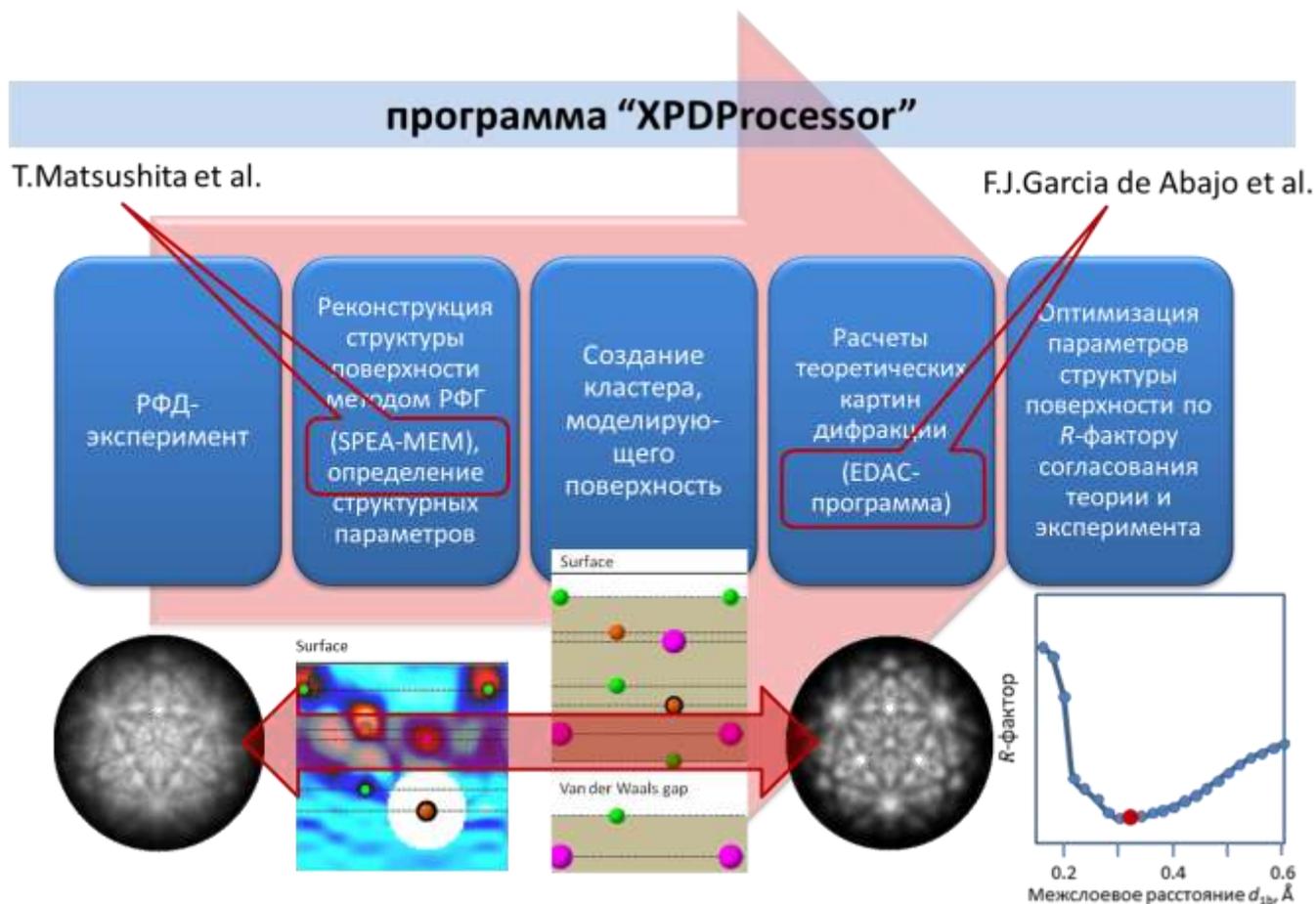


Рисунок 1 – Методология проведения структурного анализа поверхности методами РФД и ФГ

Монокристаллы  $1T\text{-TiSe}_2$  выращены методом газотранспортных реакций, они имели форму пластин ( $5 \times 5$  мм) толщиной до 0.3 мм. СТМ-измерения выполнены на сканирующем туннельном микроскопе VT-STM Omicron с использованием W-иглы при комнатной температуре. Перед экспериментом кристаллы, на поверхности которых приклеены металлические столбики, помещались в вакуумную камеру СТМ-микроскопа (вакуум на уровне  $10^{-8}$  Па). С помощью механического манипулятора столбики отрывались от поверхности кристаллов, при этом отслаивался поверхностный слой дихалькогенида и вскрывалась чистая поверхность кристалла. Поскольку скол происходит исключительно вдоль ван-дер-Ваальсовой щели, образованная поверхность соответствует грани  $(111)1T\text{-TiSe}_2$ . Пример СТМ-изображения поверхности  $(111)1T\text{-TiSe}_2$  с атомным разрешением представлен на рисунке 2.

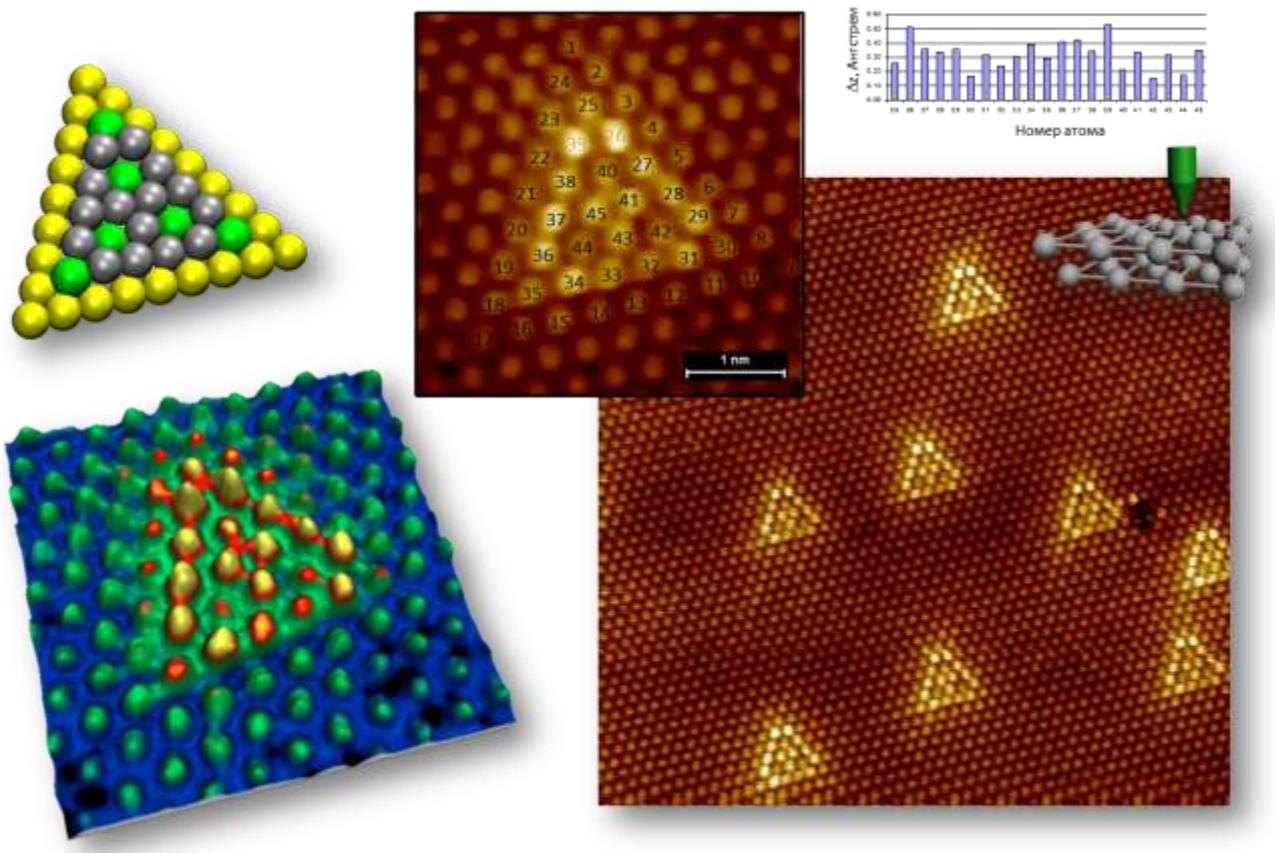


Рисунок 2 – СТМ-изображение участка поверхности (111)  $1T\text{-TiSe}_2$ . Анализ дефектов на поверхности: нумерация атомов всех наблюдаемых треугольных дефектов, построение гистограммы распределения атомов по высоте над поверхностью, оформление модельной структуры дефекта (на основе данных гистограммы) и сопоставление ее с экспериментальной 3D-картиной дефекта

Эксперименты по рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии на поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  выполнены на спектрометре *ESCALAB MK II* с использованием монохроматического излучения  $\text{Al K}\alpha$  ( $E_{\text{hv}}=1486.6$  эВ). Электронный спектрометр состыкован с СТМ-микроскопом, поэтому один и тот же образец  $1T\text{-TiSe}_2$  использовался для РФД-, РФЭС- и СТМ-экспериментов. Контроль состава поверхности осуществлялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что кроме линий основных элементов (Ti и Se) в РФЭС-спектрах присутствуют малоинтенсивные максимумы от  $\text{O}1s$ -кислорода и  $\text{C}1s$ -углерода.

В фотоэлектронном спектре дихалькогенида  $1T\text{-TiSe}_2$  наиболее интенсивными линиями являются  $\text{Ti}2p$ -электронные состояния титана с кинетической энергией  $\sim 1030$  эВ и полоса Оже-перехода на атомах селена  $\text{Se}(L_3M_{45}M_{45})$ , для которой  $E_{\text{кин.}} \sim 1310$  эВ. Эти линии были выбраны нами для записи РФД-картин для титана и селена (Рисунок 3).

Для расчетов фотоэлектронной дифракции использована программа *EDAC (Electron Diffraction in Atomic Clusters)* [2] на основе *MSC-SW*-приближения многократного рассеяния электронов для выделенного кластера. Для большей точности в расчетах учитывались начальные состояния эмиссии с оболочек титана  $\text{Ti } 2p$ , электроны от Оже-переходов на атомах селена наилучшим образом описывались волнами  $f$ -типа.

Сравнение экспериментальной и теоретической РФД-картин рассеяния  $Se(LMM)$ -электронов на поверхности  $TiSe_2$  проводилось с помощью  $R$ -фактора их совпадения:

$$R' = \frac{\sum_n |\chi_{exp}(n) - \chi_{th}(n)|}{\sum_n |\chi_{exp}(n)|} \quad (1)$$

где нормализованная угловая анизотропия  $\chi(n) = [I_{max}(n) - I_{min}(n)] / I_{max}(n)$  и  $n$  – номер азимутальной угловой зависимости (т.е. номер шага сканирования по полярному углу).

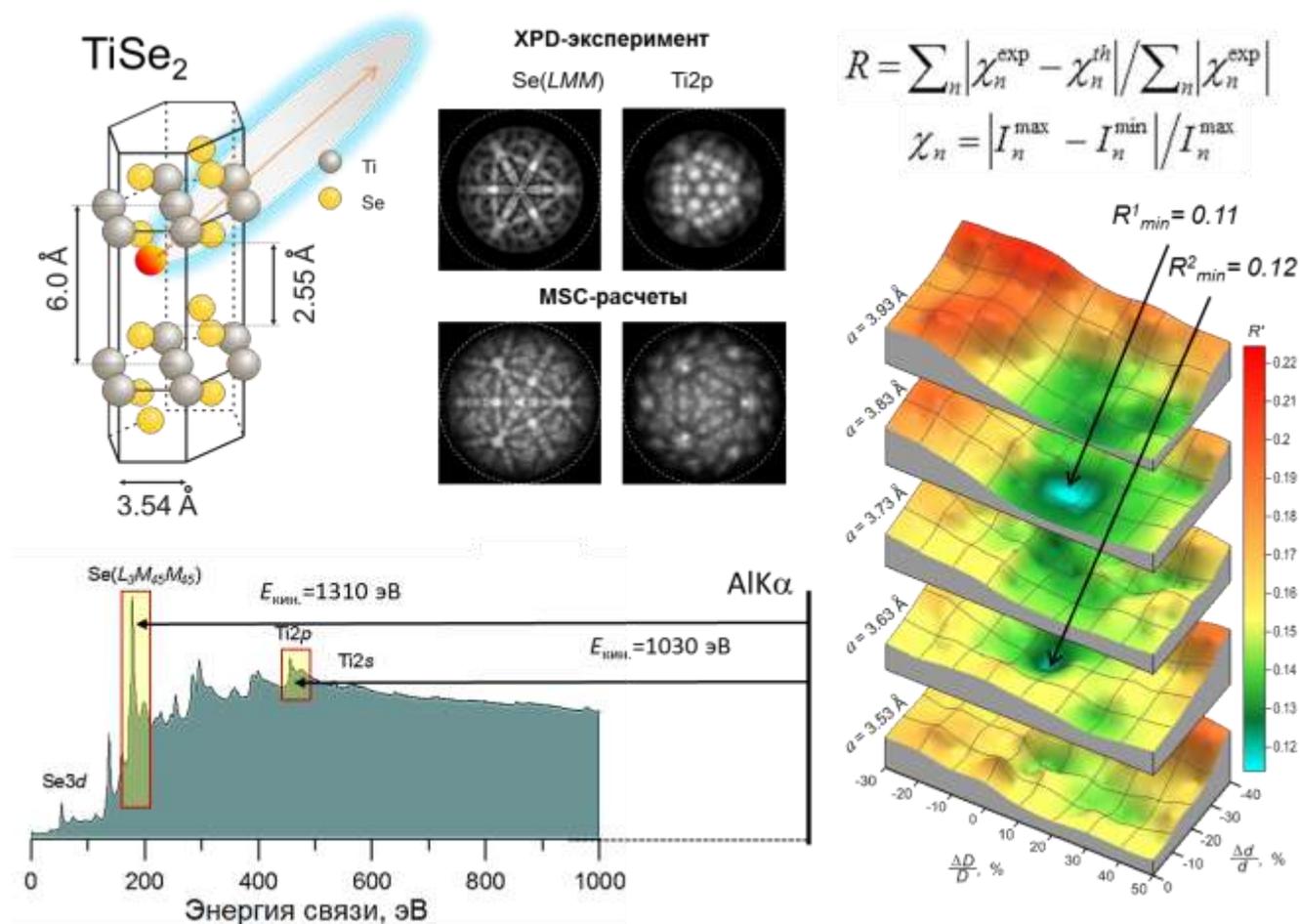


Рисунок 3 – Ячейка слоистого кристалла  $1T-TiSe_2$ . Обзорный РФЭС-спектр поверхности (111)  $1T-TiSe_2$  с выделенными линиями  $Ti2p$ -титана и  $Se(L_3M_{45}M_{45})$ -селена, для которых получены экспериментальные и теоретические дифракционные картины поверхности  $1T-TiSe_2$ . Значения  $R$ -фактора, рассчитанные по формуле (1) отражают степень согласованности теоретических и экспериментальных РФД-изображений эмиссии из состояния  $Se(LMM)$  на поверхности  $1T-TiSe_2$ . По осям  $y$  и  $x$  отложено сжатие (%) межслоевых Se-Ti расстояний слэба ( $d$ ) и ширины Ван дер Ваальсовой щели между ними ( $D$ ), а по оси  $z$  – значения  $R$ -фактора. Каждой поверхности  $R$ -фактора соответствует свое значение параметра решетки  $a$ : всего пять поверхностей (на рисунке показано только пять)  $R$ -фактора на отрезке  $a = 3.53 \div 3.93 \text{ \AA}$

В общем случае для согласования теории и эксперимента следует провести сложный многопараметрический анализ с оптимизацией геометрии модельного кластера и поиском глобального минимума  $R$ -фактора. Это весьма трудоемкая задача. Мы ограничились рассмотрением нескольких примеров, демонстрирующих чувствительность  $R$ -фактора к изменению ряда геометрических параметров решетки дихалькогенида. В простейшем случае

изменение структуры поверхности может быть вызвано релаксационным сжатием (растяжением) межатомных связей. В настоящей работе моделирование релаксации поверхностных слоев  $1T\text{-TiSe}_2$  проводили путем изменения параметров решетки  $a_0$  and  $c_0$ . Параметр  $a_0$  – межатомное расстояние в слоях Ti и Se внутри верхнего слэба Se-Ti-Se. Отклонение параметра  $c_0$  от своего объемного значения определяется как сжатием (растяжением) Ван-дер-Ваальсовой щели ( $D$ ), так и изменением межатомных расстояний Se-Ti в верхнем слэбе ( $d$ ). На рисунке 3 показаны рассчитанные по формуле (1) поверхности  $R$ -фактора, построенные для массива варьируемых параметров:  $\Delta D/D = -20 \div +50 \%$ ,  $\Delta d/d = 0 \div -35 \%$ ,  $a_0 = 3.53 \div 4.13 \text{ \AA}$ . Здесь параметр  $c_0$  изменяется в диапазоне  $\pm 20\%$  от объемного значения. Здесь по осям  $x$  и  $y$  отложены проценты сжатия (растяжения) расстояний Se-Ti внутри слэба ( $d$ ) и ван-дер-Ваальсовой щели между слэбами ( $D$ ), сами  $R$ -поверхности относятся к различным значениям параметра  $a_0$  решетки диселенида.

Как видно из рисунка 3, обнаруживается два локальных минимума  $R$ -фактора, что создает неоднозначность решения и ставит под вопрос эффективность предложенного способа анализа структуры. Чтобы помочь себе в выборе правильного минимума  $R$ -фактора, соответствующего реальной структуре, в настоящей работе впервые предложено на начальном этапе применить метод фотоэлектронной голографии. Для реконструкции атомной структуры поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  из РФД Se(LMM) применен предложенный недавно Т. Matsushita с коллегами [1] подход. Он основан на расчете диаграмм рассеяния и поиска максимума энтропии (SPEA-MEM). Данный подход учитывает фазовые сдвиги и позволяет восстанавливать изображение атомов по одной дифракционной картине. Для сокращения времени расчетов и получения четкого изображения атомов мы исключили область обратного рассеяния и учли симметрию шестого порядка слоев  $1T\text{-TiSe}_2$ . Поскольку в элементарной ячейке диселенида  $1T\text{-TiSe}_2$  имеется две неэквивалентные позиции Se, результирующая картина строилась как суперпозиция двух восстановленных изображений для каждого из неэквивалентных Se-атомов (Рисунок 4).

Чтобы избавиться от артефактов процедуры реконструкции и провести правильную интерпретацию  $3D$ -изображений, были рассчитаны теоретические голограммы и из них восстановлены теоретические реконструкции. Сопоставляя теорию и эксперимент удалось воссоздать структуру поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$ . Точность голографического анализа невысока – примерно  $0.1 \text{ \AA}$ , но этот метод позволил нам выбрать из двух локальных минимумов на поверхностях  $R$ -фактора один (верхний на рисунке 3), соответствующий оптимальным параметрам структуры поверхности скола селенида. В целом, структура оказалась близкой к объему  $1T\text{-TiSe}_2$ , при этом достаточно сильно искажена. Это удивительно, поскольку квантовохимические расчеты указывают на обратное – на отсутствие существенной релаксации поверхности. Возможная причина наблюдаемых в эксперименте искажений – дефекты на поверхности.

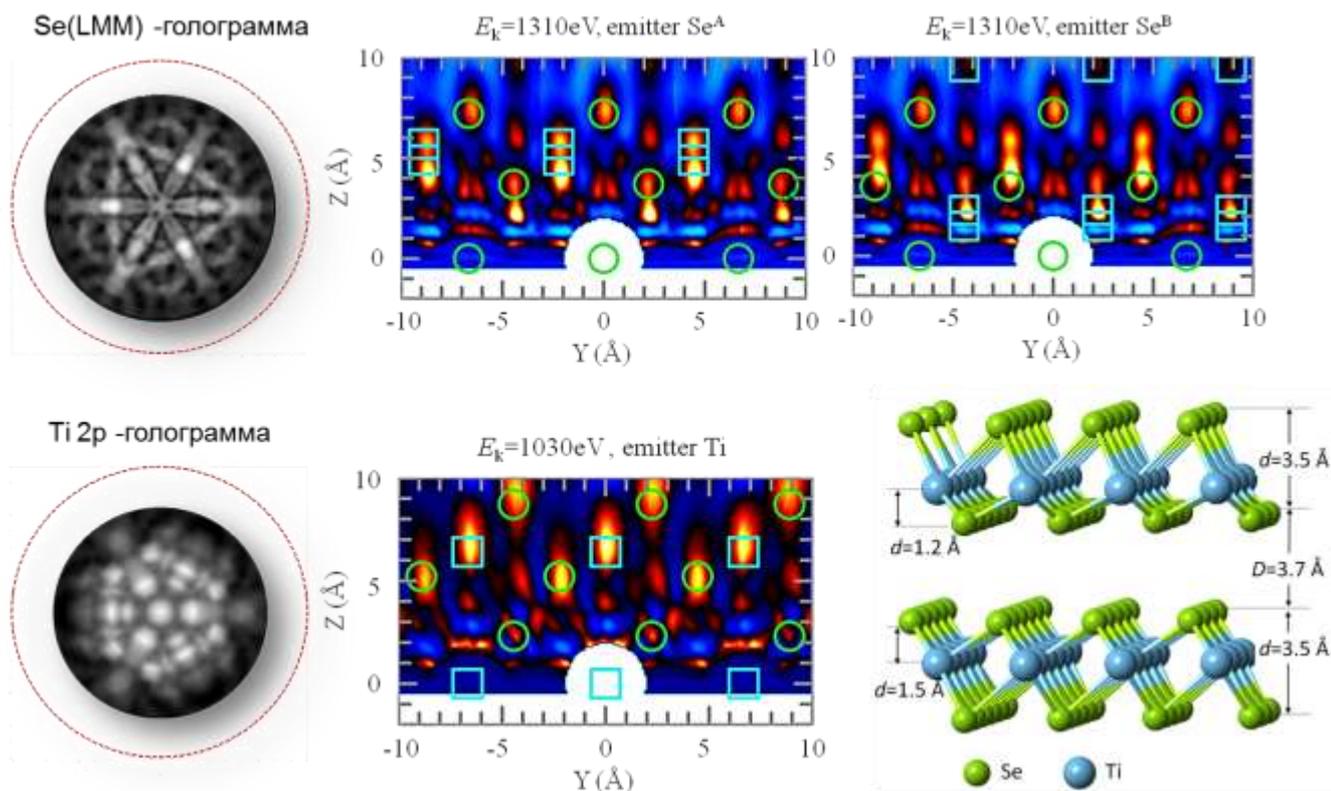


Рисунок 4 – Сечения (110) голографических 3D-изображений структуры поверхности свежего скола кристалла  $1T\text{-TiSe}_2$ , полученных путем реконструкции экспериментальных РФД-картин для эмиссии  $\text{Se}(LMM)$ -электронов селена ( $\circ$ ) из двух неэквивалентных позиций в решетке  $1T\text{-TiSe}_2$  и эмиссии  $\text{Ti } 2p$ -электронов титана ( $\square$ ). Максимумы интенсивности соответствуют наиболее вероятным положениям атомов. Модель  $1T\text{-TiSe}_2$  поверхности, на основе 3D-реконструкции Оже- и фотоэлектронной голограмм  $\text{Se}(LMM)$  и  $\text{Ti } 2p$

Был проведен анализ некоторых из них. В частности, вариант локального дефекта в виде замены  $1T\text{-TiSe}_2$  на политип  $2H\text{-TiSe}_2$ . Квантовохимические расчеты показывают возможность существования таких дефектов, они сопровождаются СТМ-изображениями, как на рисунке 2. Другой тип дефектов – отслаивание верхнего структурного блока, например, при создании скола в эксперименте. РФД-анализ перечисленных дефектов показал маловероятность первых из них (политип  $2H\text{-TiSe}_2$ ) и, напротив, улучшение согласия расчетов и эксперимента для макродефекта в виде отслаивания и изгиба верхнего структурного блока. Сделано предположение, что подобные структурные искажения решетки  $1T\text{-TiSe}_2$  приводят к формированию энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости диселенида титана, что наблюдается в ARPES и следует из теоретических расчетов.

По результатам главы отметим, что впервые реализована комбинация методов фотоэлектронной голографии и дифракции для поверхности сложного объекта – слоистого селенида  $\text{TiSe}_2$  и сделано это на лабораторном спектрометре по одной дифракционной картине для селена и титана.

В четвертой главе обсуждаются результаты РФД- и ФГ-исследований атомной структуры чистых поверхностей монокристаллов (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Рисунок 5). Слоистые халькогениды висмута привлекают к себе внимание необычной электронной структурой - свойства электронов у данных материалов принципиально отличаются на поверхности и в объеме. Эти соединения относятся к классу, так называемых, топологических изоляторов (ТИ). Последние представляют собой новый и чрезвычайно важный объект исследования современной науки. Основная задача данной главы заключается в реализации новых экспериментальных подходов - фотоэлектронной дифракции и фотоэлектронной голографии для изучения структурных позиций атомов в поверхностных слоях чистых граней (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Эксперименты по фотоэлектронной дифракции были проведены на оборудовании Центра Гельмгольца (Берлин, Германия) на линии U 49 PGM1 синхротронного центра BESSY II с использованием тороидального анализатора электронов [3]. На рисунке 5 показан пример экспериментальных и теоретических картин фотоэлектронной дифракции с уровней  $\text{Bi } 4f$  и  $\text{Te } 4d$  поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для ряда кинетических энергий фотоэлектронов. Эти результаты послужили основой для проведения структурного анализа.

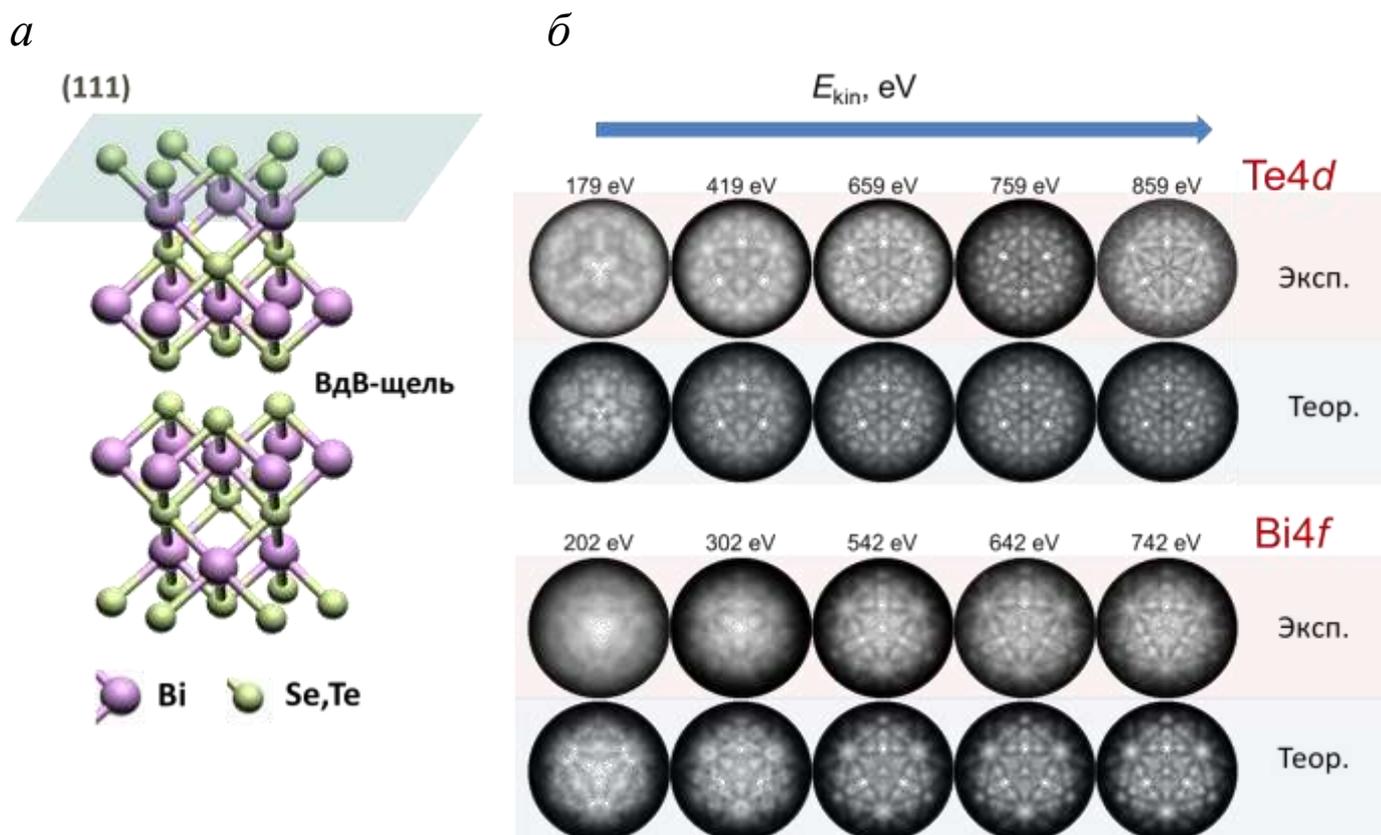


Рисунок 5 – Структура  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X:Se,Te) (*a*); экспериментальные и теоретические РФД-картины для электронов висмута и теллура поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  для ряда кинетических энергий (*б*)

На первом этапе был проведен компьютерный эксперимент по реконструкции реального 3D-пространства вокруг атомов Bi и Te с помощью фотоэлектронной голографии (Рисунок 6). Реконструкция выполнена с помощью программы SPEA-MEM. Из оценок межслоевых расстояний кристаллов  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se, Te) по данным фотоэлектронной голографии сделаны следующие выводы. Точность ФГ невысока, в лучшем случае она составляет  $\pm 0.05 \text{ \AA}$ .

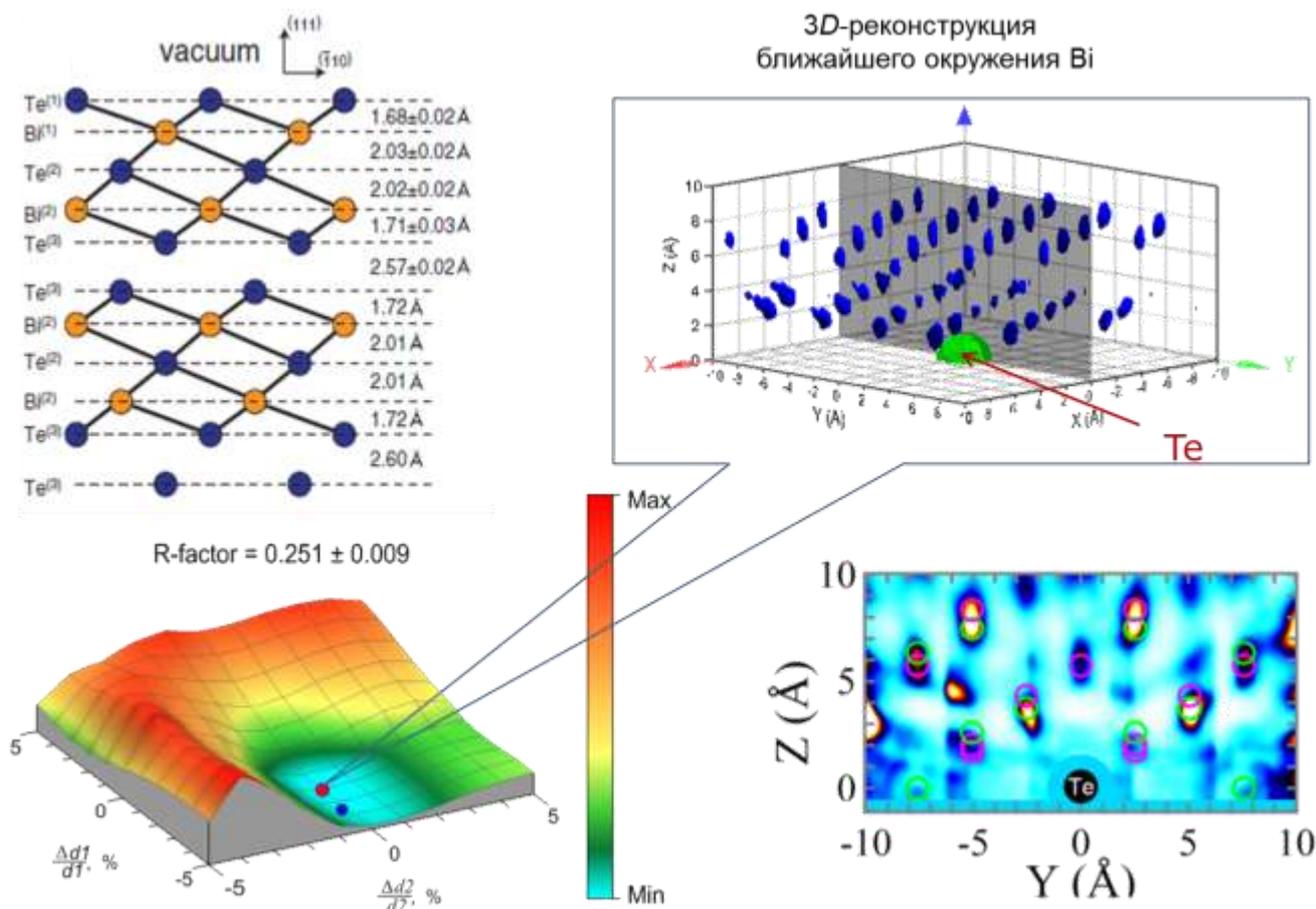


Рисунок 6 – Анализ структуры поверхностных слоев кристаллов и 3D-реконструкция атомной структуры ближайшего окружения вокруг атомов висмута и халькогена, расположенных на глубине до 10 атомных слоев поверхности

Положительной чертой ФГ является дублирование результатов за счет голограмм от разных элементов и отличающихся кинетических энергий фотоэлектронов. Так для изучаемых систем  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se, Te) межслоевые расстояния определялись из реконструкций ближайшего окружения атомов висмута и селена в случае поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , висмута и теллура для поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Полученные результаты оказались достаточно близкими. Совпадают они и с данными для эпитаксиальной пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Таблица 1). Из сопоставления межслоевых расстояний для поверхности кристаллов (по данным ФГ) с таковыми в объеме можно заметить, что они также достаточно близки. Небольшие отличия наблюдаются для межслоевых расстояний  $d_3$ ,  $d_4$  и  $vdW$ . Данные слои находятся глубоко под поверхностью, что влияет на точность измерений. Как вывод, можно констатировать, что метод фотоэлектронной голографии подтверждает последовательность

упаковки поверхностных слоев  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se, Te), аналогичную таковой в объеме: X-Bi-X-Bi-X. Параметры межслоевых расстояний в первом структурном блоке немногим отличаются от параметров в объеме и укладываются в точность метода ФГ.

В качестве следующего шага выполнен более точный структурный анализ, основанный на сопоставлении экспериментальных и теоретических РФД-картин с оптимизацией структуры модельного кластера через  $R$ -фактор совпадения теории и эксперимента. В настоящей работе рассмотрены несколько наиболее чувствительных к поверхностной релаксации структурных параметров. Предположив, что параметр решетки  $a$  поверхностей (111)  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se, Te) не отличается от объемных значений, основное внимание было уделено анализу релаксации двух верхних межслоевых расстояний  $d_1$  и  $d_2$ , а также щели ван-дер-Ваальса (в случае поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ). Результаты представлены в Таблице 1. Чтобы быть уверенным в том, что нет каких-либо артефактов, связанных с подготовкой поверхностей кристаллов (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , были исследованы дифракционные картины чистой поверхности эпитаксиальной пленки (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , осажденной МВЕ-методом. Сопоставление результатов (Таблица 1) демонстрирует схожие результаты в пределах точности измерения, несмотря на различия в способе получения и процедуре подготовки поверхности. Точность определения позиций атомов с помощью фотоэлектронной дифракции оказалась достаточно высокой – примерно 0.02 Å.

Таблица 1 – Структурные параметры для поверхностей (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . В пятислойном верхнем структурном блоке  $\text{Bi}_2\text{X}_3$   $\text{X}^1\text{-Bi}^1\text{-X}^2\text{-Bi}^2\text{-X}^3$  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

Пара метр	Объем [100]	LEED	SXRD	XPD ( $R$ -factor)		XPH		DFT	XPH
<b>(111) <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math></b>									<b>film <math>\text{Bi}_2\text{Se}_3</math></b>
				Bi	Se	Bi	Se		Bi
$d_1$ , Å	1.550	1.56±0.03	1.51±0.05	-	1.62±0.02	1.6±0.05	1.6±0.05	1.56	1.6±0.05
$d_2$ , Å	1.931	1.96±0.03	1.94±0.06	-	1.91±0.02	1.8±0.10	1.9±0.05	1.96	2±0.05
$d_3$ , Å	1.931	2.01±0.04	1.91±0.05	-	-	2.0±0.05	2.0±0.05	1.94	2±0.05
$d_4$ , Å	1.550	1.53±0.05	1.72±0.04	-	-	-	1.8±0.10	1.58	1.7±0.05
$vdW$ , Å	2.578	2.51±0.08	2.50±0.06	-	-	-	2.5±0.05	-	2.2±0.05
$d_{QL}$ , Å	6.962	7.06	7.08	-	7.06*	7.0*	7.3	7.04	7.3±0.05
<b>(111) <math>\text{Bi}_2\text{Te}_3</math></b>									
				Bi	Te	Bi	Te		
$d_1$ , Å	1.743	1.68±0.02		1.69±0.02	1.71±0.02	1.8±0.10	1.7±0.05	1.72	
$d_2$ , Å	2.033	2.03±0.02		2.05±0.02	2.03±0.02	2.0±0.05	2.0±0.05	2.06	
$d_3$ , Å	2.033	2.02±0.02		-	-	2.0±0.05	2.0±0.05	2.04	
$d_4$ , Å	1.743	1.71±0.03		-	-	-	1.7±0.05	1.74	
$vdW$ , Å	2.612	2.57±0.02		2.59±0.02	2.59±0.02	-	2.6±0.05	-	
$d_{QL}$ , Å	7.552	7.44		7.48*	7.48*	7.6*	7.4	7.56	

Данные, полученные с помощью *R*-факторного-анализа и в рамках ФГ-подхода, находятся в хорошем согласии с данными LEED для (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , квантово-химическими расчетами и для объема халькогенидов. Проведенные РФД- и ФГ-исследования свидетельствуют о том, что на поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  расстояние между двумя верхними слоями остается таким же как в объеме, а расстояние между вторым и третьим слоями уменьшается на 3%. В случае поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , напротив, верхние слои сжаты на 3%, а следующие два слоя не испытывают релаксации.

В **пятой главе** рассматриваются возможности методов фотоэлектронной дифракции и голографии при изучении элементов внедрения (замещения) в структуре халькогенидов, а также адсорбционных структур на их поверхностях. Исследуются системы: (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (In10%) и Fe,Co/(111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Задача состоит в определении позиций внедренных (или адсорбированных) атомов металлов в решетке слоистых кристаллов халькогенидов. Эксперименты выполнены на синхротронном центре BESSY с использованием  $h\nu$ -фотонов варьируемой энергии.

Рассмотрим наиболее интересный случай – легирование ионами железа поверхностных слоев топологического изолятора через адсорбцию (напыление) атомов металла в вакууме. Ранее система Fe/(111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  была изучена методами STM, Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (НАХПЕС), X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) и ARPES. Показано, что при адсорбции всего десятых долей монослоя железа на поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  формируется сложная иерархическая структура, состоящая из адатомов, кластеров и островков железа. Допускается также растворение металла в решетке  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и даже химическое взаимодействие с формированием теллурида железа. Последнее доказывается фотоэлектронными спектрами висмута и теллура до и после адсорбции железа. После адсорбции в спектрах помимо объемной составляющей появляются дополнительные линии, отвечающие новым поверхностным формам висмута и теллура. Линии висмута сдвигаются в направлении низких энергий связи, что говорит о восстановлении данного элемента. Линии теллура, напротив, смещаются в направлении высоких энергий связи, это указывает на образование теллуром более слабых химических связей, отличных от таковых в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Важно ответить на несколько вопросов: 1) действительно ли атомы железа проникают под поверхность (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ? 2) если ДА, то какие структурные позиции под поверхностью занимают атомы железа и 3) как это сказывается на позициях атомов Bi и Te в поверхностных слоях (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ?

Для решения этой задачи нами впервые проведен эксперимент по **фотоэлектронной дифракции (РФД) и голографии (ФГ)** на поверхности Fe/(111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Атомы железа осаждались на чистом сколе (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в камере подготовки электронного спектрометра (синхротронный центр BESSY) с помощью испарителя Fe-мишени электронным пучком. Кристалл  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  во время адсорбции железа был охлажден до температуры 200 К.

Были записаны экспериментальные дифракционные картины для линий висмута, теллура и железа. Для железа удалось получить картину дифракции и, следовательно, эти атомы расположены упорядоченно (Рисунок 7). 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 (Рисунок 7).

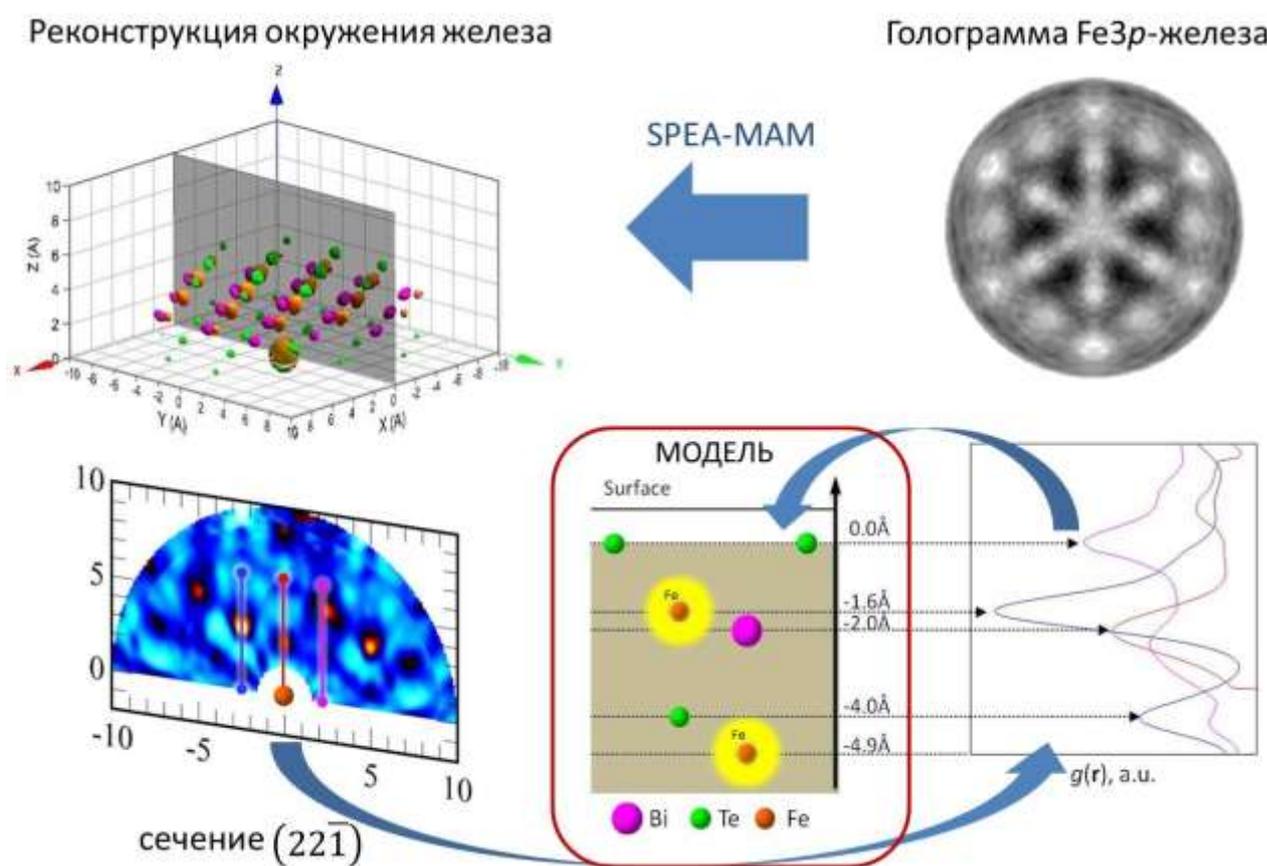


Рисунок 7 – Реконструкция структуры поверхности  $2.2ML\ Fe/(111)\ Bi_2Te_3$  по данным фотоэлектронной голографии при эмиссии фотоэлектрона из состояния  $Fe\ 3p$  (кинетическая энергия  $167\text{эВ}$ )

Для увеличения точности измерения межслоевых расстояний была проведена оптимизация этих параметров для случая  $Fe_{2.3ML}/(111)Bi_2Te_3$  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  $\pm 1\text{Å}$  с шагом  $0.02\text{Å}$ . Результаты представлены в Таблице 2.

Остается открытым следующий вопрос – возможно ли реализовать по аналогии с методом рентгеновской фотоэлектронной дифракции с разделением химических состояний элементов аналогичный подход в фотоэлектронной голографии. Подобные эксперименты ранее не проводились.

Таблица 2 – Межслоевые расстояния и параметр  $a$  для поверхности Fe/(111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Å) по данным ФГ и РФД Fe3*p*-железа и квантовохимических расчетов

Параметр	ФГ		РФД	Квантово-химические расчеты
	Fe1.2 <i>ML</i>	Fe2.3 <i>ML</i>	Fe2.3 <i>ML</i>	
$d_{1a}$	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

В настоящей работе рассмотрен случай фотоэлектронной дифракции и голографии с разделением химических состояний на примере РФЭС-спектров и РФД-картин висмута Bi 4*f*<sub>7/2</sub> для поверхности Fe 1.2 *ML*/(111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Рисунок 8). Спектр Bi 4*f*<sub>7/2</sub> для чистой поверхности (111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> представлен линией с максимумом при 158.25 эВ. При аналогичных условиях были записали РФД-картины Bi 4*f*<sub>7/2</sub> для поверхности (111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> после адсорбции 1.2*ML* Fe. Поскольку в данном случае в спектрах висмута присутствует две линии - от объема кристалла и поверхностного слоя, насыщенного железом, была проведена процедура разложения всех спектров Bi 4*f*<sub>7/2</sub>, входящих в массив РФД (~ 32400 спектров), и построены индивидуальные дифракционные картины для каждой из химических форм висмута – объемной и поверхностной (Рисунок 8 внизу, experiment).

На рисунке 9 принятая нами модель (на основе экспериментальных РФД-данных для Fe3*p*-железа) сопоставлена с реконструкцией ближайшего окружения висмута в поверхностном пятислойном блоке. Получено удовлетворительное согласие между позициями атомов. Таким образом, в настоящей работе впервые реализован метод фотоэлектронной голографии с разделением химических состояний элементов на примере поверхности Fe/(111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.

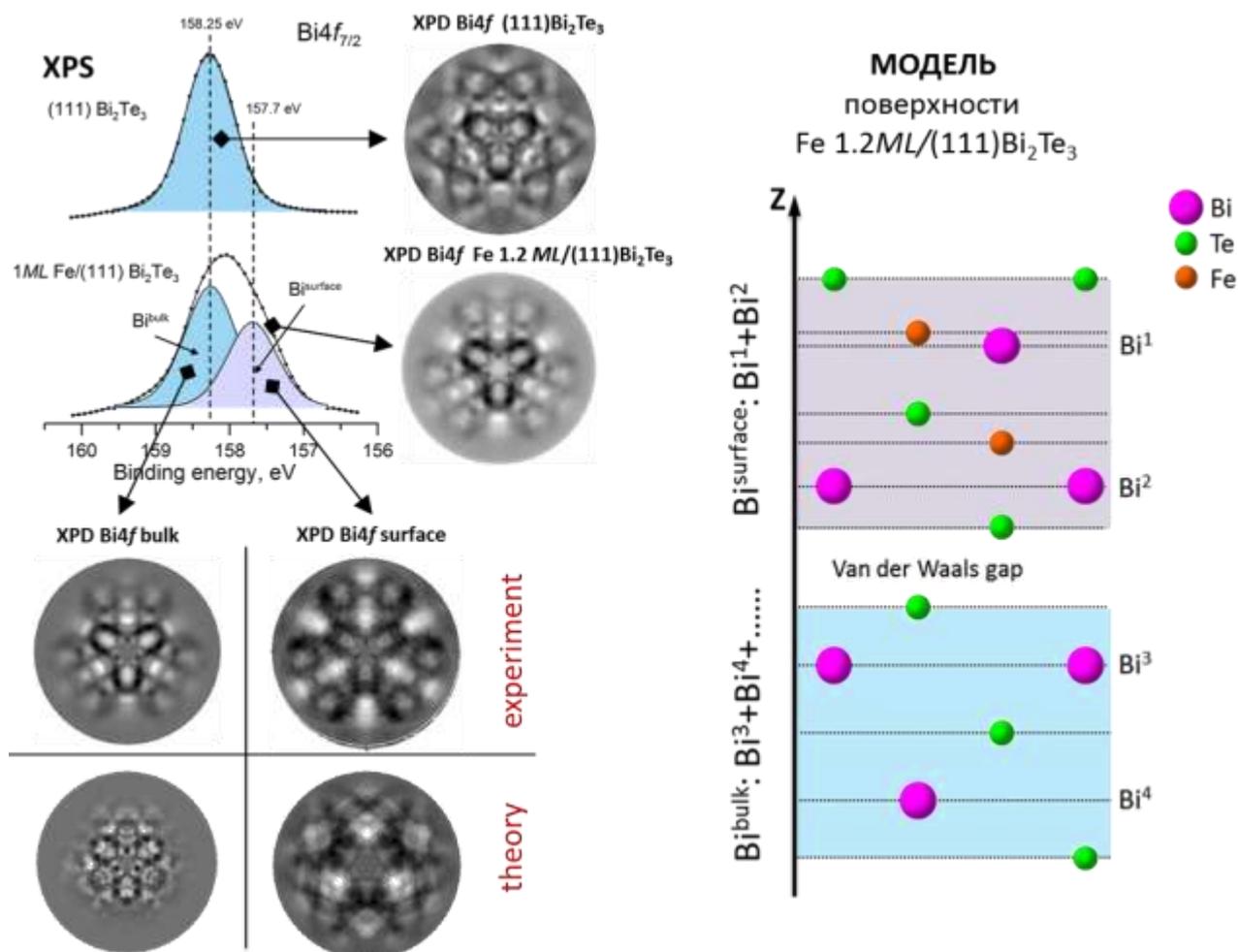


Рисунок 8 – Фотоэлектронная дифракция с разрешением химических состояний элементов. Анализируется поверхность  $Fe_{1.2ML}/(111)Bi_2Te_3$ . Вверху слева приведены спектры  $Bi\ 4f_{7/2}$  для чистой поверхности  $(111)Bi_2Te_3$  и поверхности после адсорбции  $1.2ML$  железа с соответствующими РФД-картинами фотоэмиссии с  $Bi\ 4f$ -состояний. Ниже представлены индивидуальные РФД  $Bi\ 4f$  для двух линий, выделенных в РФЭС-спектре  $4f$ -висмута. Справа - атомная модель поверхности  $Fe/(111)Bi_2Te_3$

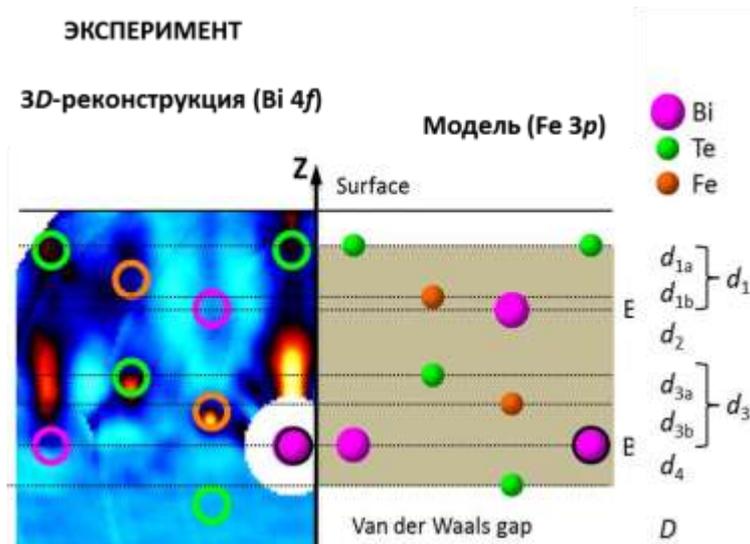


Рисунок 9 – Сопоставление реконструкции, построенной на основе ФГ  $Bi\ 4f$  ( $Bi^1+Bi^2$ ) для поверхности  $Fe/(111)Bi_2Te_3$  с атомной моделью, оформленной ранее на данных по фотоэмиссии с состояний железа  $Fe\ 3p$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках диссертационной работы выполнен комплекс экспериментальных и теоретических исследований, направленных на развитие оригинального метода анализа и визуализации атомной структуры поверхности твердых тел – рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии (РФД+ФГ). Изучены возможности данных методов на примере поверхностей (111) слоистых халькогенидов висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Fe,Co/Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In},10\%)$ ) и поверхности (001) дихалькогенида титана  $\text{TiSe}_2$ . Эксперименты проведены на лабораторном спектрометре ESCALAB МК II и тороидальном анализаторе синхротронного центра BESSY II (Берлин), теоретические расчеты выполнены в рамках кодов EDAC и SPEA-MEM. Разработан оригинальный программный продукт – “XPDPProcessor” для анализа данных фотоэлектронной дифракции и голографии.

В результате проведенных исследований сделано следующее **заключение**: методы рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии позволяют реконструировать атомную структуру поверхностных слоев монокристаллических материалов на глубину  $\sim 20 \text{ \AA}$  и оценивать межатомные расстояния с точностью  $\sim 0.05 \text{ \AA}$ ; 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.

**На основе проведенных исследований сделаны следующие основные выводы:**

1. РФД-эксперименты и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции и голографии поверхности (001)  $1T\text{-TiSe}_2$  свидетельствуют о значительной структурной деформации верхних слоев данного кристалла. Искажение структуры может быть связано с релаксационными эффектами на поверхности кристалла  $1T\text{-TiSe}_2$ , дефектами на поверхности и в приповерхностных слоях, отклонением геометрии поверхности от плоскости (001) кристалла, например, за счет отслаивания верхнего Se-Ti-Se структурного блока от матрицы кристалла. Деформация решетки верхнего структурного слоя  $1T\text{-TiX}_2$  (X: S, Se) в виде растяжения в базисной плоскости или сжатия вдоль нормали к поверхности приводит к снижению коэффициента  $c_0/a_0$ , что объясняет наблюдаемую ARPES энергетическую щель между Se(S)*p*- и Ti3*d*-зонами.
2. Структурный анализ поверхностей (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  методами **фотоэлектронной дифракции и голографии** показал, что последовательность упаковки поверхностных слоев халькогенидов соответствует таковой в объеме, т.е. на поверхности расположен пятислойный структурный блок с атомами халькогена (Se,Te) в первом слое. Гипотеза образования бислоев висмута на поверхности (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  при скеле в вакууме неверна. Релаксация поверхностных

слоев (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  колеблется в пределах нескольких процентов, что укладывается в рамки точности метода.

3. Для системы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In}10\%)$  методами РФД и ФГ подтверждено, что индий в решетке  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  расположен на позициях висмута; для этой системы определены межслоевые расстояния в первом структурном блоке слоистого халькогенида:  $d_1=1.60\pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $d_2=2.00\pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $d_3=2.00\pm 0.05 \text{ \AA}$  и  $d_4=1.50\pm 0.05 \text{ \AA}$ , а также ширина первой ван-дер-Ваальсовой щели  $vdW=2.40\pm 0.05 \text{ \AA}$ .

4. Методы фотоэлектронной дифракции и голографии показали высокую эффективность в изучении адсорбционной системы  $\text{Fe}/(111)\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Установлено, что в результате адсорбции часть атомов железа проникает под поверхность халькогенида висмута и занимает межузельные позиции под первым и вторым слоями теллура. Для данных состояний железа впервые получена дифракционная картина  $\text{Fe}3p$  и проведена 3D-реконструкция верхнего структурного блока (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , модифицированного железом. Предложена модель поверхностного интерфейса  $\text{Fe}/(111)\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , модель подтверждается результатами квантовохимических расчетов.

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. T.Matsushita, F.Matsui, H.Daimon, K.Hayashi. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **178–179**, 195 (2010).
2. F.J.Garcia de Abajo, M.A. Van Hove, C.S.Fadley. *Phys. Rev. B*, **63**, 075404 (2001).
3. Leckey, R.C.G., Riley J.D., Stampfl A. Angle resolved photoemission using a toroidal energy analyser. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1990, V. 52, P. 855-866.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ:*

1. Огородников, И.И. Атомная структура поверхностного слоя 1T-TiSe<sub>2</sub> по данным фото- и Оже-электронной голографии / И.И. Огородников, А.С. Ворох, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95, №7. С. 414-422 (0,56 п.л./0,14 п.л.).
2. Ogorodnikov, I.I. Characterization of 1T-TiSe<sub>2</sub> surface by means of STM and XPD experiments and model calculations / M.V. Kuznetsov, I.I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.S. Rasinkin, A.N. Titov // *Surf. Sci.* 2012. V. 606, №23-24. P. 1760-1770 (0,69 п.л./0,14 п.л.).
3. Разинкин, А.С. Структурные дефекты на поверхности 1T-TiSe<sub>2</sub>: Эксперимент и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции / А.С. Разинкин, И.И. Огородников, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов // Известия РАН. Сер. физическая . 2012. Т. 76, № 9. С. 1166-1169 (0,25 п.л./0,06 п.л.).
4. Кузнецов, М.В. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и фотоэлектронная голография как методы исследования локальной атомной структуры поверхности твердых тел. Обзор / М.В. Кузнецов, И.И. Огородников, А.С. Ворох // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 13-37 (1,56 п.л./0,52 п.л.).

5. Kuznetsov, M.V. Atomic structure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography / M.V. Kuznetsov, L.V. Yashina, J. Sánchez-Barriga, I.I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, A.A. Volykhov, R.J. Koch, V.S. Neudachina, M.E. Tamm, A.P. Sirotina, A.Yu. Varykhalov, G. Springholz, G. Bauer, J.D. Riley, O. Rader // *Phys. Rev. B*. 2015. V. 91, №8. P. 085402 (1,56 п.л./0,03 п.л.).

*Другие публикации:*

6. Огородников, И.И. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракции с помощью программного кода EDAC / И.И. Огородников, М.В. Кузнецов, А.С. Разинкин // Новые образовательные технологии в вузе: сборник материалов восьмой международной научно-методической конференции. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 2011. С. 430-436 (0,38 п.л./0,13 п.л.).

7. Огородников, И.И. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракции поверхности монокристалла  $1T\text{-TiSe}_2$  в приближении многократного рассеяния / И.И. Огородников // Сборник тезисов, материалы Семнадцатой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17, Екатеринбург): материалы конференции, тезисы докладов. Екатеринбург: издательство АСФ России, 2011. С 139-140 (0,13 п.л./0,13 п.л.).

8. Razinkin, A.S. Atomic defects on the surface of two-dimensional layered titanium dichalcogenides: stm-, xpd- experiment and quantum chemical simulation / A.S. Razinkin, A.N. Enyashin, I.I. Ogorodnikov, M.V. Kuznetsov, A.N. Titov // 16th International Symposium on Intercalation Compounds. Praga, Czech Rep. 2011. P075 (0,06 п.л./0,01 п.л.).

9. Огородников, И.И. Моделирование рентгеновской фотоэлектронной дифракции на поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  / И.И. Огородников, М.В. Кузнецов, А.С. Разинкин // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2011. Вып. 28. С. 24-36 (0,75 п.л./0,25 п.л.).

10. Огородников, И.И. Определение структуры поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  методом фотоэлектронной голографии / И.И. Огородников, А.С. Ворох, М.В. Кузнецов, А.Н. Титов // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012» (SSC-2012). 2012. С. 136 (0,06 п.л./0,02 п.л.).

11. Разинкин, А.С. Структурные дефекты на поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$ : Эксперимент и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции / А.С. Разинкин, И.И. Огородников, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов // XIV Международный, междисциплинарный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-14. Труды симпозиума. 2011. Том 2. С. 80-86 (0,44 п.л./0,11 п.л.).

12. Ogorodnikov, I.I. Photoelectron holography of a  $1T\text{-TiSe}_2$  surface / I.I. Ogorodnikov, A.S. Vorokh, M.V. Kuznetsov // 12th international conference Electroic spectroscopy and structure. 2012. SM-3-PO-OGO-01 (0,06 п.л./0,02 п.л.).

13. Vorokh, A.S. Atomic structure of the 1T-TiSe<sub>2</sub> surface layers by means of STM, XPD and photoelectron holography / A.S. Vorokh, I.I. Ogorodnikov, M.V. Kuznetsov // 12th international conference Electroic spectroscopy and structure. 2012. SM-3-PO-VOR-01 (0,06 п.л./0,02 п.л.).
14. Ворох, А.С. Комплекс методов СТМ, РФД и фотоэлектронной голографии для идентификации структуры поверхностных слоев 1T-TiSe<sub>2</sub> / А.С. Ворох, И.И. Огородников, М.В. Кузнецов // XVI Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» ОМА-16. Труды симпозиума. 2013. Том 2. С. 15-18 (0,25 п.л./0,08 п.л.).
15. Огородников, И.И. Фотоэлектронная дифракция и голография как методы изучения локальной атомной структуры поверхности твердых тел / И.И. Огородников, А.С. Ворох, М.В. Кузнецов // XVI Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ОМА-16. Труды симпозиума. 2013. Том 1. С. 222-223 (0,13 п.л./0,04 п.л.).
16. Огородников, И.И. Деформация поверхностных слоев при сколе монокристалла 1T-TiS<sub>2</sub> / А.С. Ворох, И.И. Огородников, А.Н. Еняшин, А.И. Меренцов, А.С. Семенова // 9 семинар СО-РАН - УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова. 2014. С. 100 (0,06 п.л./0,25 п.л.).

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДМЭ	–	Дифракция медленных электронов
РФД	–	Рентгеновская фотоэлектронная дифракция
РФЭС	–	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СТМ	–	Сканирующая туннельная микроскопия
ФГ	–	Фотоэлектронная голография
ARPES	–	Angle resolved photoemission spectroscopy
EDAC	–	Electron diffraction in atomic clusters
MSC-SW	–	Multiple scattering cluster - spherical wave
SPEA-MEM	–	Scattering pattern extraction algorithm with maximum entropy method

---

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2015

Офсетная печать

Тираж 100 экз

Заказ №

---

Отпечатано в ризографии НИЧ УрФУ

620002, Екатеринбург, ул. Мира 19