



# РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ

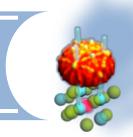
## ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ТИТАНА И ВИСМУТА

**Огородников Илья Игоревич**

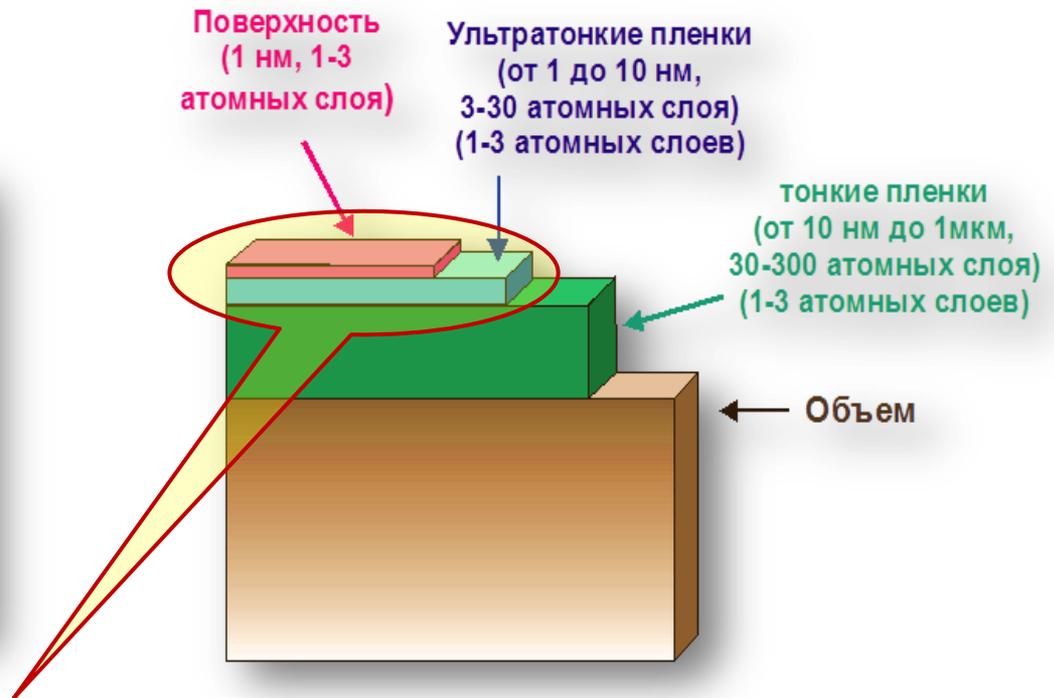
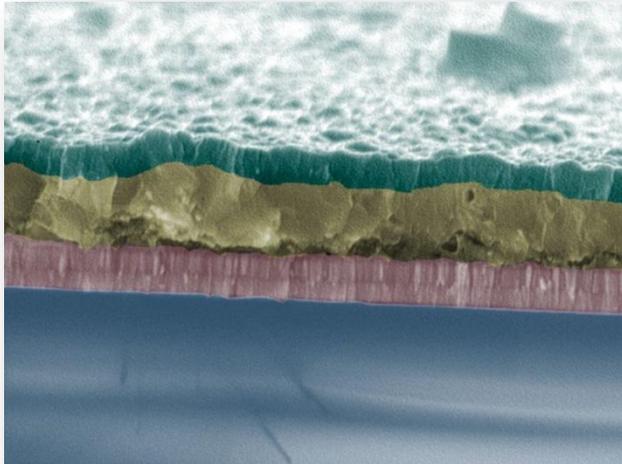
01.04.07 – физика конденсированного состояния

Работа выполнена в лаборатории квантовой химии и спектроскопии Института химии твердого тела УрО РАН

Научный руководитель: д.х.н. Кузнецов М.В.



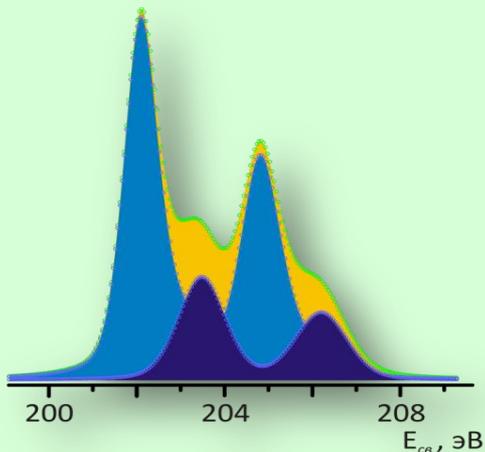
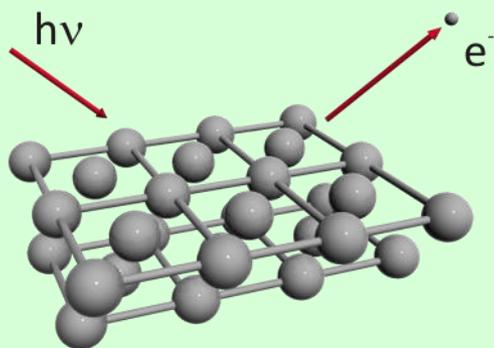
## гетероструктуры на поверхности



- химический состав поверхности;
- атомная структура поверхности и поверхностных слоев;
- химическая связь между атомами на поверхности;
- электронная структура;
- физико-химические свойства.

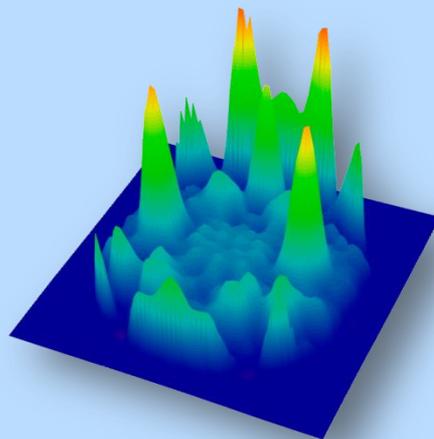
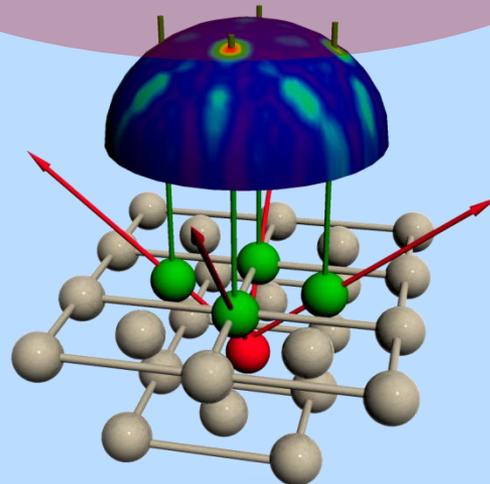


## фотоэлектронная спектроскопия (XPS, AR PES)



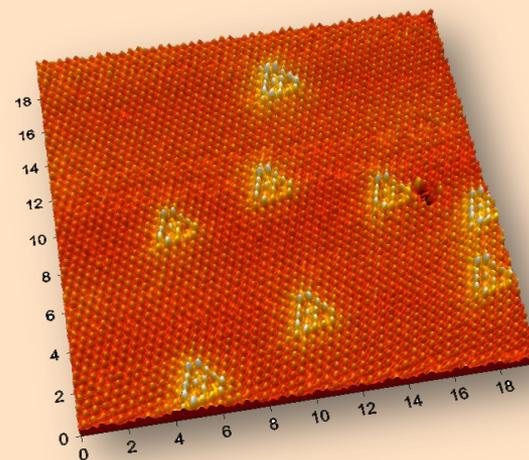
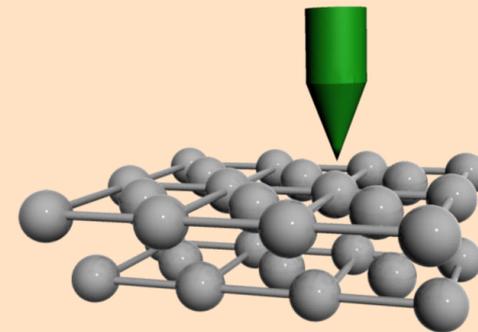
химический состав,  
электронная структура,  
химическая связь

## фотоэлектронная дифракция и голография (XPD, photoelectron holography)

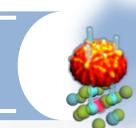


Структура  
поверхностных слоев

## STM - микроскопия

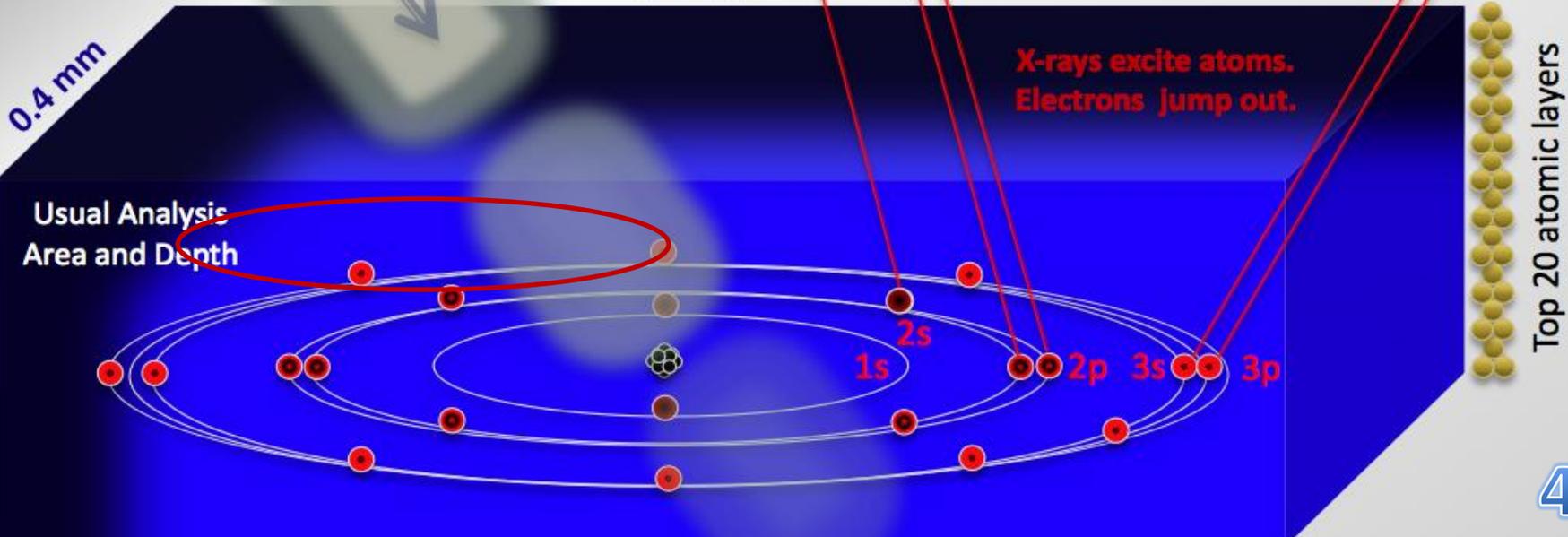
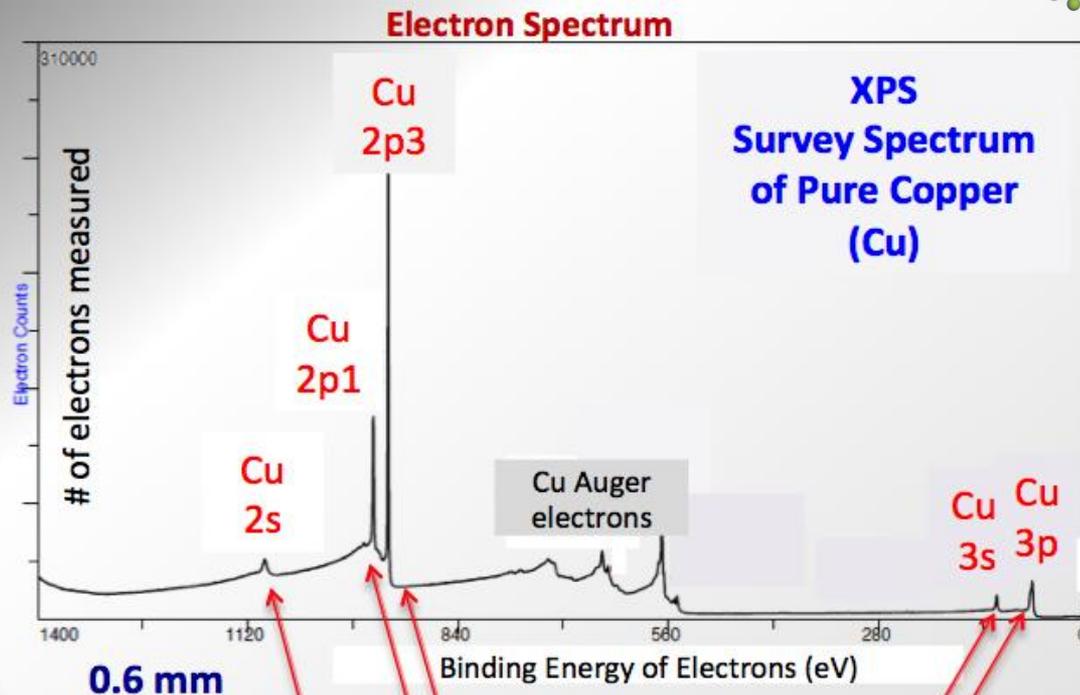


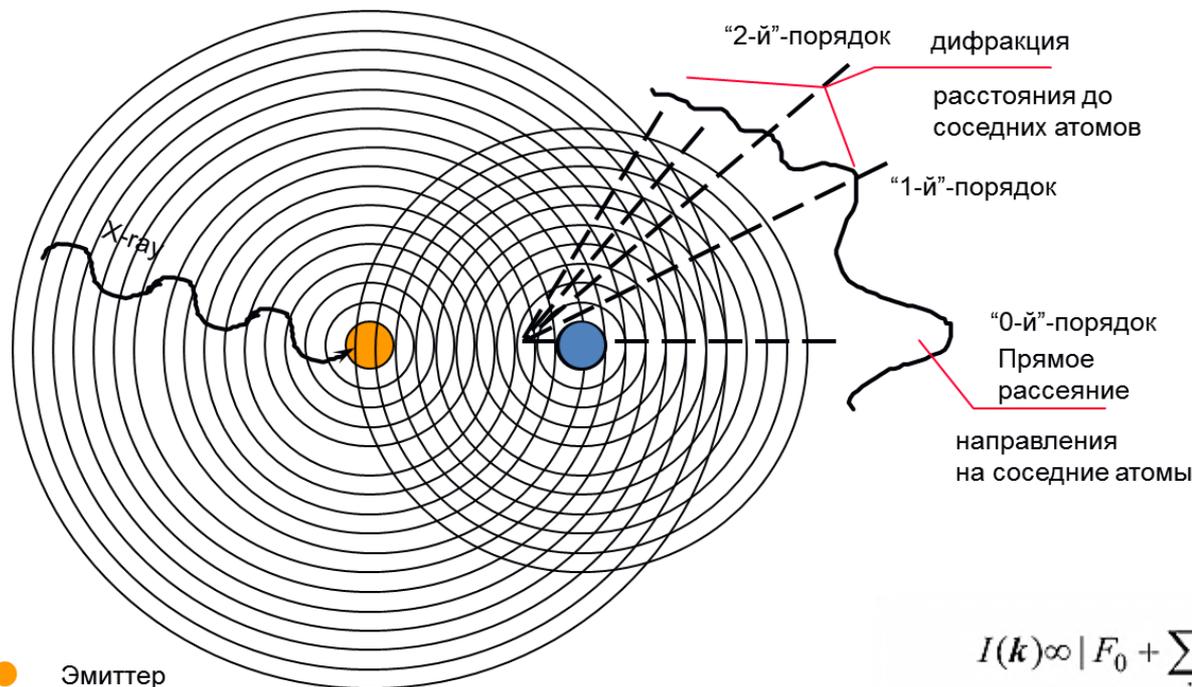
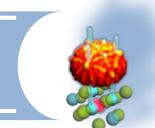
топология, атомная структура  
поверхности



Aluminum  
X-rays  
(Photons)  
Energy=1486 eV

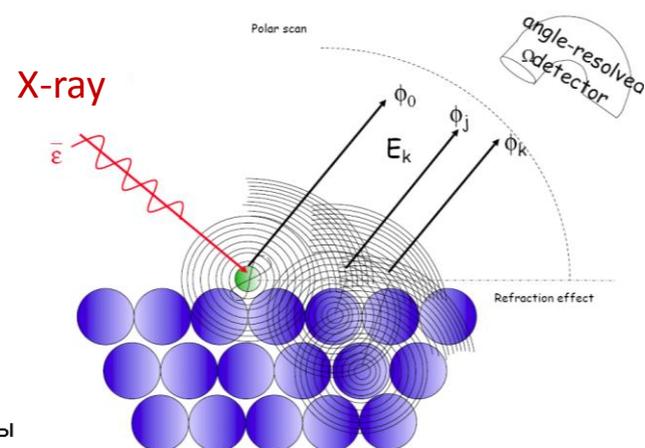
**X-rays IN**  
**Electrons OUT**  
**Inside Vacuum**





- Эмиттер
- Рассеиватель

Вся структурная информация об анализируемом кластере заключена в слагаемых, содержащих фазовые множители типа  $\exp\{ik(r_j - r_k)\}$  или  $\exp(ikr_j)$ , которые определяются взаимным расположением атомов эмиттера и рассеивателей.



$$I(\mathbf{k}) \propto |F_0 + \sum_j F_j \exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j]|^2, \quad \text{где}$$

$$F_0 = (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{k}}) \exp(-L_0 / 2\Lambda_e),$$

$$F_j = (\hat{\epsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_j / r_j) |f_j(\theta_j)| W_j \exp(-L_j / 2\Lambda_e) \exp[i\varphi_j(\theta_j)] \exp[i\mathbf{k}r_j].$$

$$I(\mathbf{k}) \propto |F_0|^2 + \sum_j [F_0^* F_j \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\} + F_0 F_j^* \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\}] +$$

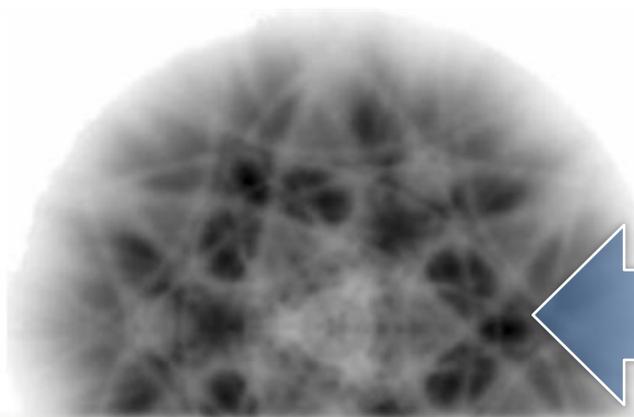
$$\sum_j \sum_k [F_j^* F_k \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)\} + F_j F_k^* \exp\{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_j)\}].$$



## Пример решения прямой задачи для поверхности $\text{Cu}(001)$

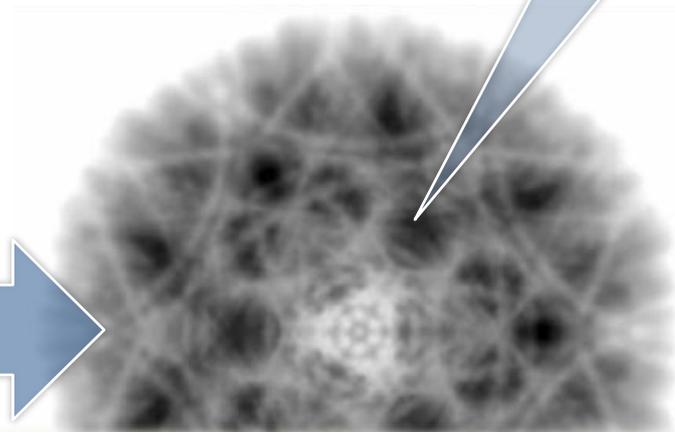
### Эксперимент

Тороидальный анализатор, BESSY II

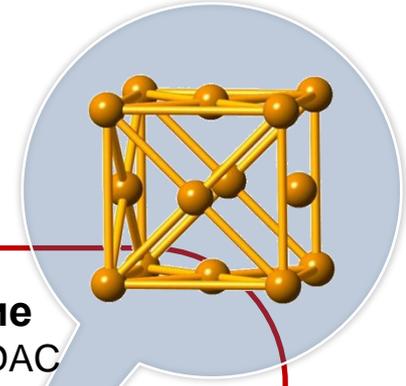


### Моделирование

Метод MSC-SW, EDAC

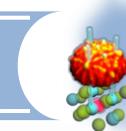


$R$ -фактор



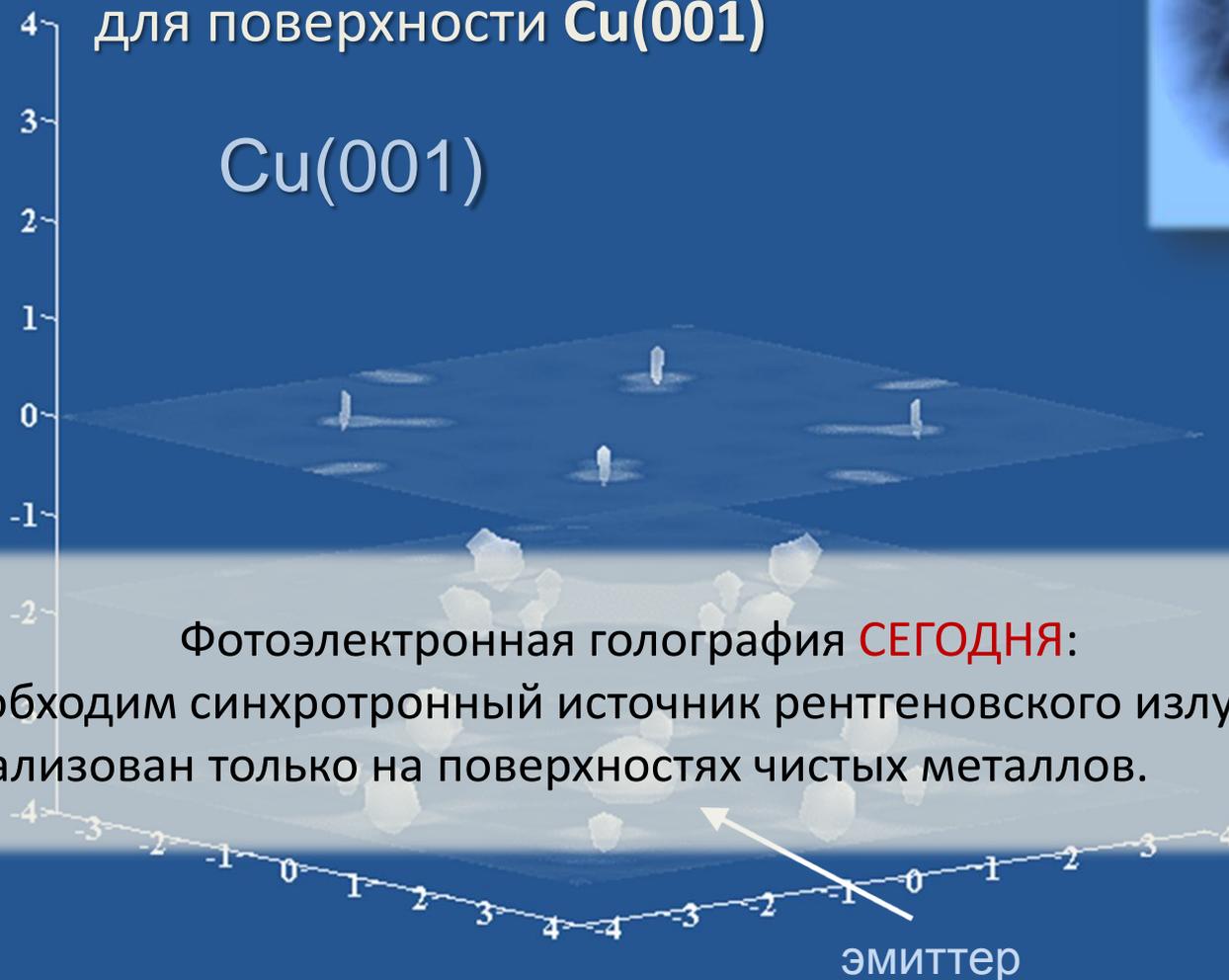
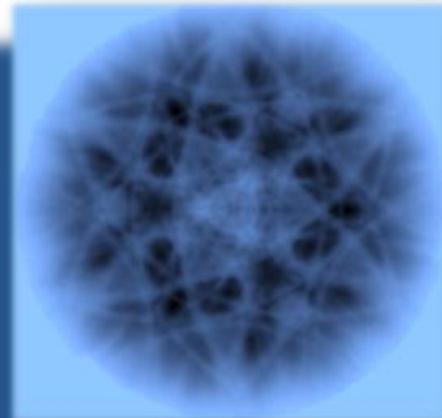
Фотоэлектронная дифракция **СЕГОДНЯ**:

Данный подход имеет слабое место – исследователю нужно самостоятельно придумывать модельный кластер, описывающий поверхность. Для сложных систем это очень сложно сделать, что ограничивает возможности метода.



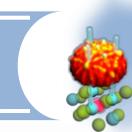
Пример решения **обратной** задачи  
для поверхности **Cu(001)**

Cu(001)



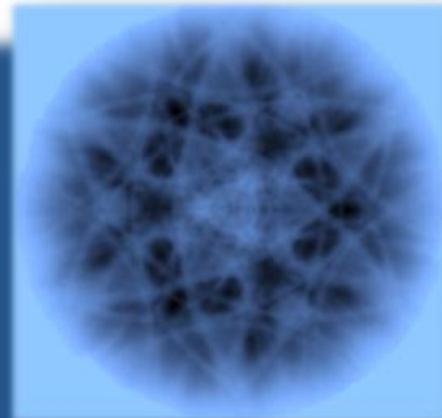
Фотоэлектронная голография **СЕГОДНЯ**:

- Необходим синхротронный источник рентгеновского излучения;
- Реализован только на поверхностях чистых металлов.



Пример решения **обратной** задачи  
для поверхности **Cu(001)**

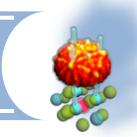
Cu(001)



Таким образом, мы имеем два подхода для структурного анализа на основе данных фотоэлектронной дифракции и оба способа имеют свои ограничения.

**Вопрос** – можно ли объединить эти два подхода, если исходная точка отчета у них одна – экспериментальная дифракционная картина.

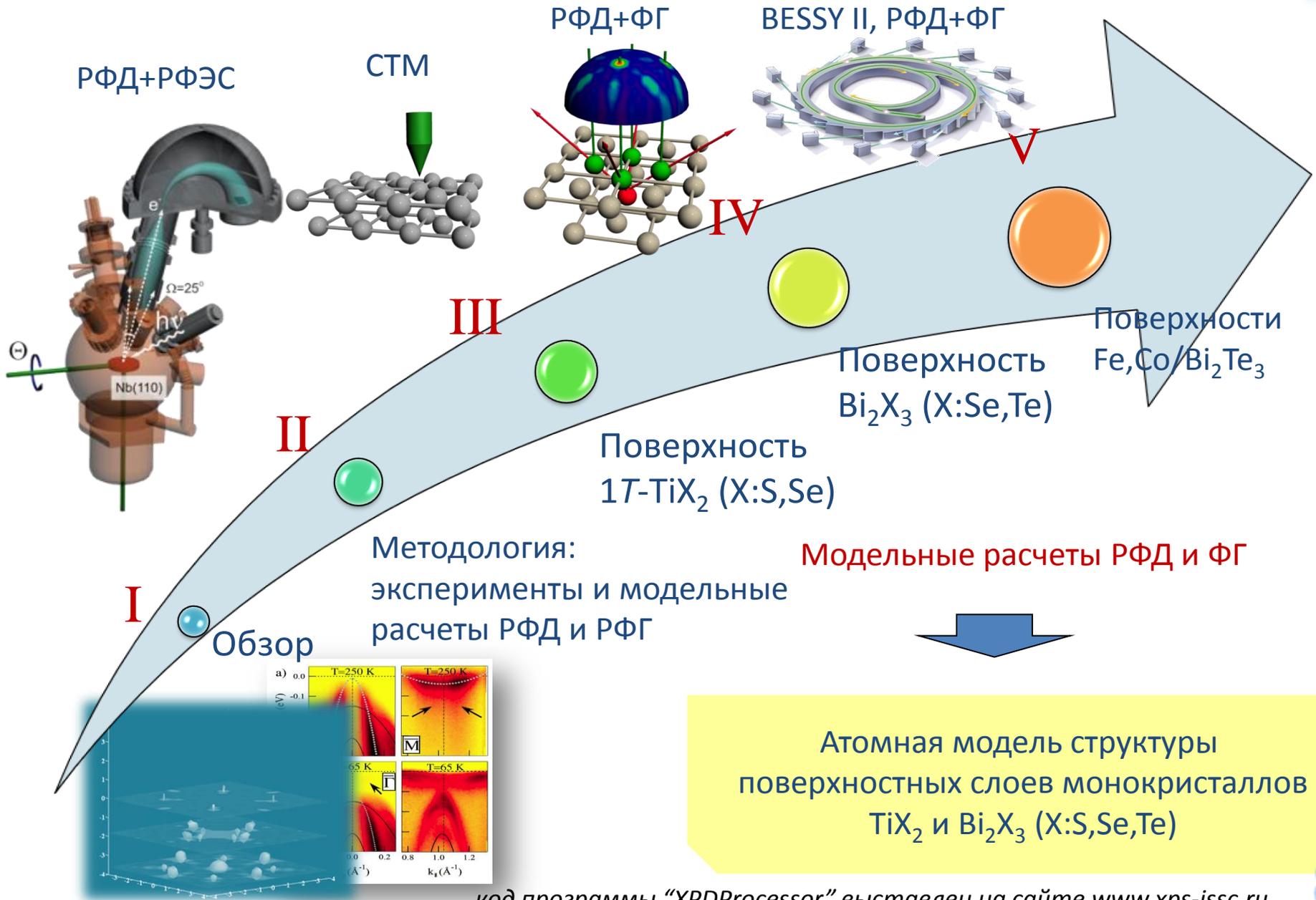


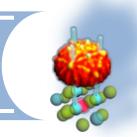


**Цель работы** – развитие методов **РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ** и **ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ГОЛОГРАФИИ** для анализа атомной структуры поверхности и исследование структуры поверхностей (111) слоистых кристаллов халькогенидов  $TiX_2$  (X:Se,S) и  $Bi_2X_3$  (X:Se,Te).

Решались **следующие задачи**:

- Проведение экспериментов и теоретических расчетов фотоэлектронной дифракции и голографии.
- Разработка программного продукта - “XPDProcessor” для обработки экспериментальных и расчетных данных по фотоэлектронной дифракции и голографии и структурного анализа поверхности
- Изучение релаксационных эффектов на поверхности  $1T-TiSe_2$  методами СТМ, фотоэлектронной дифракции и голографии.
- РФД- и РФГ- анализ атомной структуры поверхностей топологических изоляторов (111)  $Bi_2X_3$  (X:Se,Te) и  $Bi_2Se_3$  (In10%), а также структуры данных поверхностей после адсорбции монослоев железа и кобальта.

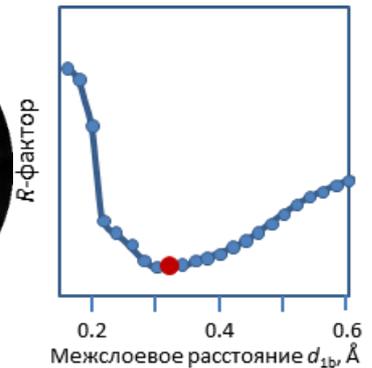
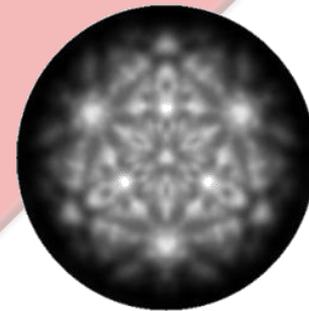
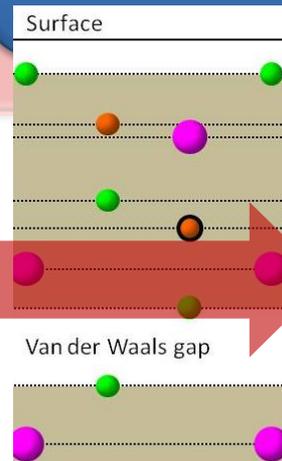
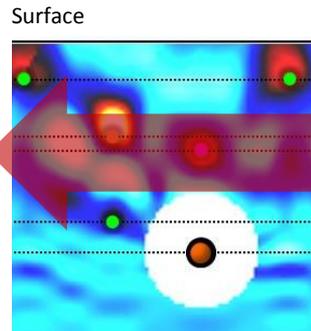
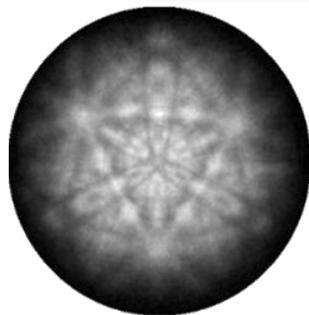
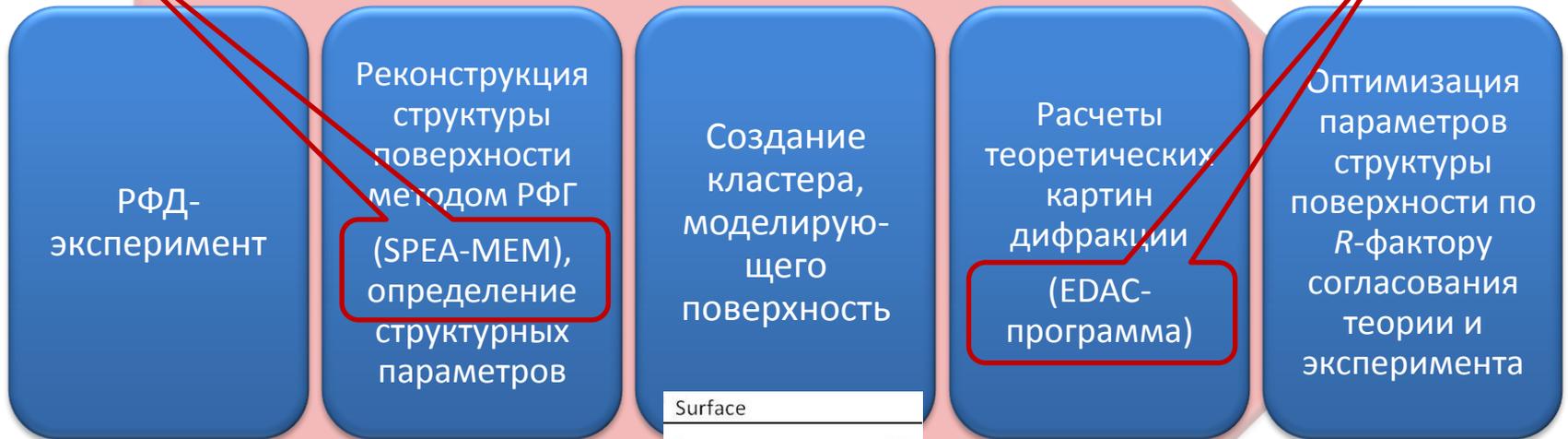


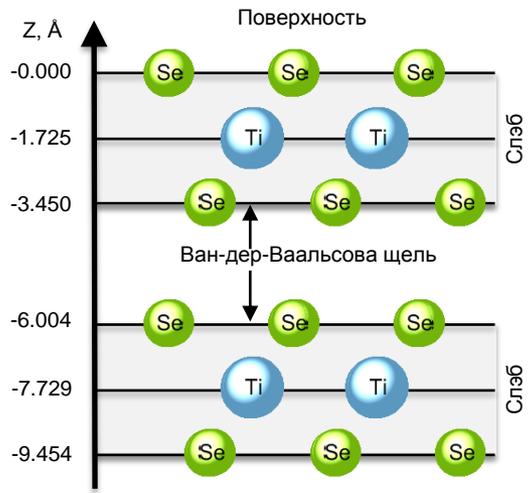
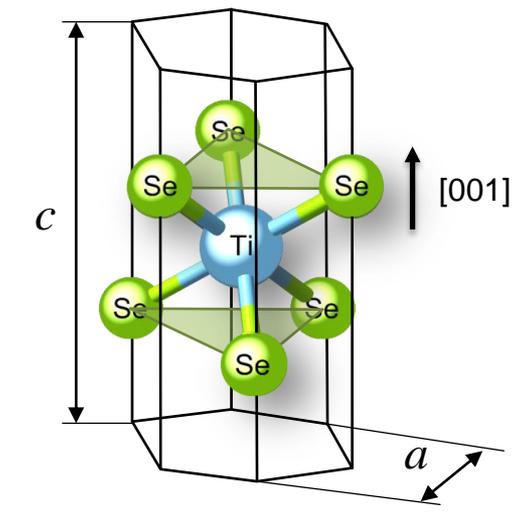


## программа "XPDProcessor"

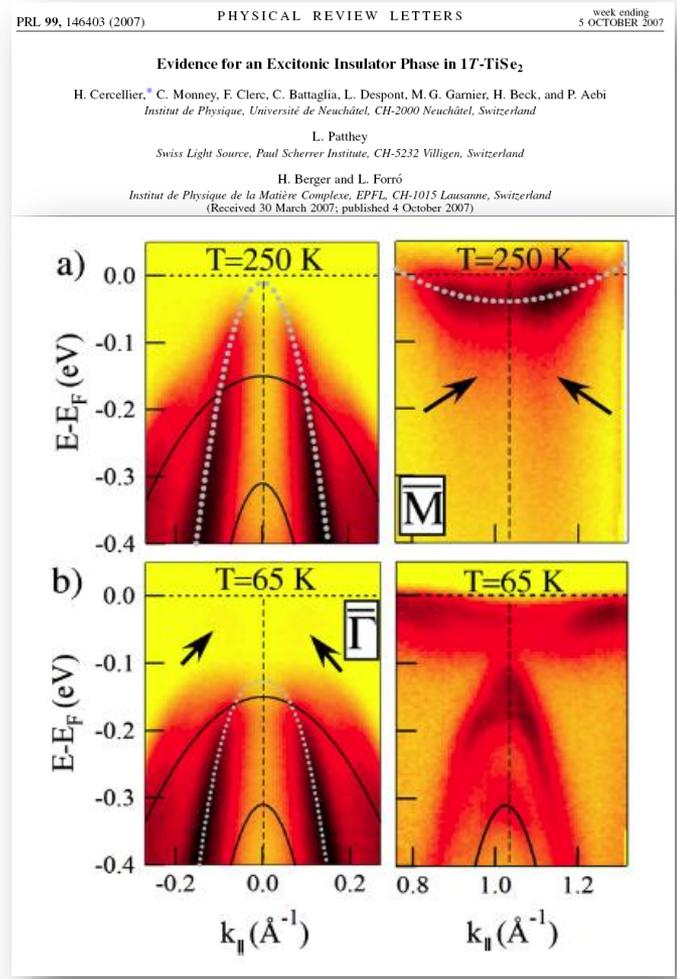
T.Matsushita et al.

F.J.Garcia de Abajo et al.

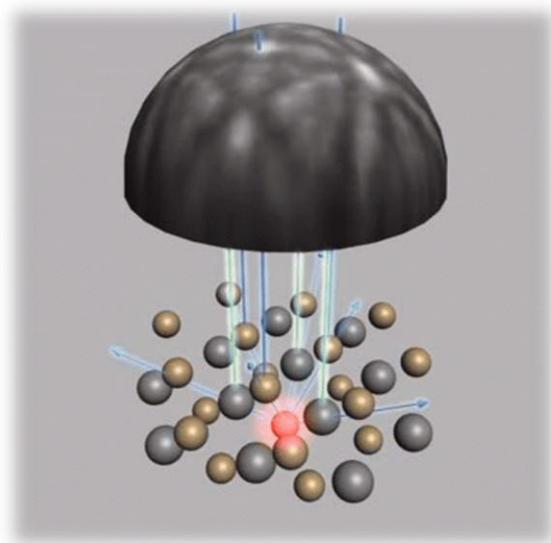
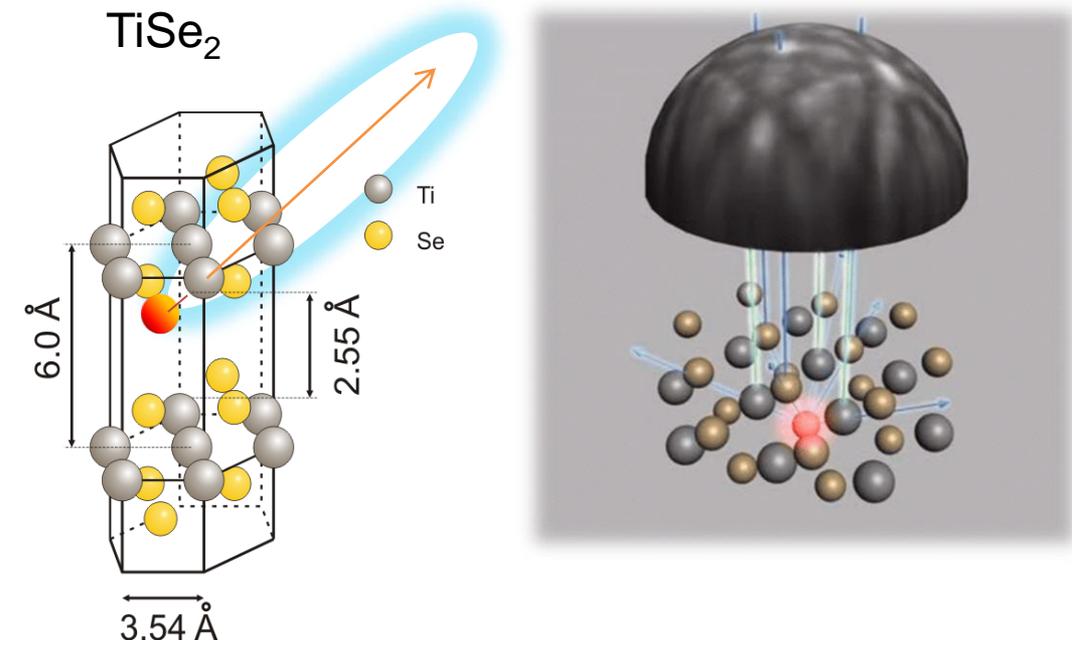




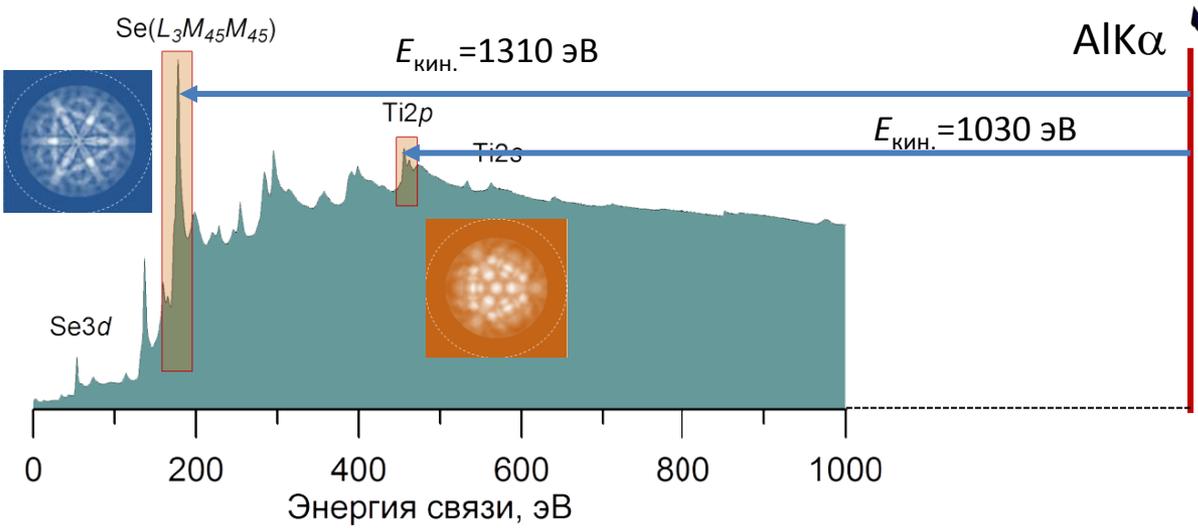
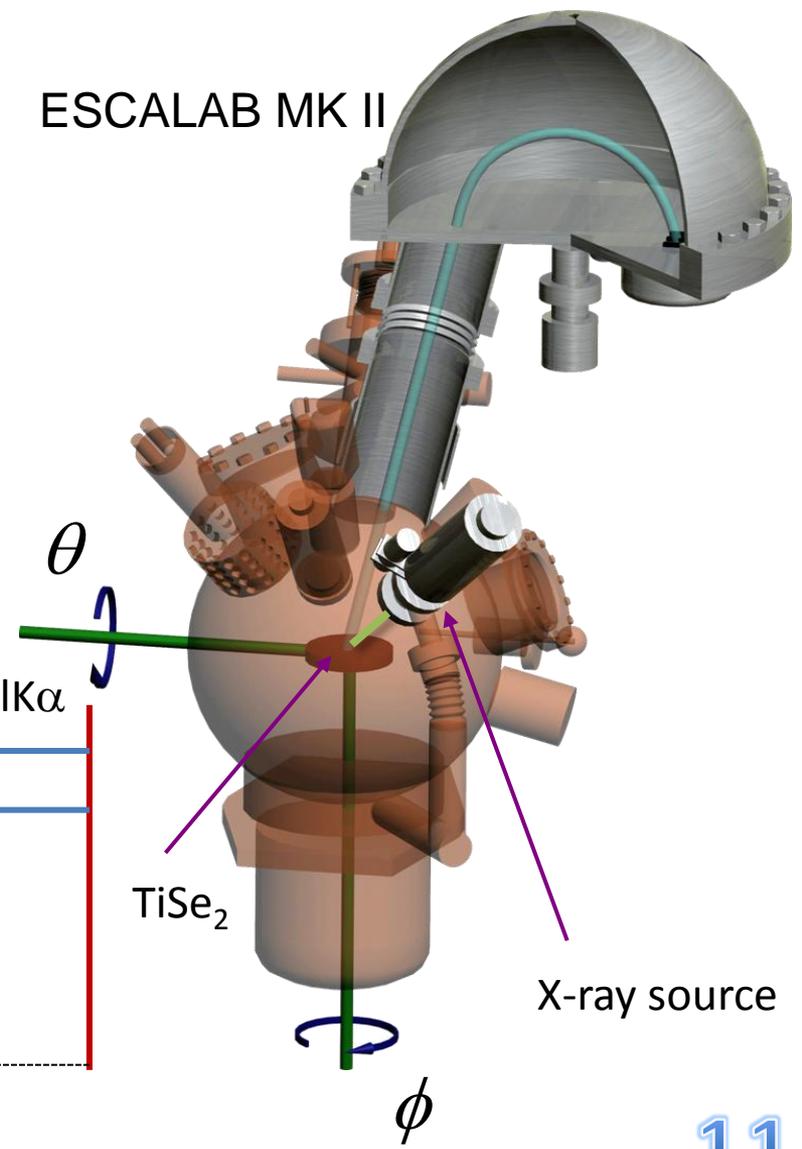
Структура TiSe<sub>2</sub>

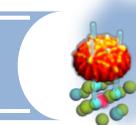


ARPES-исследования  
 полуметалл или полупроводник?



ESCALAB MK II

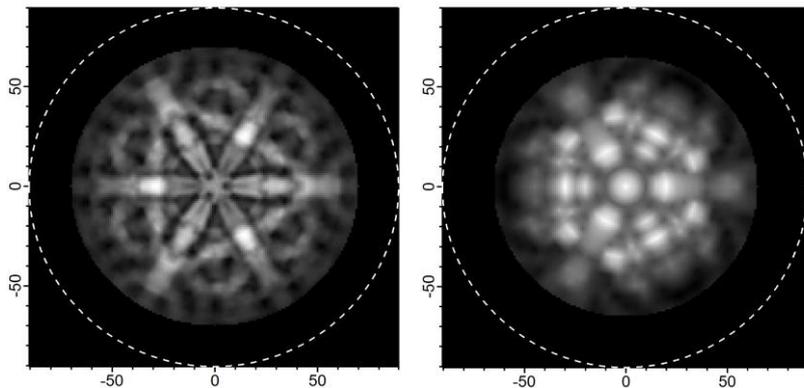




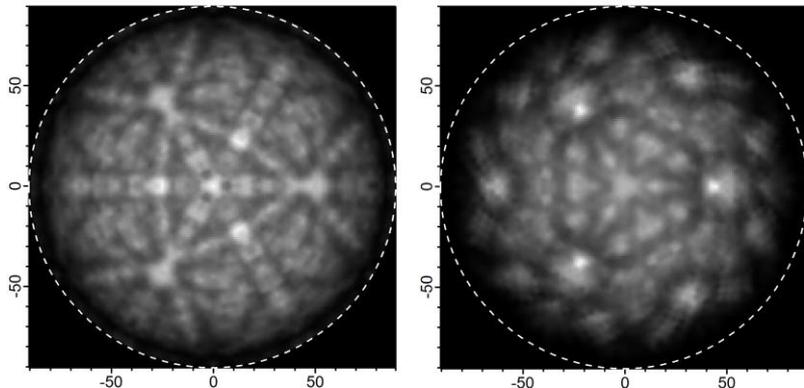
ХРД-эксперимент

Se(LMM)

Ti2p

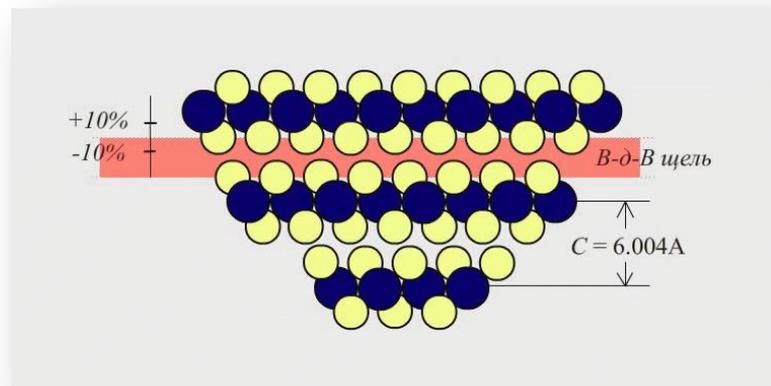


MSC-расчеты

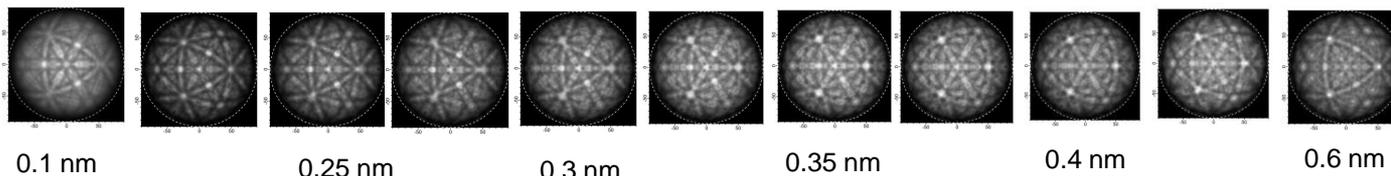


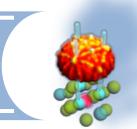
Детальная интерпретация РФД картин требует расчета РФД-картин от кластеров с перебором всех возможных вариантов параметров структуры и позиций атомов.

РФД-расчеты проведены в MSC-SW приближении с помощью EDAC-кода  
(F. J. García de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, Phys. Rev. B 63, 75404 (2001))



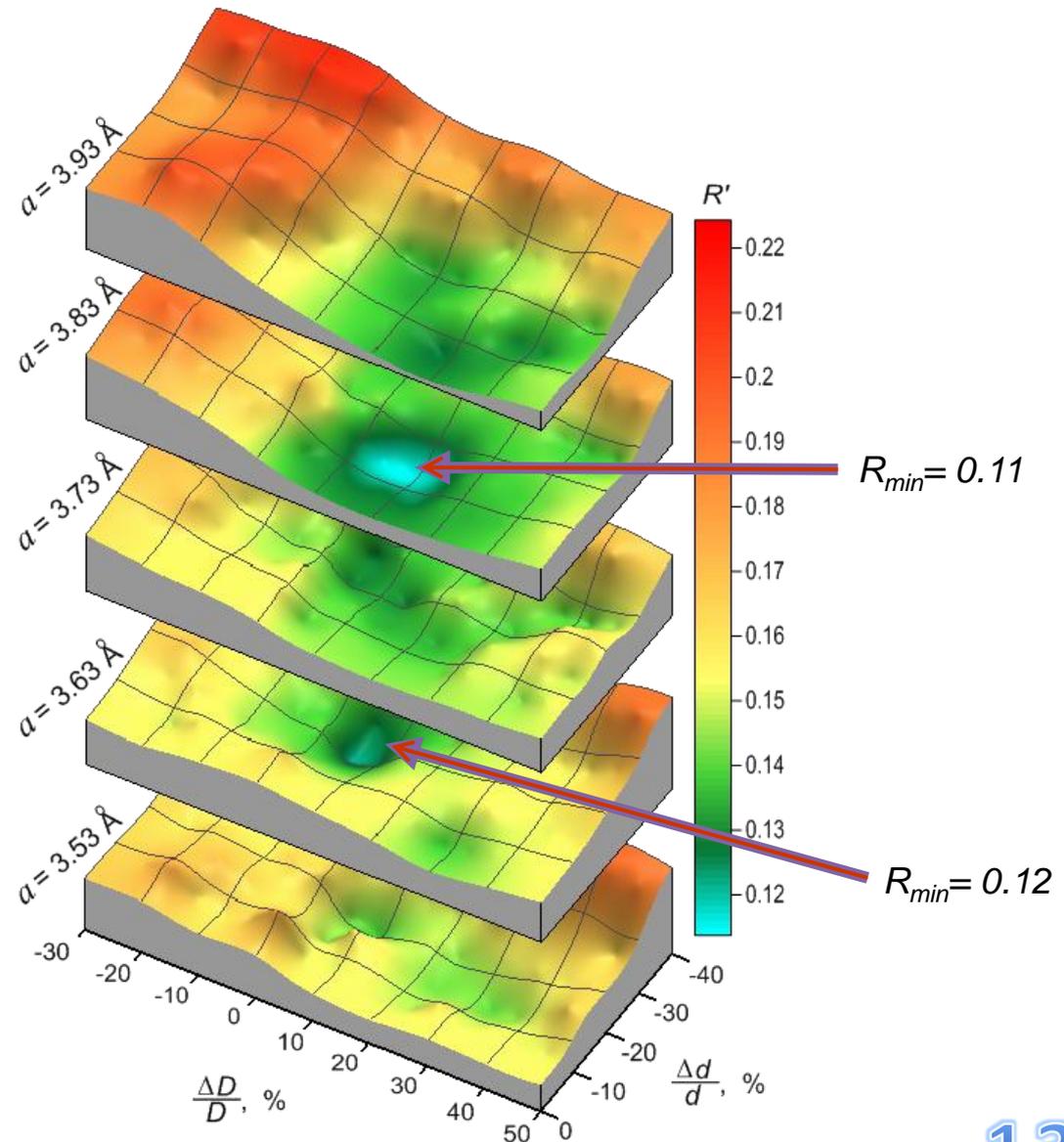
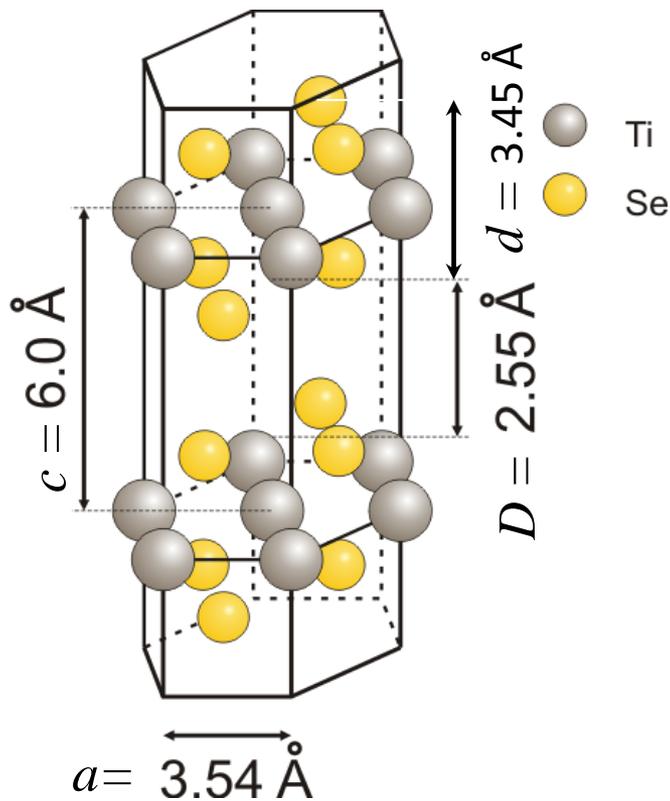
$D: 0,1 \dots 0,6$





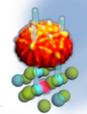
$$R = \sum_n |\chi_n^{\text{exp}} - \chi_n^{\text{th}}| / \sum_n |\chi_n^{\text{exp}}|$$

$$\chi_n = |I_n^{\text{max}} - I_n^{\text{min}}| / I_n^{\text{max}}$$

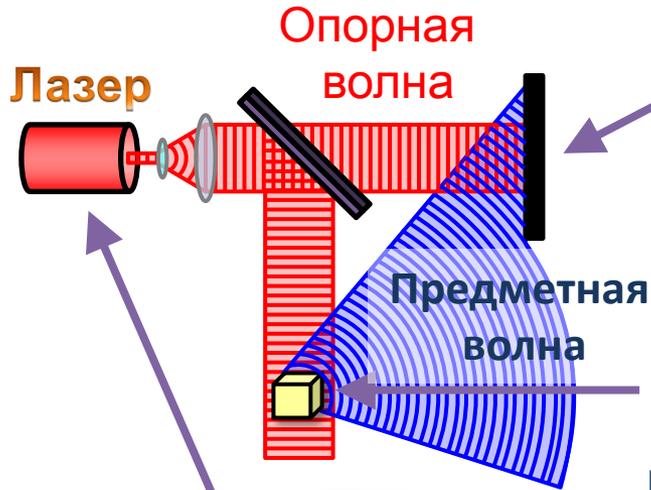


# ОПТИЧЕСКАЯ ГОЛОГРАФИЯ

# ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ГОЛОГРАФИЯ



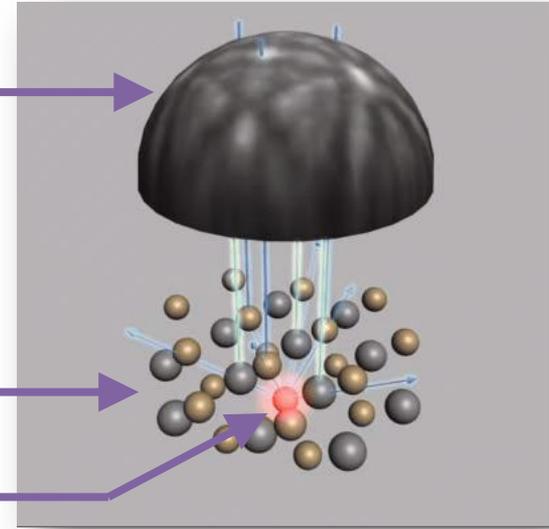
Запись



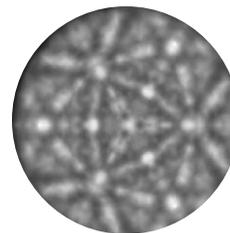
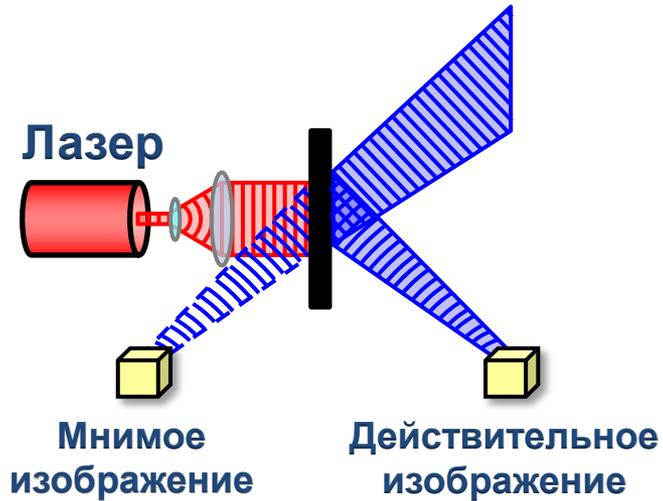
Голограмма

Объекты

Источник излучения



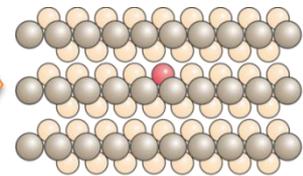
Восстановление



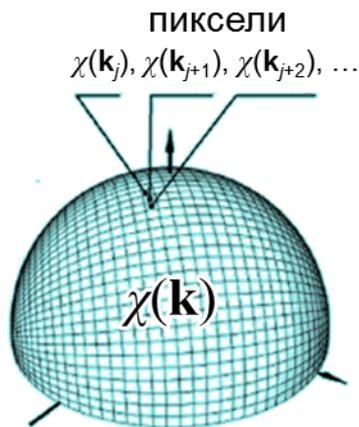
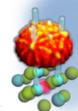
Голограмма



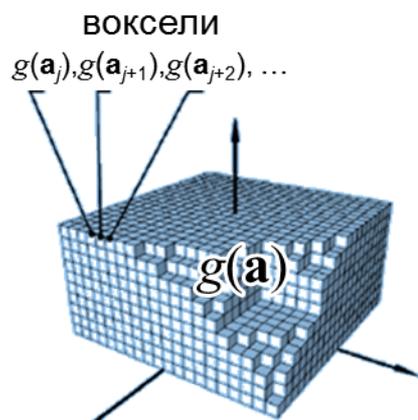
Численный метод



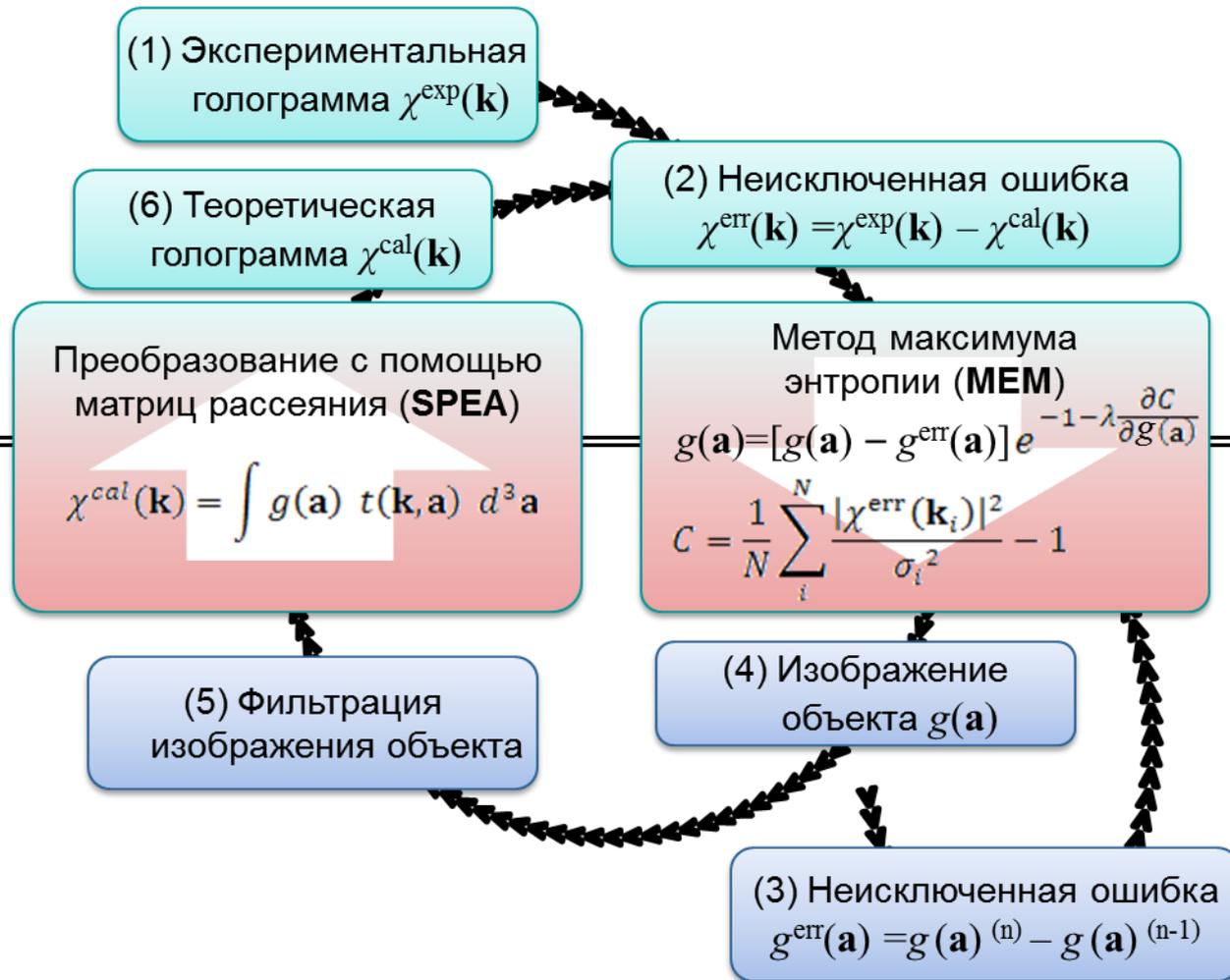
Реконструкция

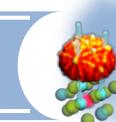


Обратное пространство

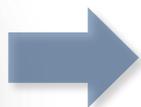
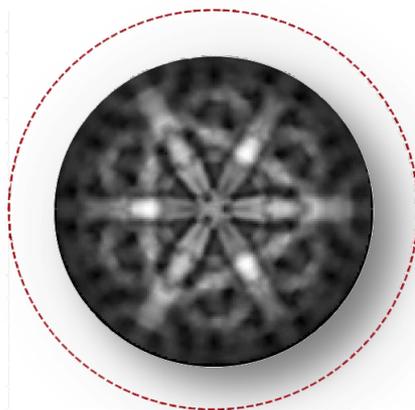


Реальное пространство

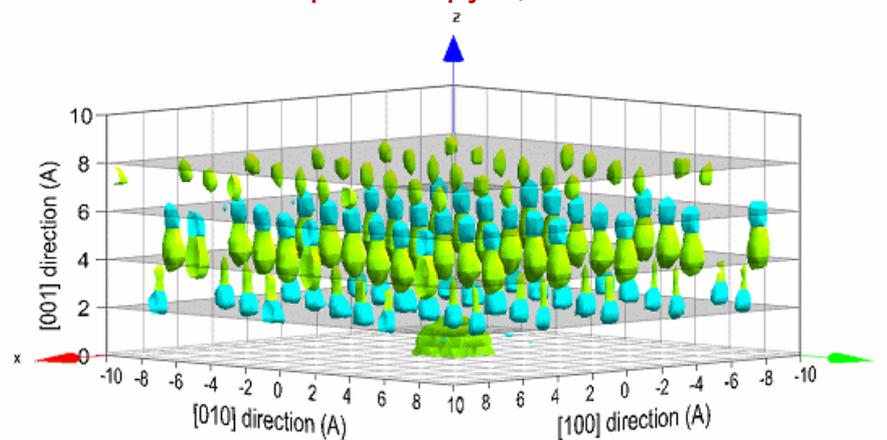




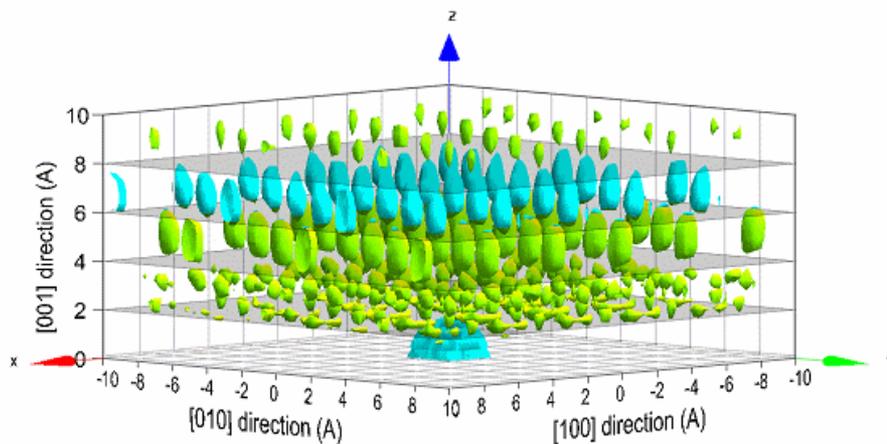
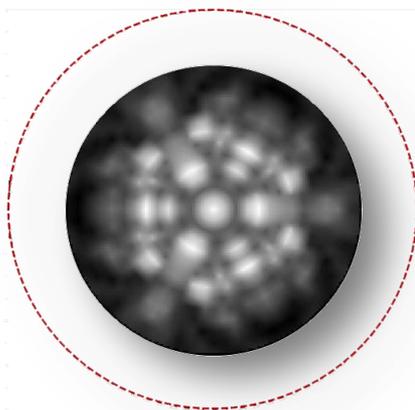
Se (эксперимент)

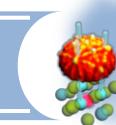


3D-реконструкция

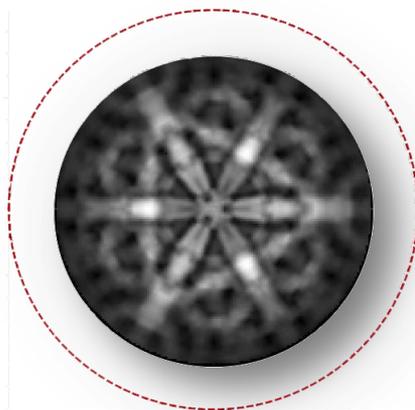


Ti (эксперимент)



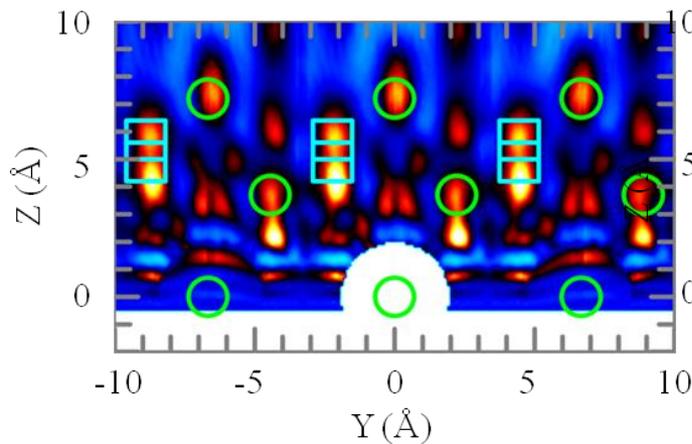


Se (эксперимент)

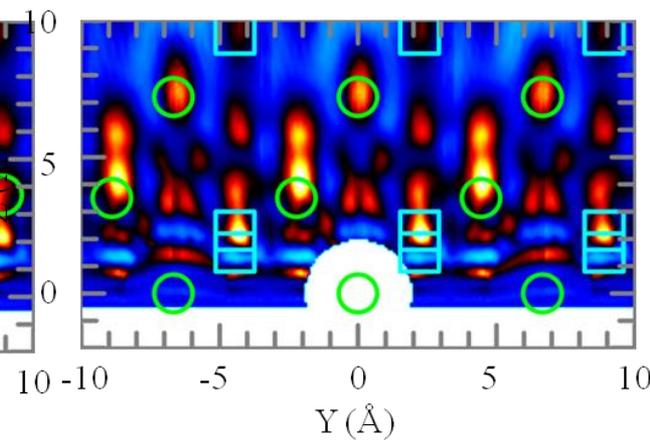


3D-реконструкция

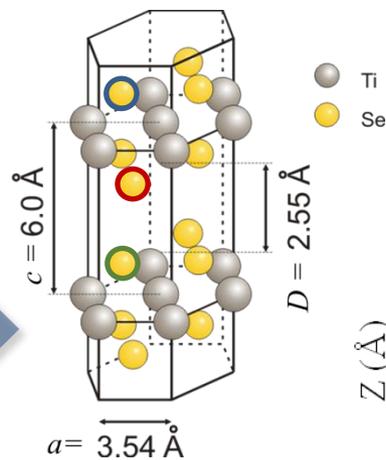
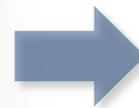
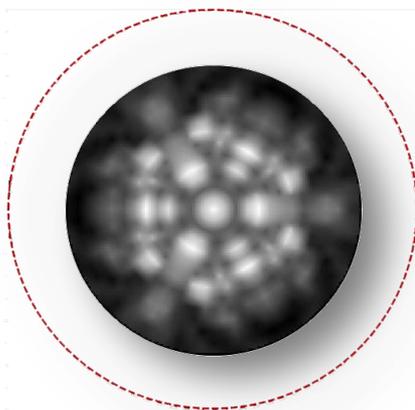
$E_k=1310\text{eV}$ , emitter  $\text{Se}^A$



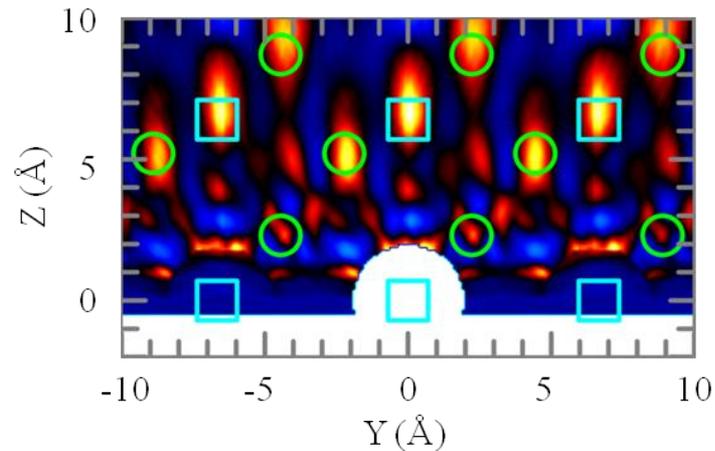
$E_k=1310\text{eV}$ , emitter  $\text{Se}^B$

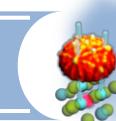


Ti (эксперимент)



$E_k=1030\text{eV}$ , emitter Ti



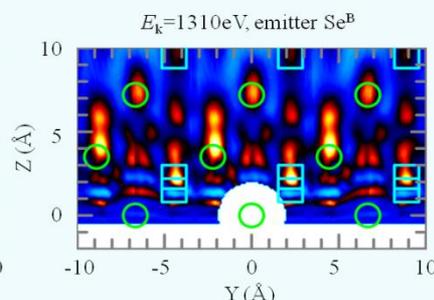
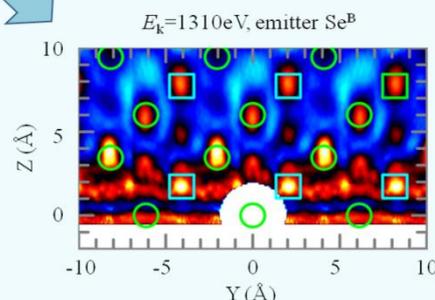
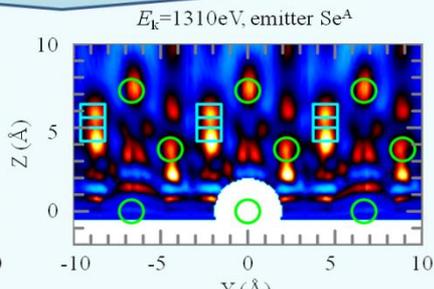
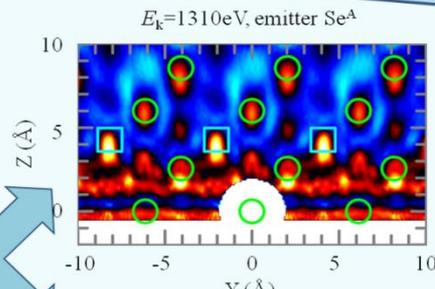
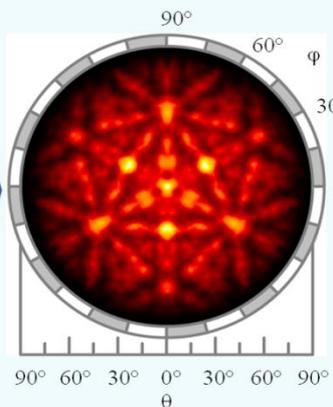


Расчетные РФД-картины от модельного кластера TiSe<sub>2</sub> (EDAC-код)

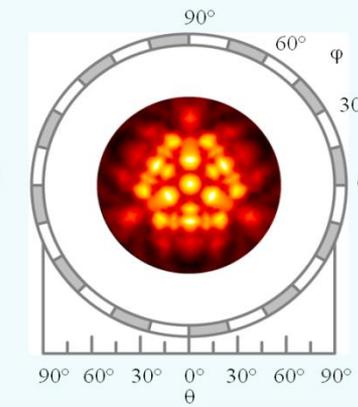
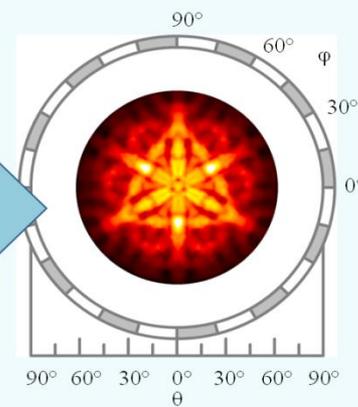
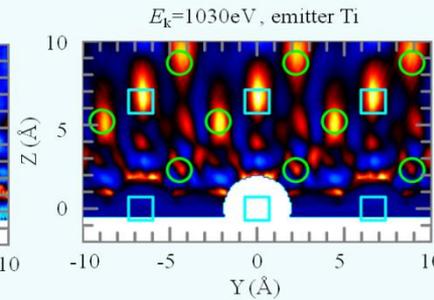
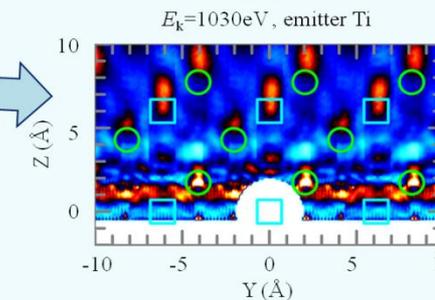
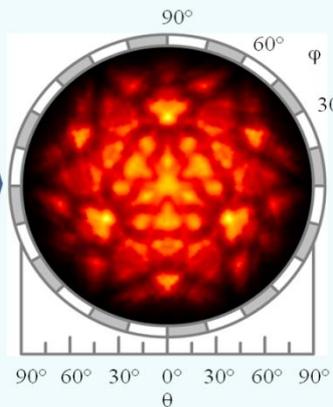
Восстановление РФД-картин как голограмм (SPEA-MEM).  
Сечения в плоскости (110) 3D-изображения ближайшего окружения эмиттеров

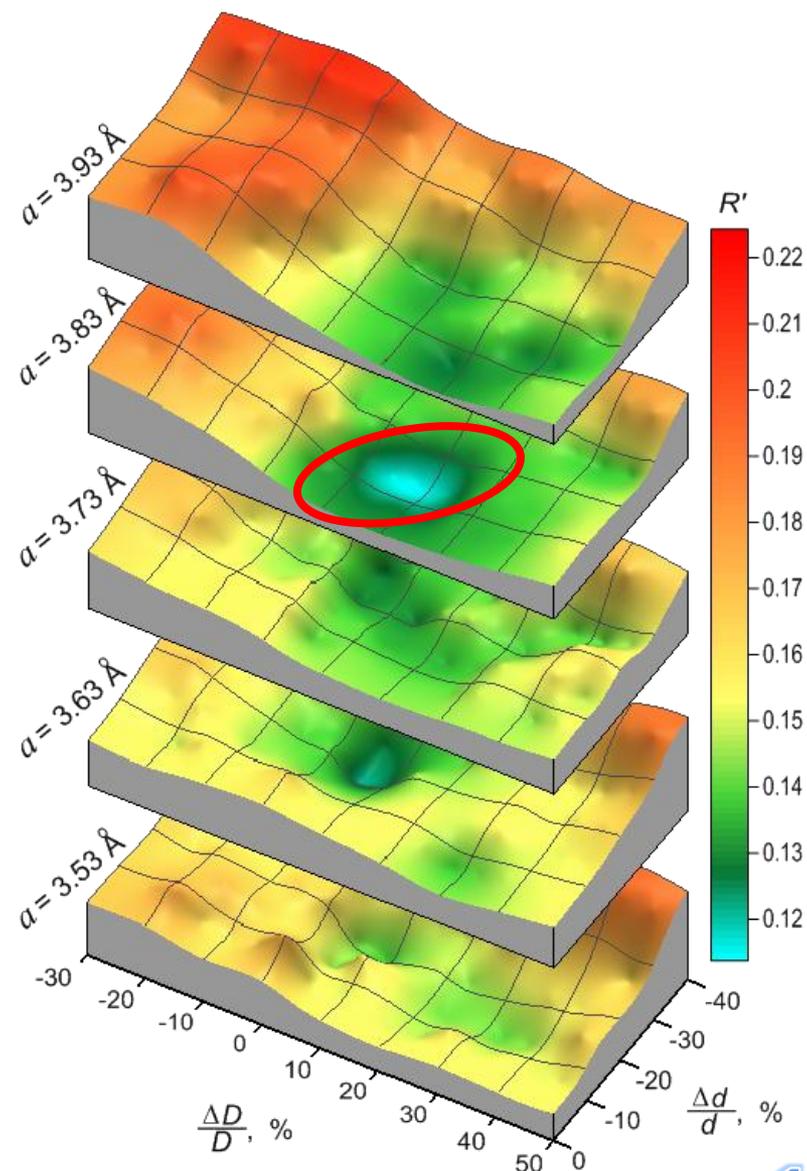
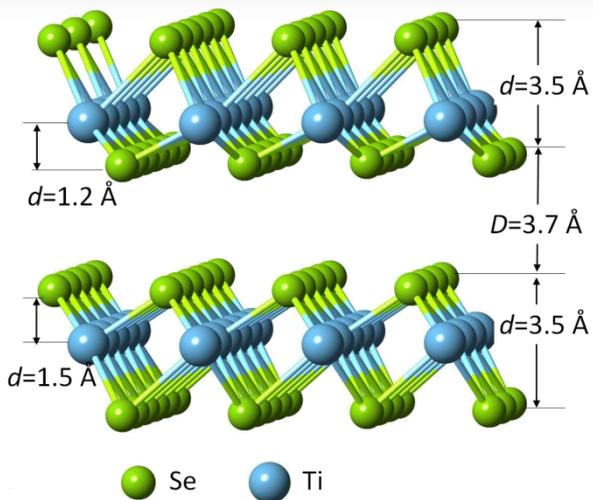
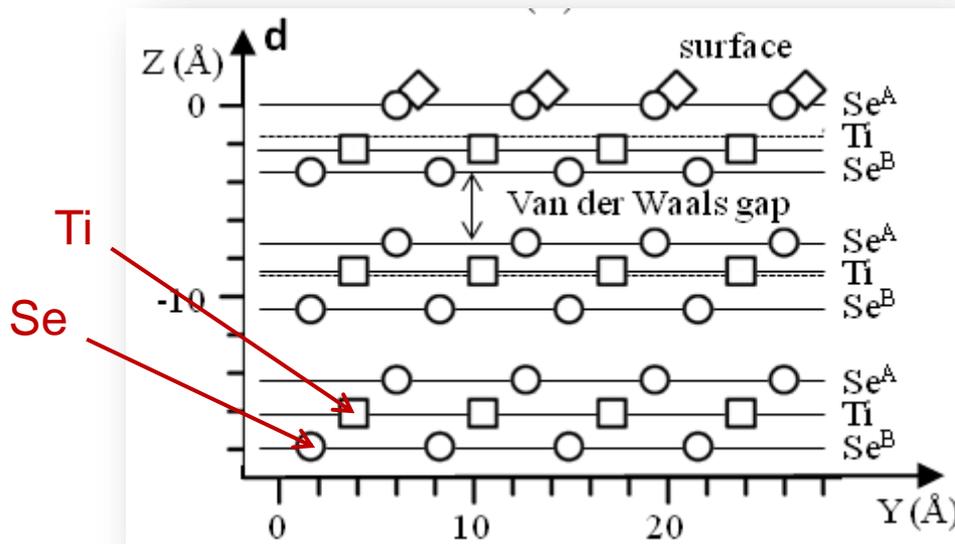
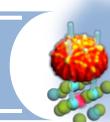
Экспериментальные РФД-картины от монокристалла TiSe<sub>2</sub>

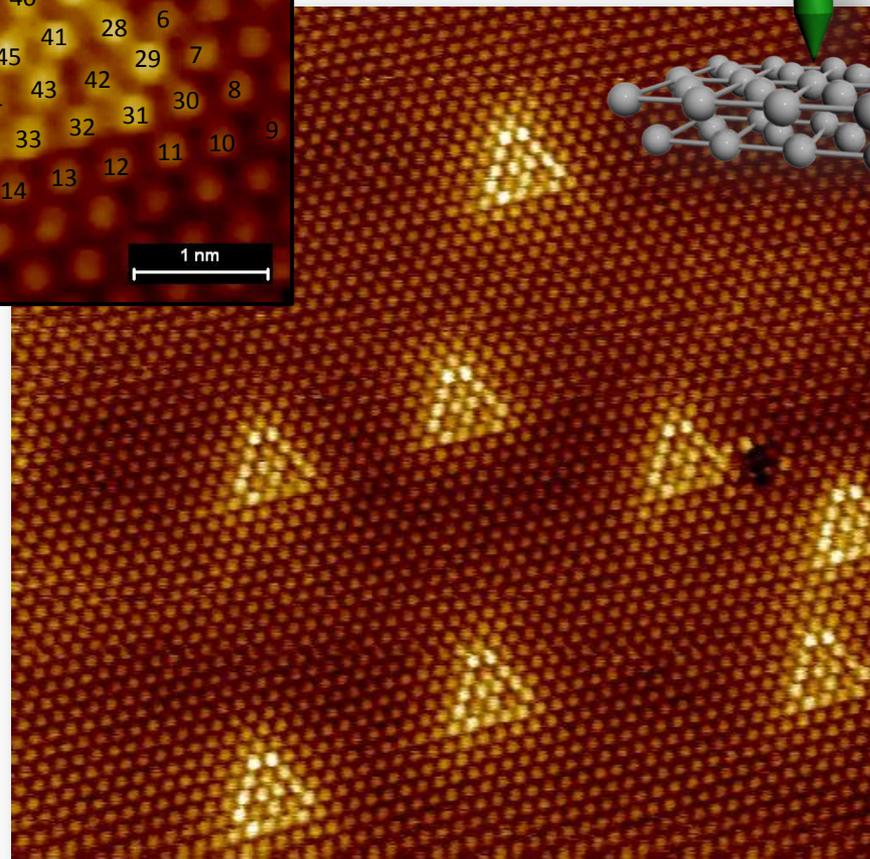
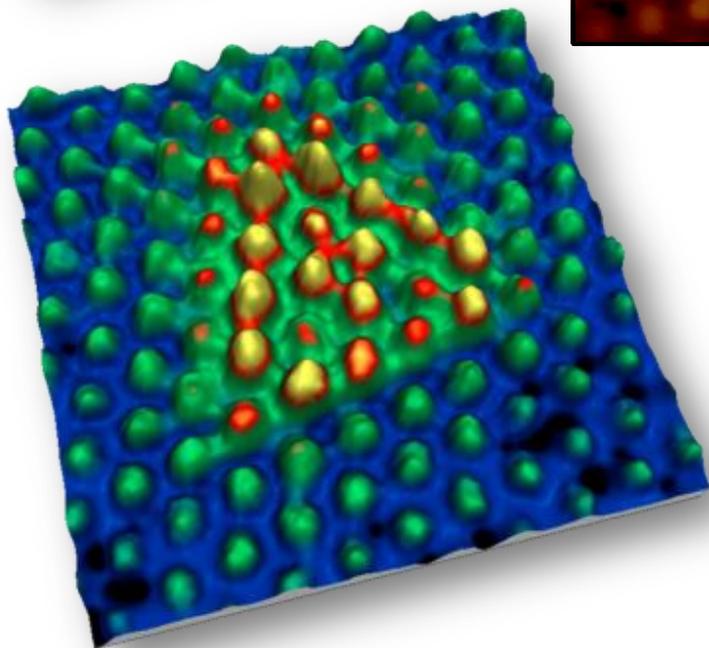
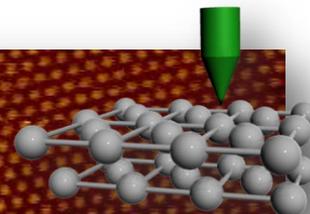
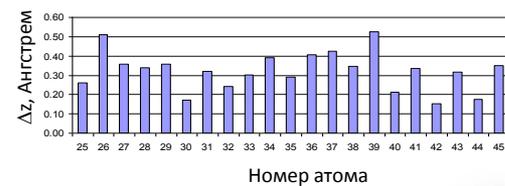
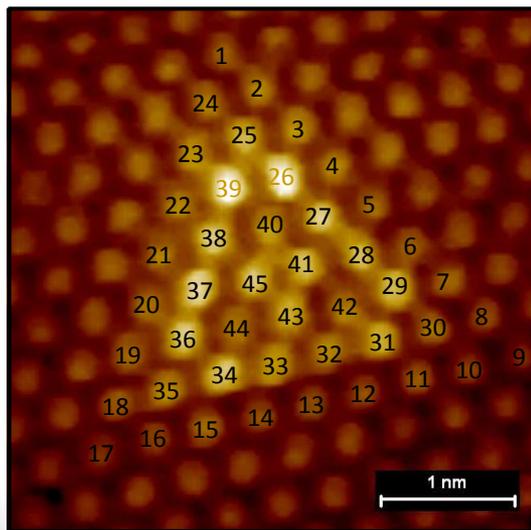
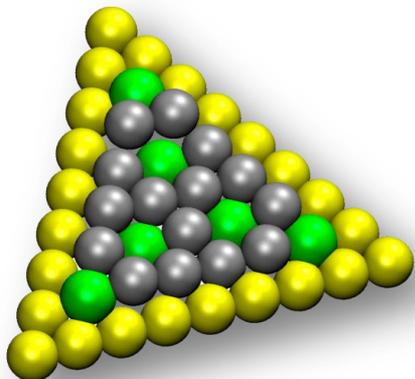
Se ○



Ti □

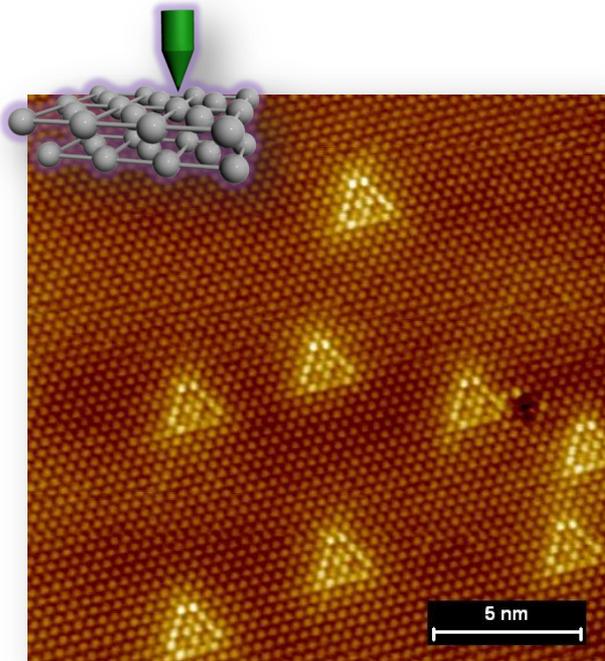






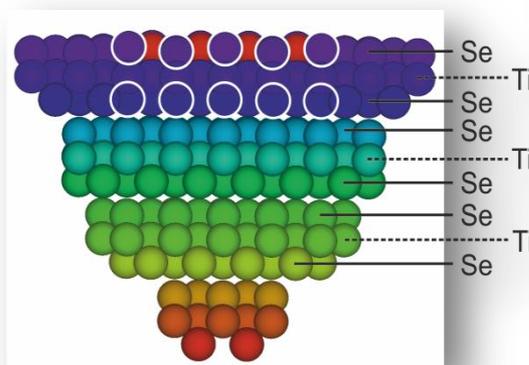
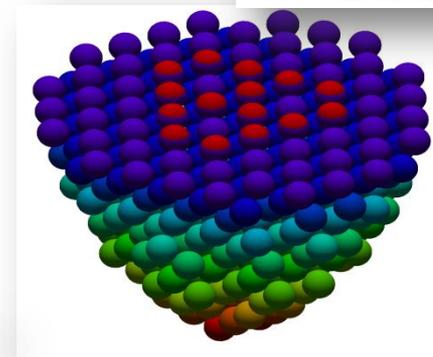
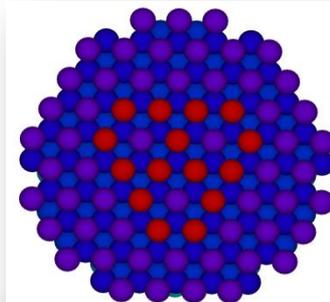
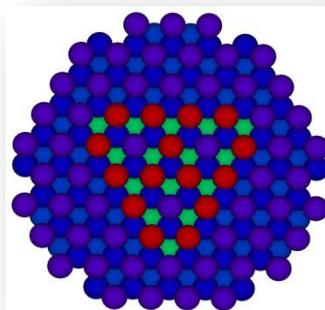


Окружение атома Ti изменено с  
октаэдрического на  
призматическое:  
 $1T\text{-TiSe}_2 \rightarrow 2H\text{-TiSe}_2$

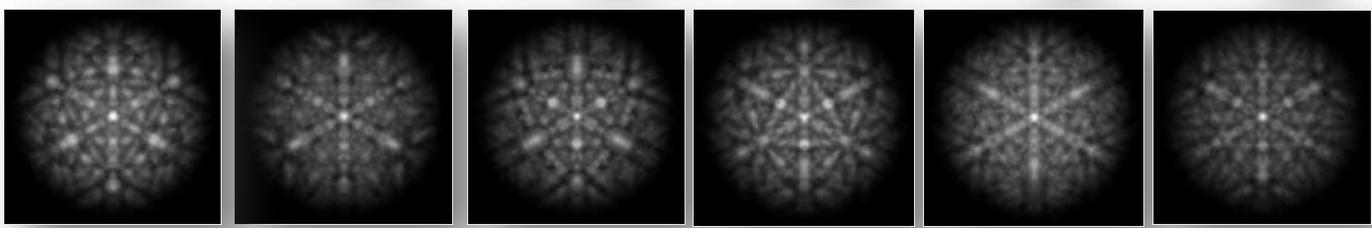
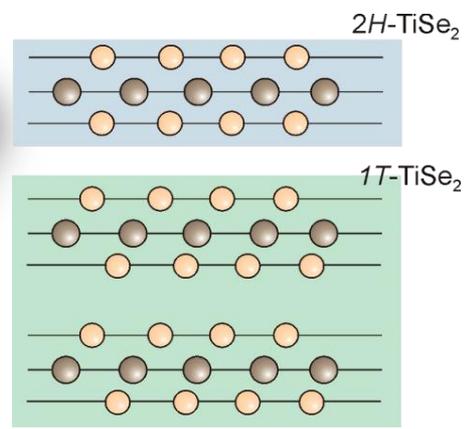
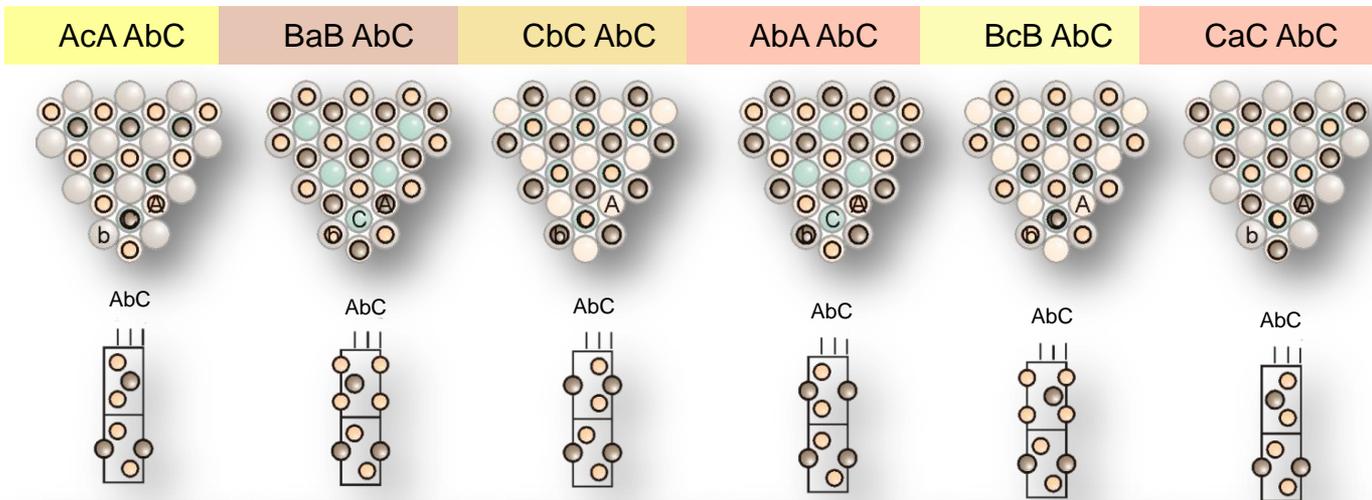


Поверхность 1T-TiSe<sub>2</sub>  
СТМ-изображение

Атомы в «треугольной» структуре  
приподняты на 0.4 ангстрем



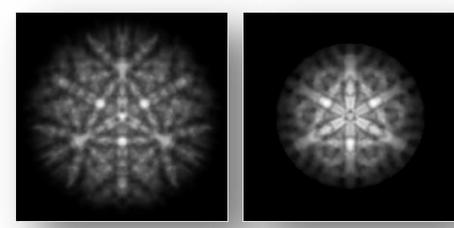
Параболический кластер для  
EDAC-моделирования РФД



0.0600	0.0574	0.0548	0.0585	0.0611	0.0576
--------	--------	--------	--------	--------	--------

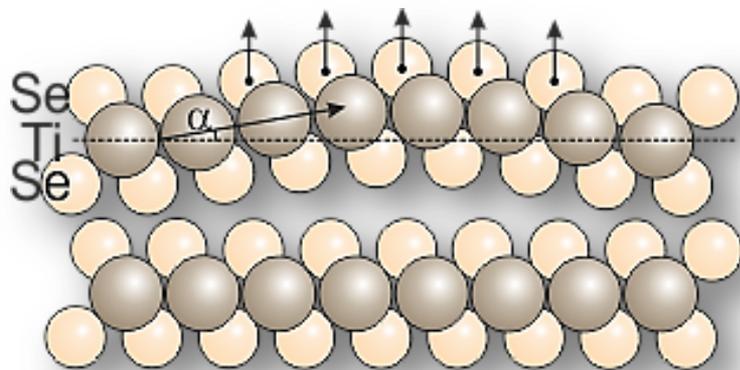
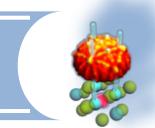
*R-фактор*

для  $1T-TiSe_2$   $R_{min} = 0.043$

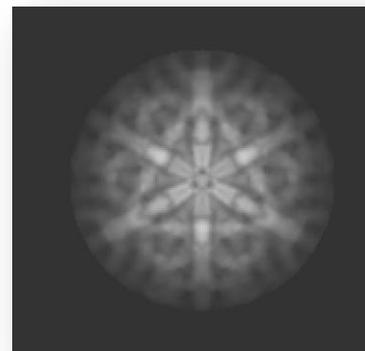


*Теор.*

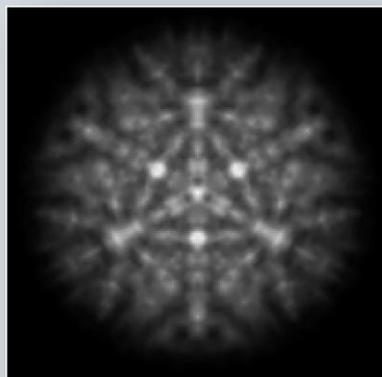
*Эксп.*



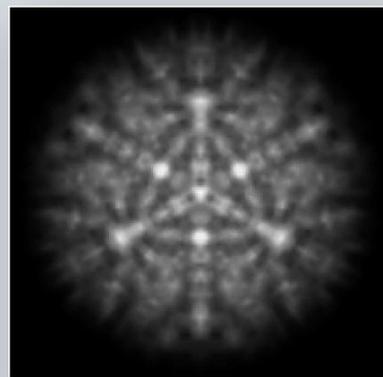
1T-TiSe<sub>2</sub>



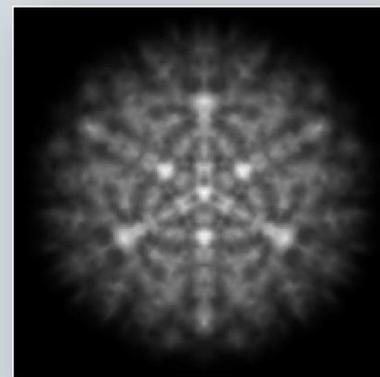
Эксперимент



1.72°



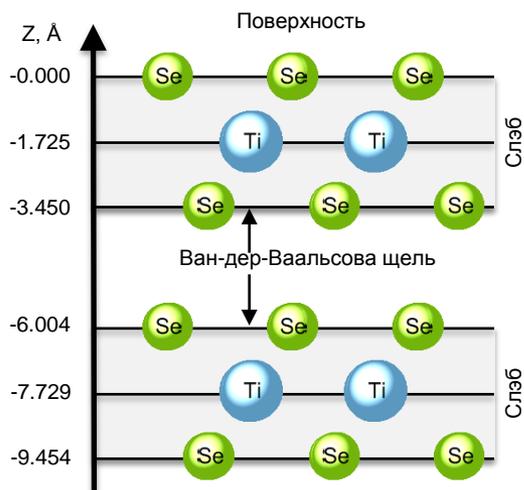
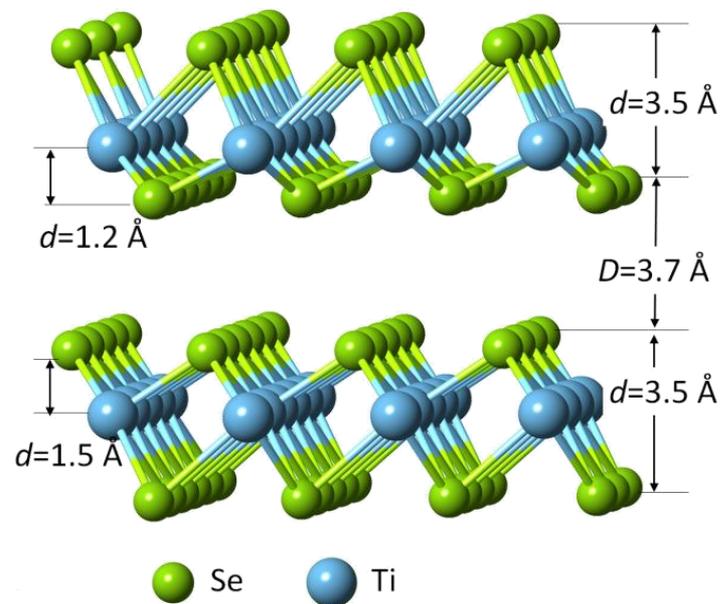
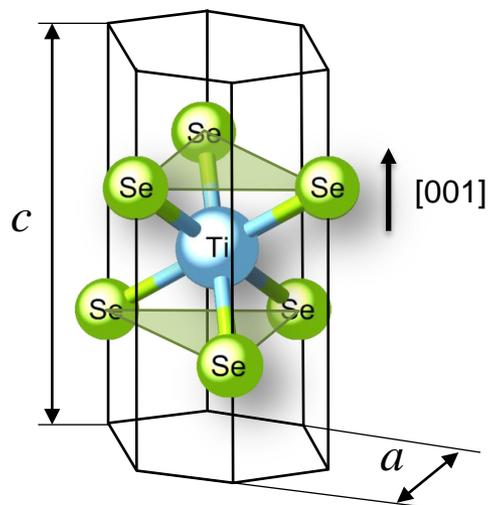
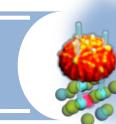
3.44°



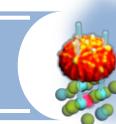
5.16°

Модель

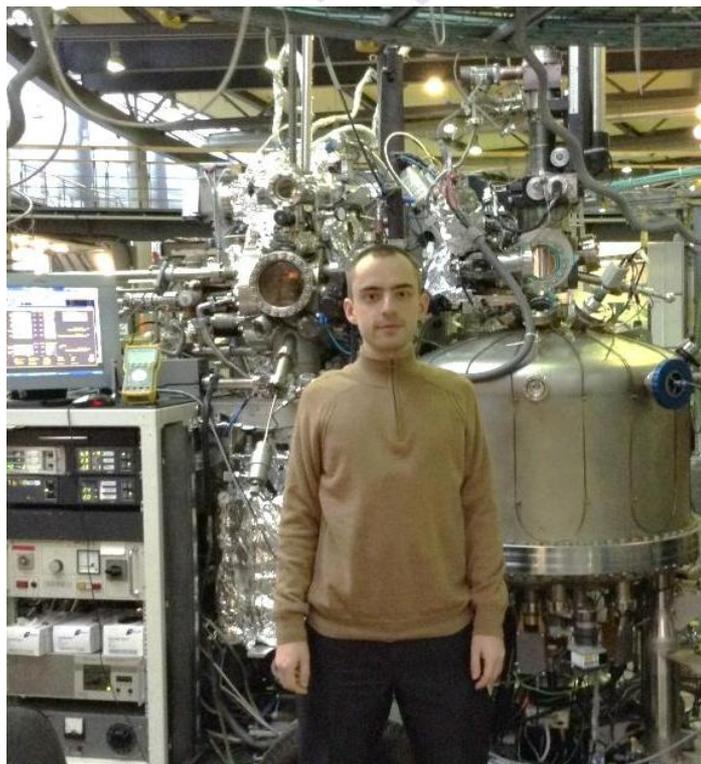
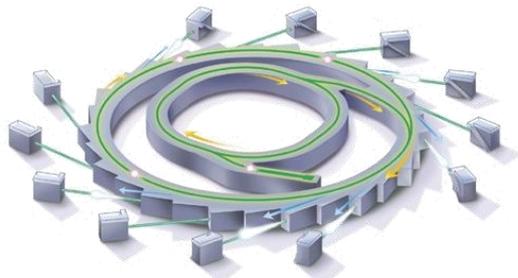
РФД-моделирование изгиба поверхности 1T-TiSe<sub>2</sub>



**Впервые реализована комбинация методов фотоэлектронной голографии и дифракции для поверхности сложного объекта и сделано это на лабораторном спектрометре по одной дифракционной картине для селена и титана**

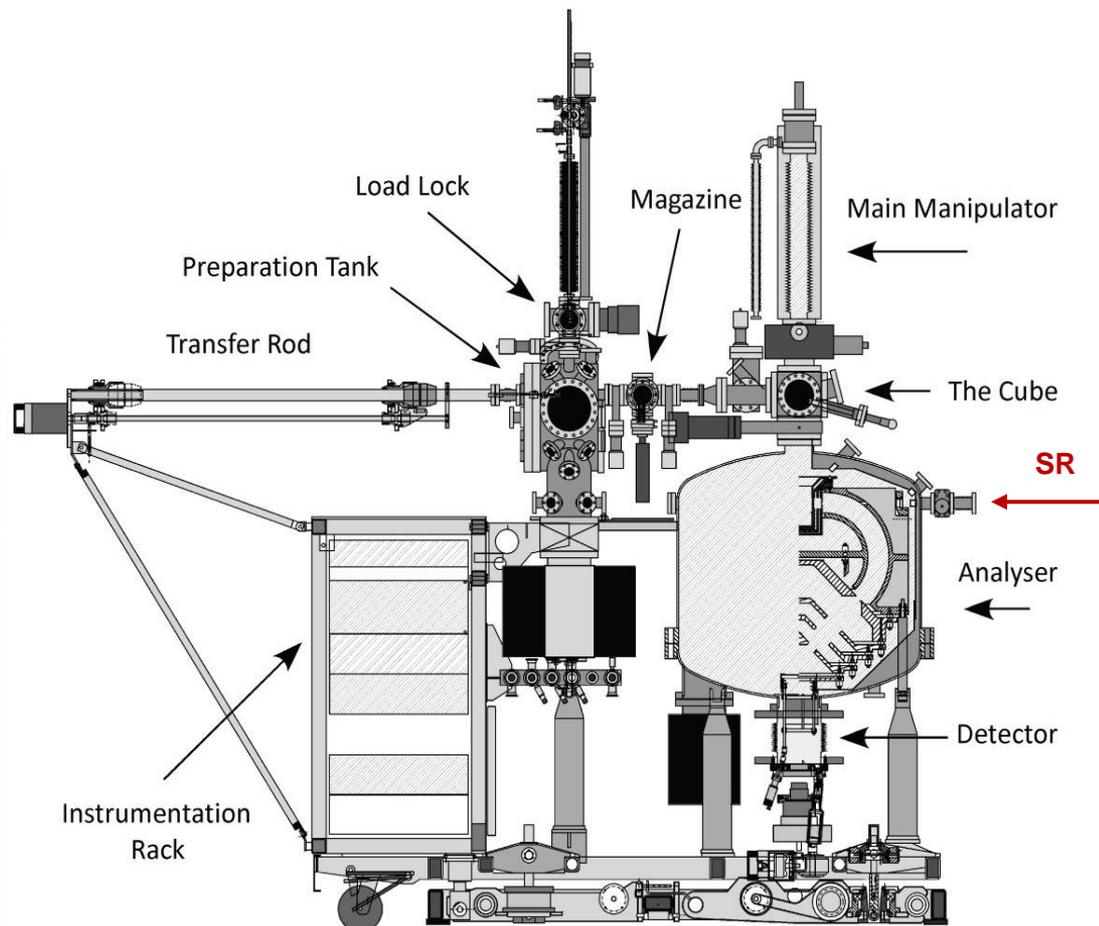


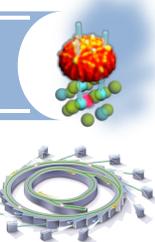
Линия **BESSY II** со специализированным анализатором для изучения фотоэлектронной дифракции электронов



## Преимущества СИ:

- Высокая интенсивность рентгеновского излучения;
- Поляризованное излучение;
- Возможность варьировать энергию падающих  $h\nu$ - квантов и, следовательно, кинетическую энергию фотоэлектронов

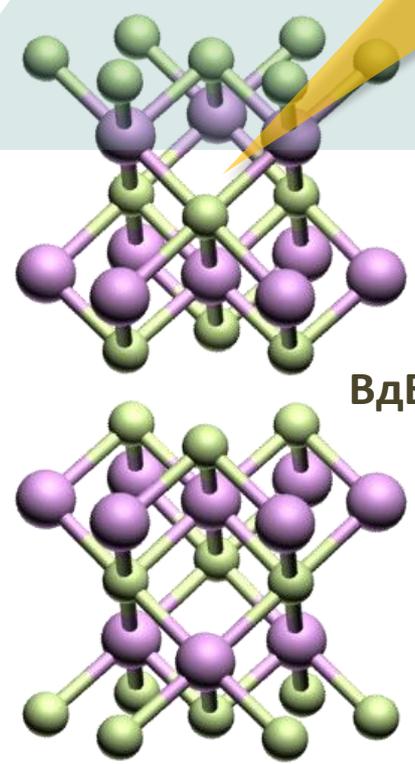




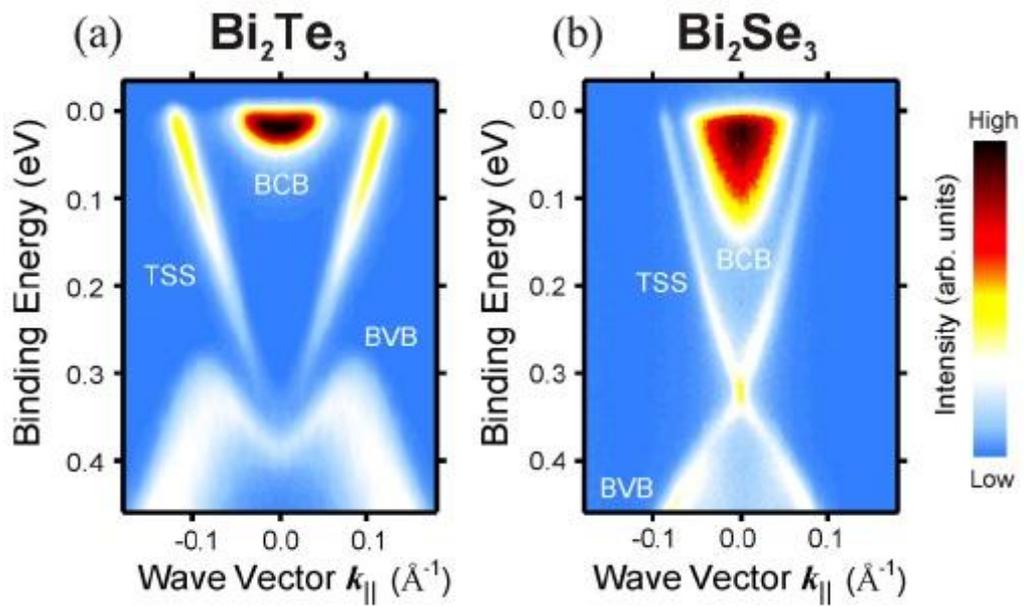
BESSY II

(111)

Релаксационные эффекты на поверхности



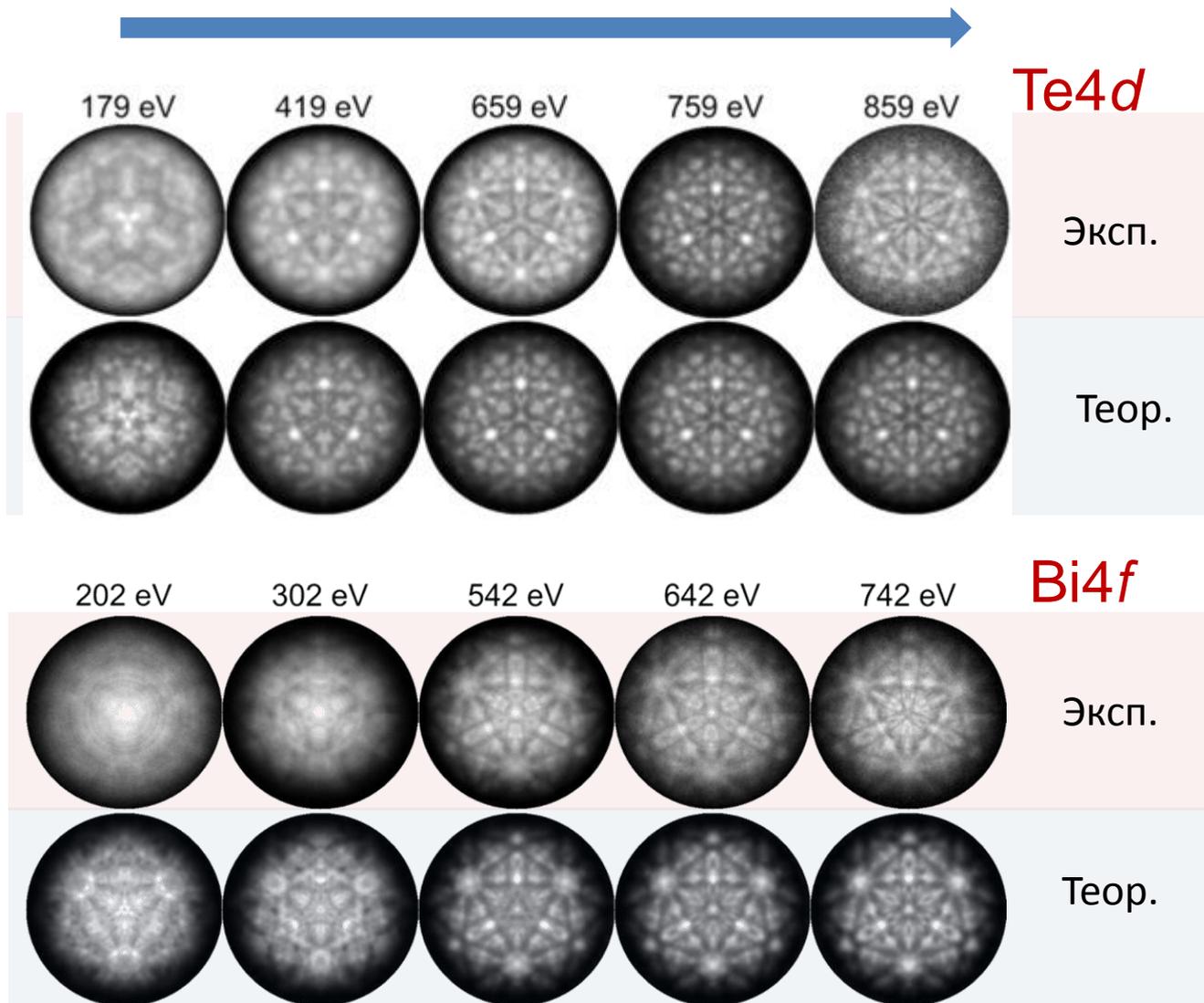
ВдВ-щель

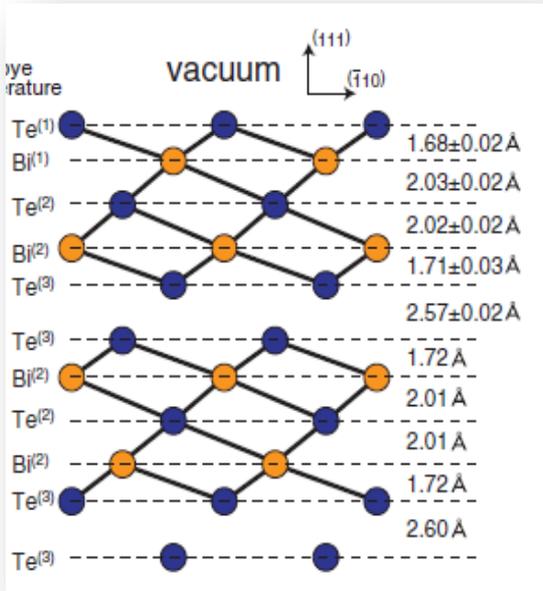


электронная структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  
дисперсия энергетических зон

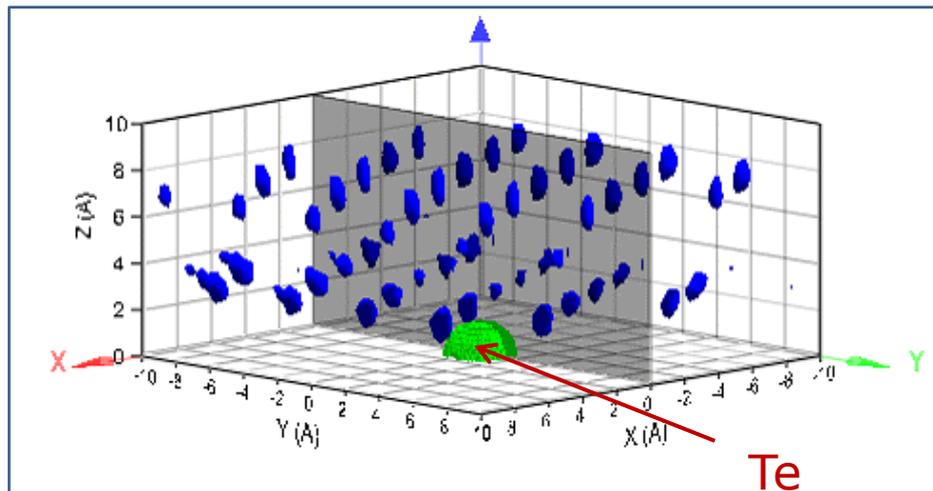


$E_{\text{kin}}, \text{eV}$

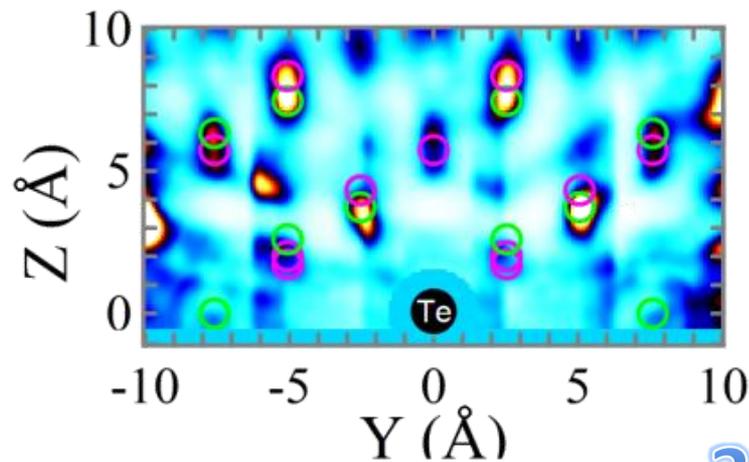
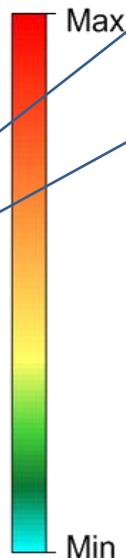
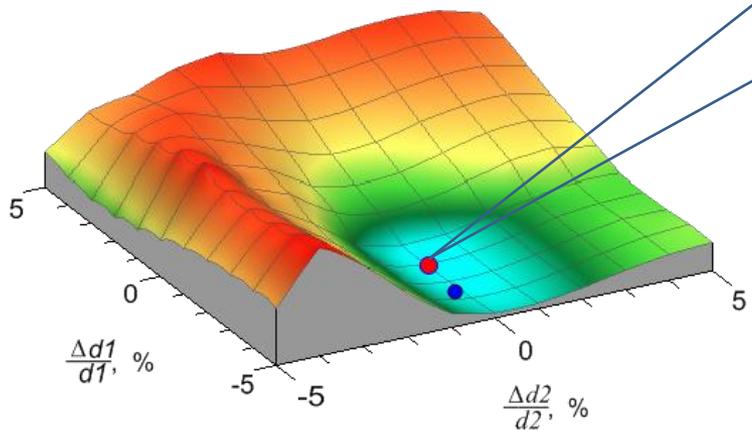


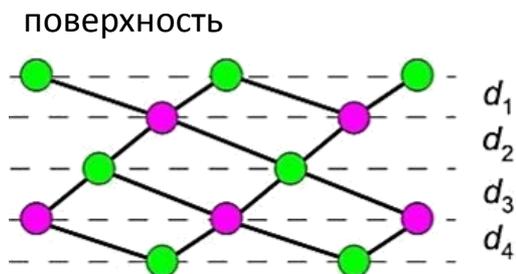
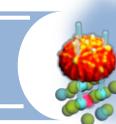


3D-реконструкция  
ближайшего окружения Bi



R-factor =  $0.251 \pm 0.009$



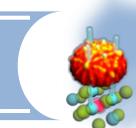


### (111) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

	Bulk	LEED film	XPD Bi 4 <i>f</i> crystal	XPD Te 4 <i>d</i> crystal	XPH Bi 4 <i>f</i> crystal	XPH Te 4 <i>d</i> crystal	DFT
$d_1$ (Å)	1.743	$1.68 \pm 0.02$	$1.69 \pm 0.02$	$1.71 \pm 0.02$	$1.8 \pm 0.1$	$1.70 \pm 0.05$	1.72
$d_2$ (Å)	2.033	$2.03 \pm 0.02$	$2.05 \pm 0.02$	$2.03 \pm 0.02$	$2.00 \pm 0.05$	$2.00 \pm 0.05$	2.06
$d_3$ (Å)	2.033	$2.02 \pm 0.02$	–	–	$2.00 \pm 0.05$	$2.00 \pm 0.05$	2.04
$d_4$ (Å)	1.743	$1.71 \pm 0.03$	–	–	–	$1.70 \pm 0.05$	1.74
vdW (Å)	2.612	$2.57 \pm 0.02$	$2.59 \pm 0.02$	$2.59 \pm 0.02$	–	$2.60 \pm 0.05$	–

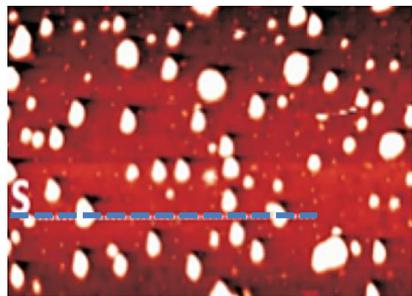
### (111) $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

	Bulk	LEED crystal	SXRD crystal	XPD Se 3 <i>d</i> crystal	XPH Bi 4 <i>f</i> crystal	XPH Se 3 <i>d</i> crystal	XPH Bi 4 <i>f</i> film	DFT
$d_1$ (Å)	1.550	$1.56 \pm 0.03$	$1.51 \pm 0.05$	$1.62 \pm 0.02$	$1.60 \pm 0.05$	$1.60 \pm 0.05$	$1.60 \pm 0.05$	1.56
$d_2$ (Å)	1.931	$1.96 \pm 0.03$	$1.94 \pm 0.06$	$1.91 \pm 0.02$	$1.8 \pm 0.1$	$1.90 \pm 0.05$	$2.00 \pm 0.05$	1.96
$d_3$ (Å)	1.931	$2.01 \pm 0.04$	$1.91 \pm 0.05$	–	$2.00 \pm 0.05$	$2.00 \pm 0.05$	$2.00 \pm 0.05$	1.94
$d_4$ (Å)	1.550	$1.53 \pm 0.05$	$1.72 \pm 0.04$	–	–	$1.8 \pm 0.1$	$1.70 \pm 0.05$	1.58
vdW (Å)	2.578	$2.51 \pm 0.08$	$2.50 \pm 0.06$	–	–	$2.50 \pm 0.05$	$2.20 \pm 0.05$	–

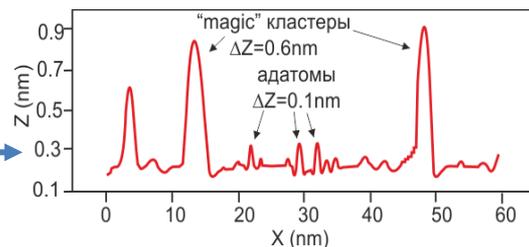


## STM-микроскопия

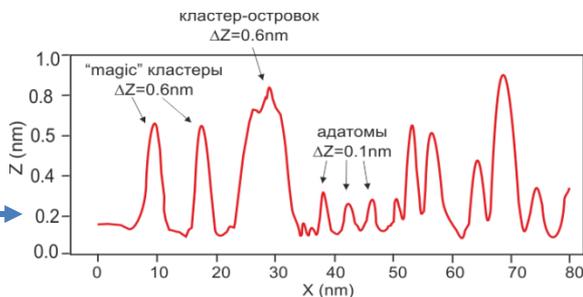
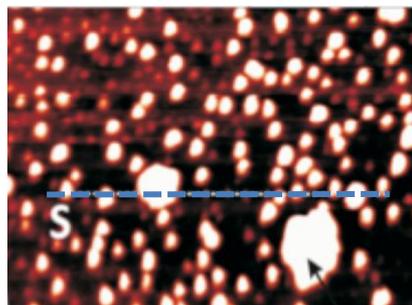
0.15 ML Fe / (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$



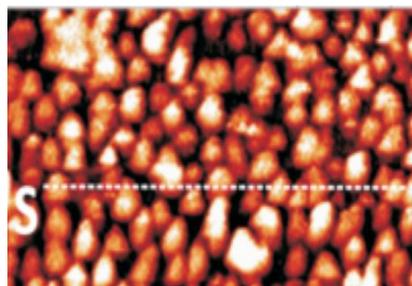
STM-профиль



0.2 ML Fe / (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

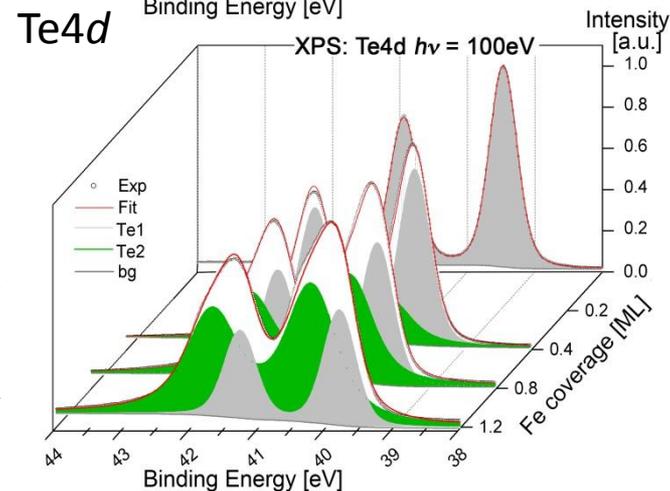
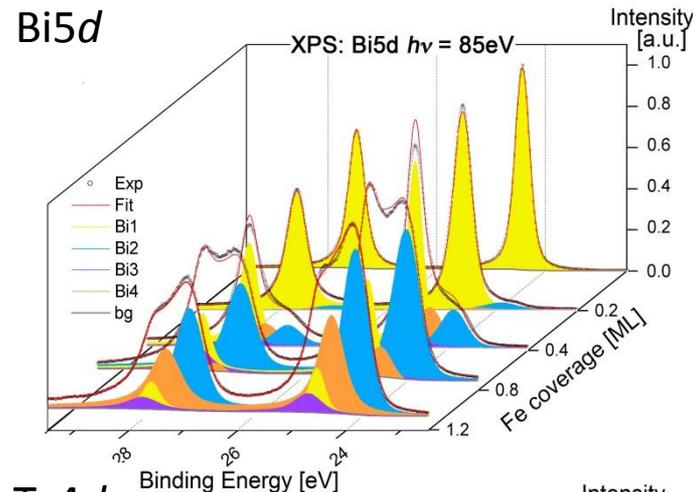


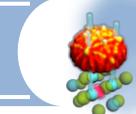
0.4 ML Fe / (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$



При адсорбции Fe и Co трансформации подвергается весь верхний пятислойный структурный блок  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X:Se,Te).

## XPS-спектроскопия





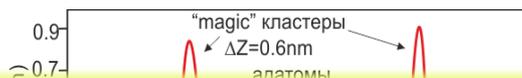
## STM-микроскопия

## XPS-спектроскопия

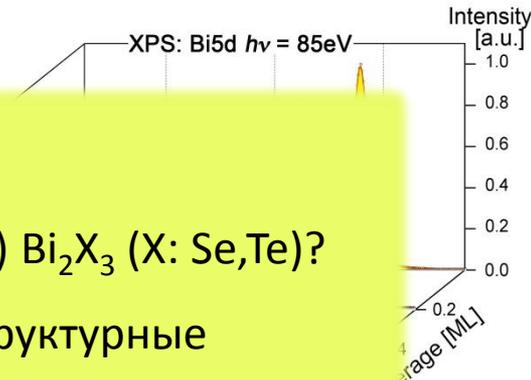
0.15 ML Fe / (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$



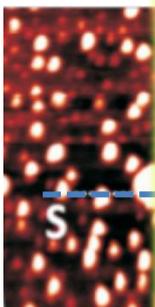
STM-профиль



$\text{Bi}5d$



0.2 ML Fe



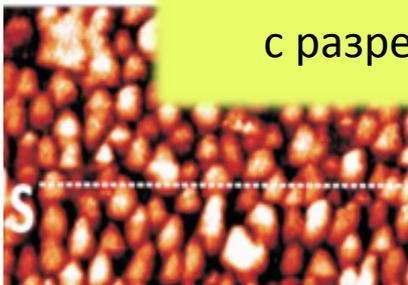
### ВОПРОСЫ:

- ✓ Проникают ли атомы Fe (Co) под поверхность (111)  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se,Te)?
- ✓ Возможно ли с помощью РФД и РФГ установить структурные позиции железа и кобальта?
- ✓ Какова структура верхнего пятислойного блока (111)  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X: Se,Te)?

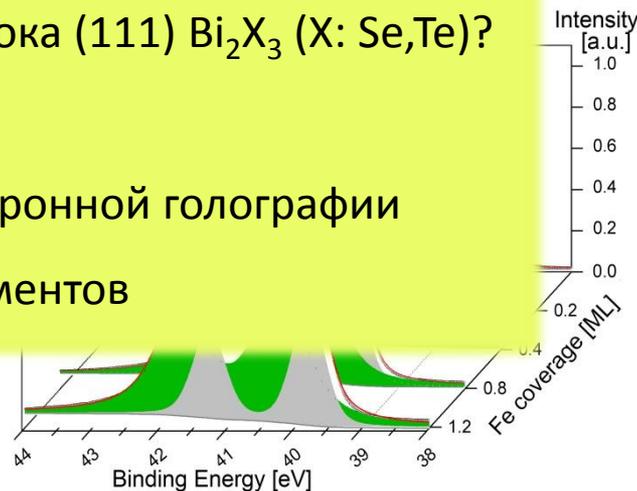
### МЕТОДИЧЕСКИЙ ВОПРОС:

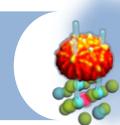
- ✓ Возможна ли реализация метода фотоэлектронной голографии с разрешением химических состояний элементов

0.4 ML Fe

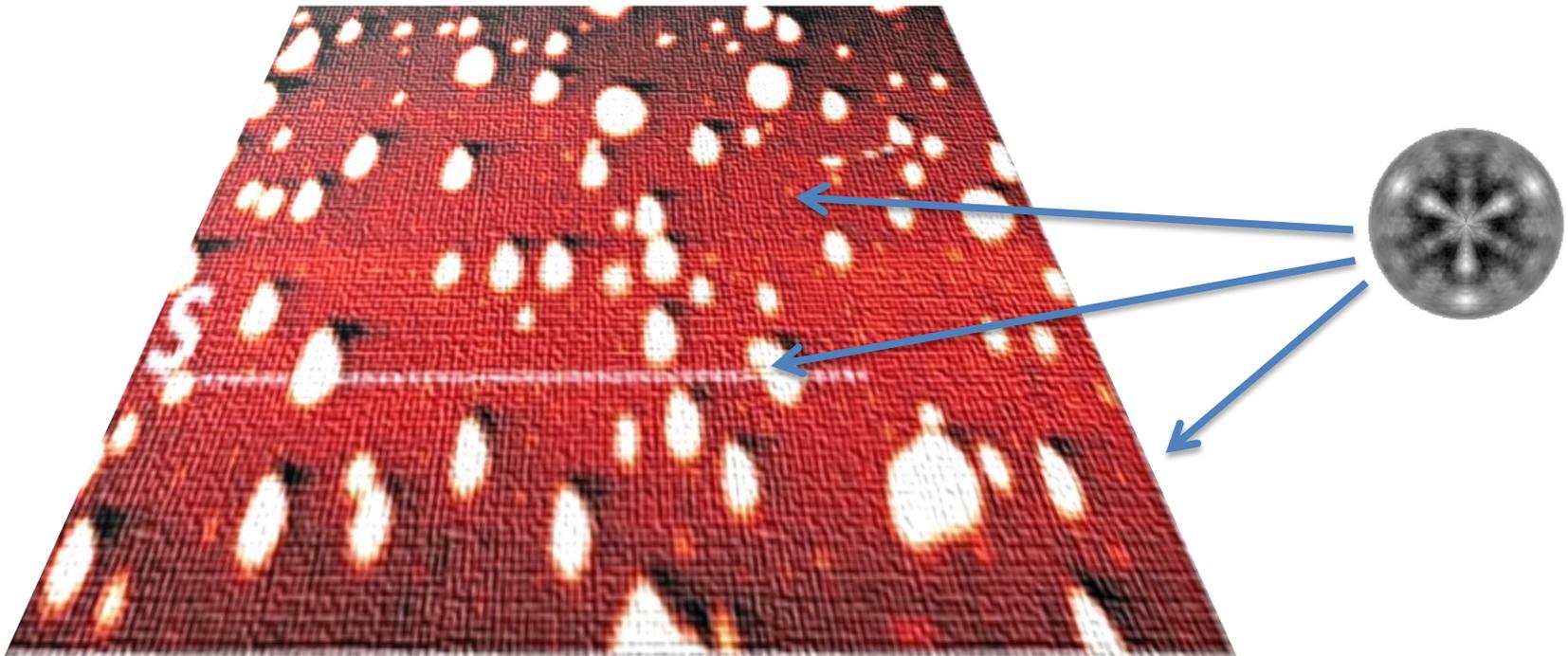
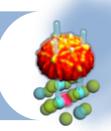


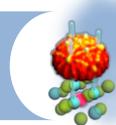
пятислойный структурный блок  $\text{Bi}_2\text{X}_3$  (X:Se,Te).



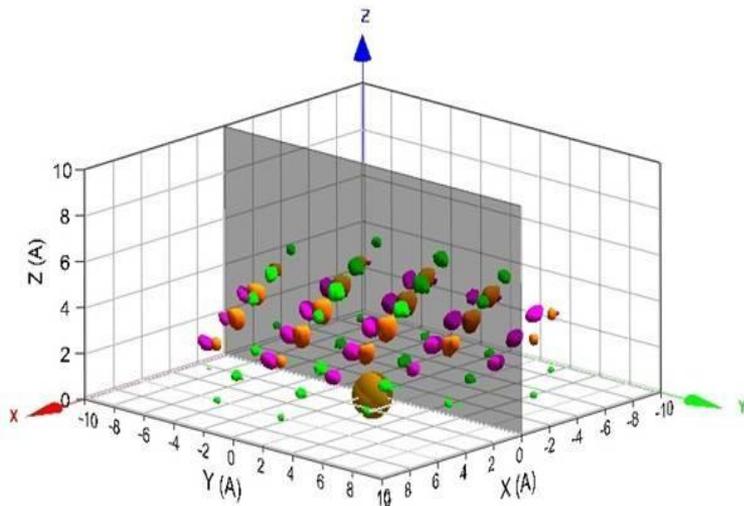


	Bi4f		Te4d		Fe3p
	302 eV	742 eV	419 eV	859 eV	167 eV
(111) Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					
1.2 ML Fe (111) Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					
2.2 ML Fe (111)Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>					

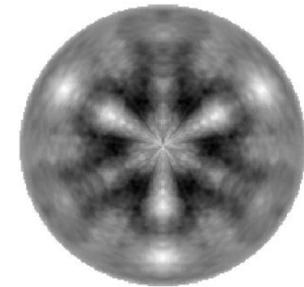




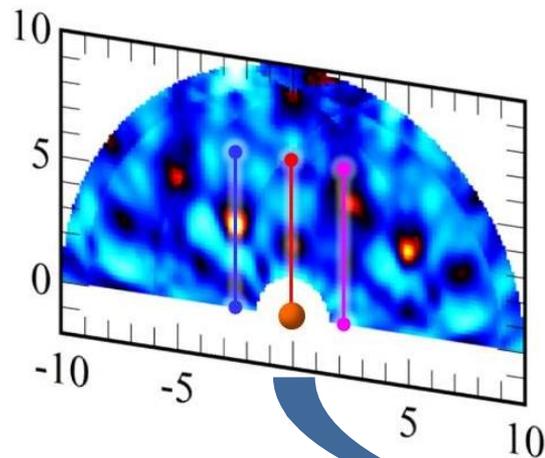
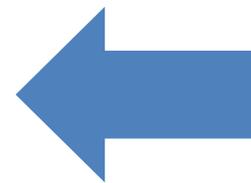
Реконструкция окружения железа



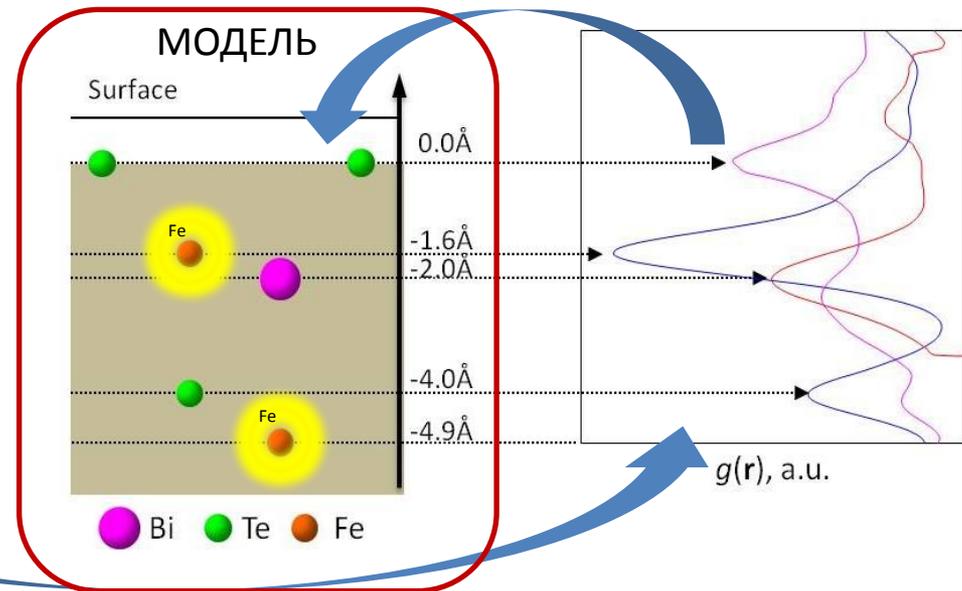
Голограмма  $\text{Fe}3p$ -железа



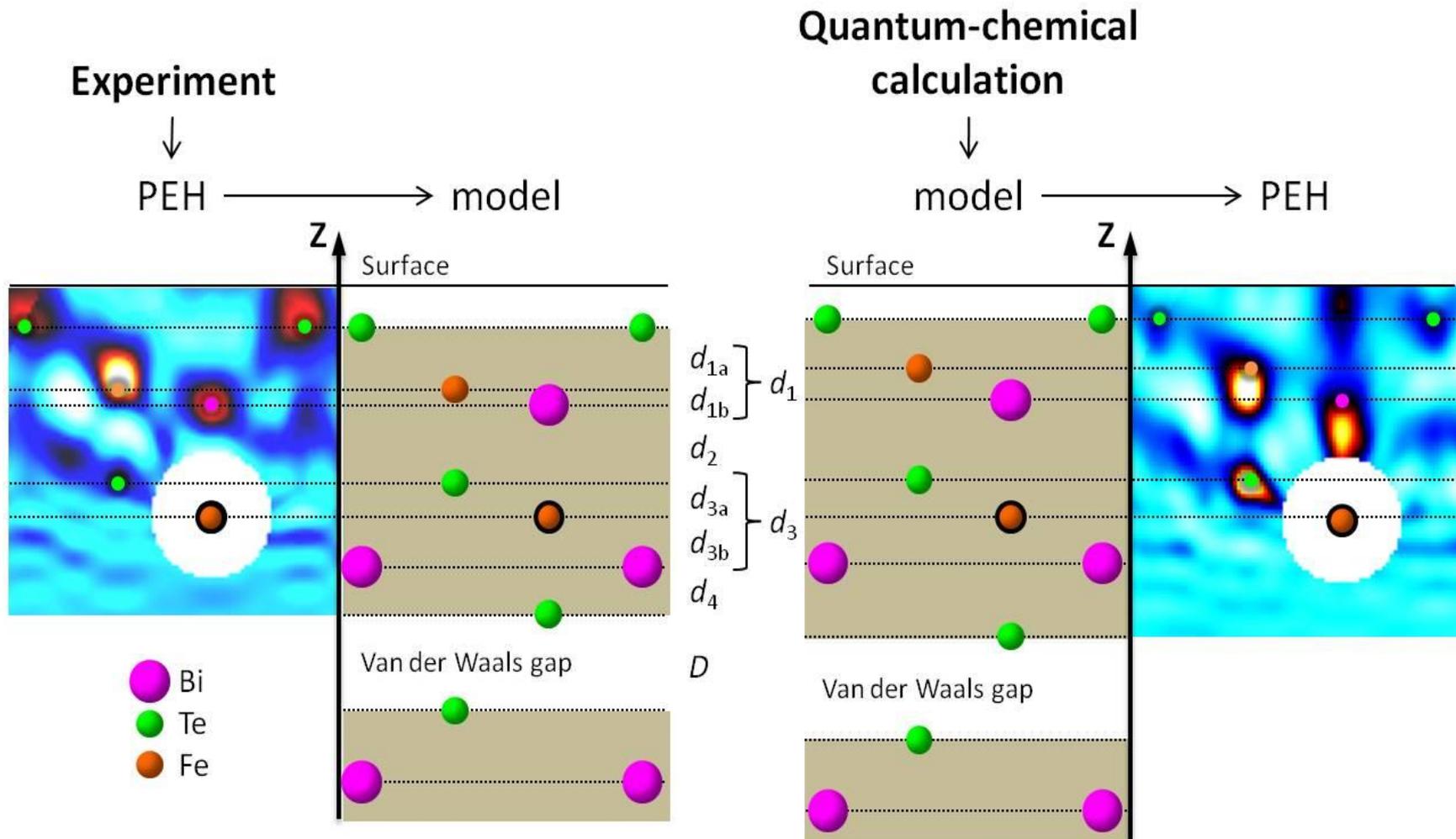
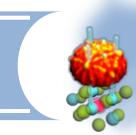
SPEA-MAM



сечение  $(22\bar{1})$

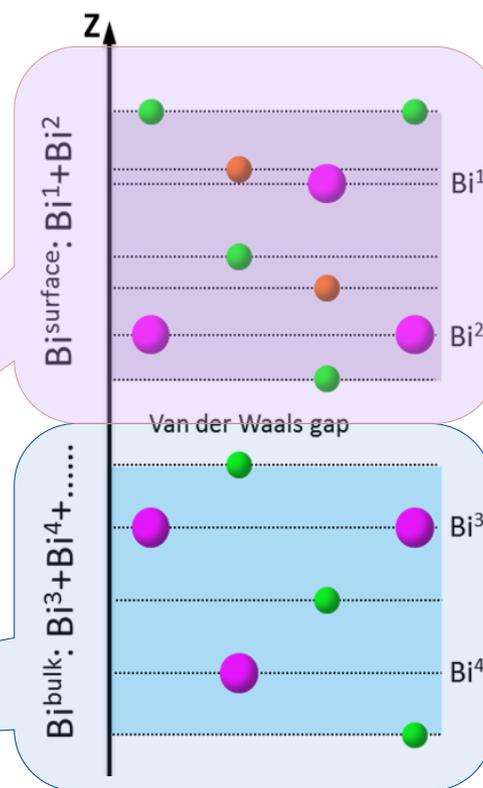
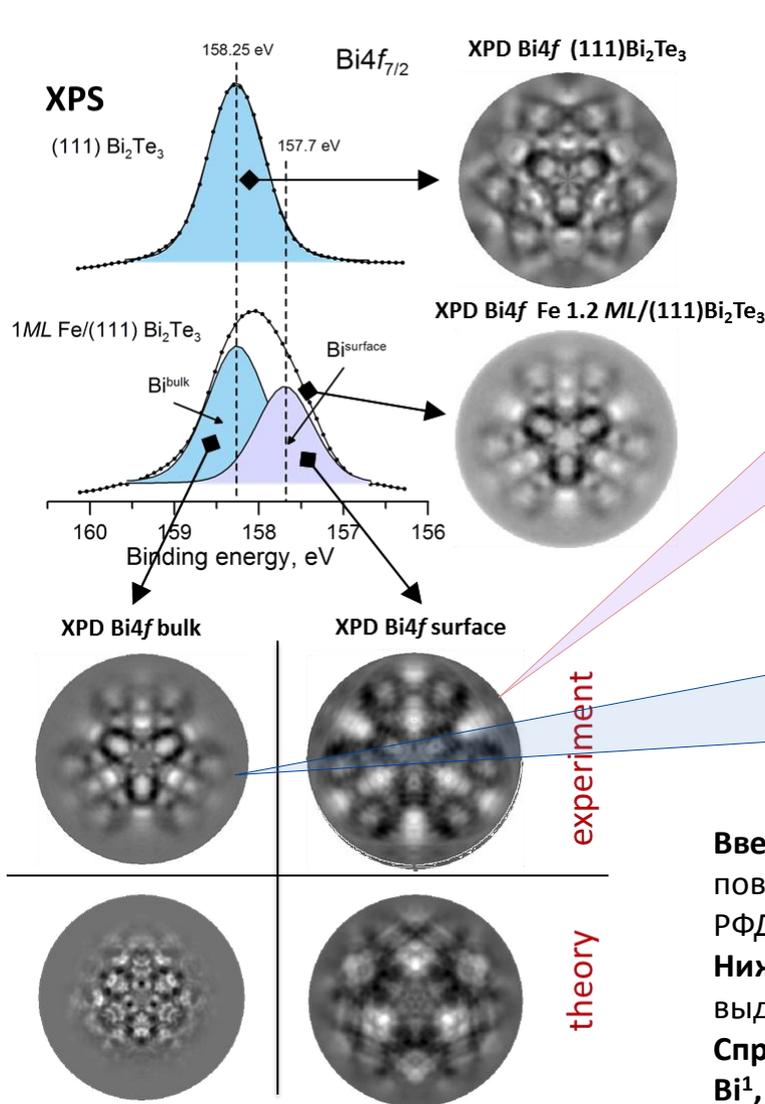


Реконструкция структуры поверхности  $2.2ML \text{Fe}/(111) \text{Bi}_2\text{Te}_3$  по данным фотоэлектронной голографии при эмиссии фотоэлектрона из состояния  $\text{Fe } 3p$  (кинетическая энергия 167эВ).



**Модель структуры 2.2ML Fe/(111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  по данным рентгеновской фотоэлектронной голографии и квантовохимических расчетов.**

слева: эксперимент - реконструкция ближайшего окружения атомов-эмиттеров железа, справа: теория – квантовохимические расчеты с оптимизацией структуры.



**МОДЕЛЬ**  
поверхности  
Fe 1.2ML/(111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

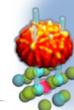
- Bi
- Te
- Fe

**Вверху слева** - спектры  $Bi4f_{7/2}$  для чистой поверхности  $(111)Bi_2Te_3$  и поверхности после адсорбции 1.2ML железа с соответствующими РФД-картинами фотоэмиссии с  $Bi4f$ -состояний.

**Ниже** представлены индивидуальные РФД  $Bi4f$  для двух линий, выделенных в спектре  $4f$ -висмута.

**Справа** представлена атомная модель поверхности  $Fe/(111)Bi_2Te_3$ :  $Bi^1$ ,  $Bi^2$  обозначают атомы висмута верхнего структурного блока,  $Bi^3$ ,  $Bi^4$  и т.д. – атомы висмута низлежащих слоев.

**На основе модели** рассчитаны теоретические РФД  $Bi4f$  отдельно для атомов  $Bi^{surface}:Bi^1+Bi^2$  и  $Bi^{bulk}:Bi^3+Bi^4+...$

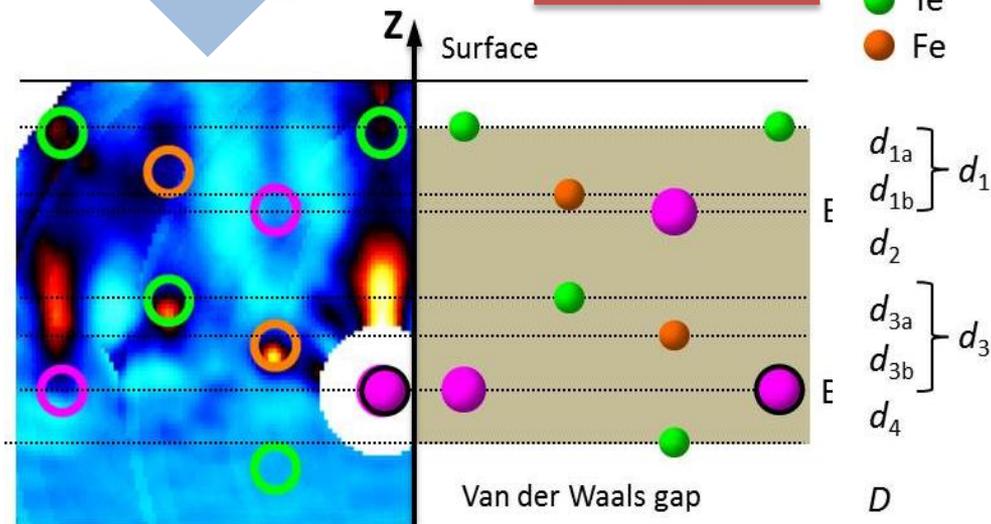


ЭКСПЕРИМЕНТ

3D-реконструкция (Bi 4f)

Модель (Fe 3p)

- Bi
- Te
- Fe

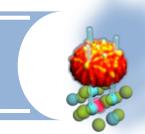


Сопоставление реконструкции, построенной на основе РФГ Bi4f (Bi<sup>1</sup>+Bi<sup>2</sup>) для поверхности Fe/(111)Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> с атомной моделью, оформленной на данных по фотоэмиссии с состояний железа Fe3p.

Межслоевые расстояния и параметр *a* для поверхности Fe/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(111) (Å) по данным фотоэлектронной голографии Bi4f.

Полученные данные сопоставляются с результатами голографии и дифракции Fe3p и квантово-химических расчетов.

Параметр	ФГ		РФД Fe3p	КХ-расчеты
	Bi4f	Fe3p		
<b>d<sub>1a</sub></b>	1.4	1.60	1.62	1.29
<b>d<sub>1b</sub></b>	0.7	0.40	0.34	0.79
<b>d<sub>2</sub></b>	2.2	2.00	1.96	2.06
<b>d<sub>3a</sub></b>	1.0	0.90	1.00	0.97
<b>d<sub>3b</sub></b>	0.7	-	1.00	1.19
<b>d<sub>4</sub></b>	--	-	1.14	1.87
<b>D</b>	--	-	2.86	2.67
<b>a</b>	4.4	4.40	4.34	4.30

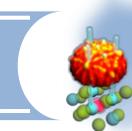


**В рамках диссертационной работы** выполнен комплекс экспериментальных и теоретических исследований, направленных на развитие методов **РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ И ГОЛОГРАФИИ (РФД+РФГ)** и изучение структуры поверхностей (111) слоистых халкогенидов висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Fe,Co/Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(\text{In},10\%)$ ) и поверхности (001) дихалькогенида титана  $\text{TiSe}_2$ .

Разработан оригинальный программный продукт - “**XPDProcessor**” для анализа данных фотоэлектронной дифракции и голографии.

В результате проведенных исследований сделаны следующие **ВЫВОДЫ**:

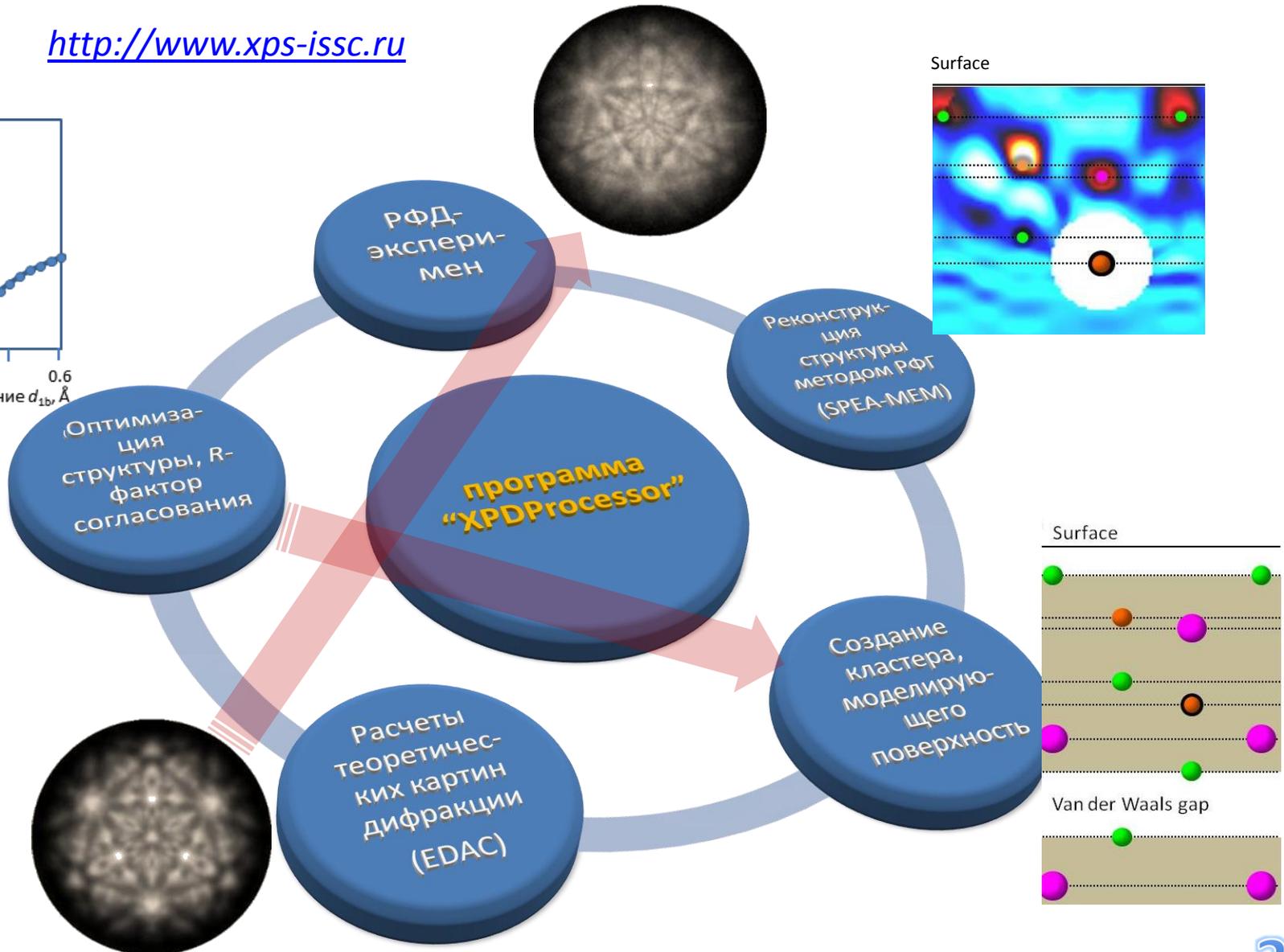
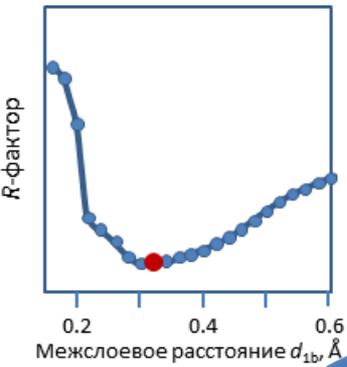
- 1. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и голография позволяют реконструировать атомную структуру поверхностных слоев монокристаллических материалов на глубину  $\sim 20 \text{ \AA}$  и оценивать межатомные расстояния с точностью  $\sim 0.05 \text{ \AA}$ ; РФД и РФГ обладают селективностью по отношению к сорту атомов и, в принципе, позволяют изучать ближайшее окружение каждого из атомов, входящего в состав поверхности соединения. Фотоэлектронная голография является методом анализа и 3D-визуализации атомной структуры поверхности, однако в случае сложных систем перестает быть прямым методом, поскольку требует модельных расчетов для исключения артефактов компьютерного РФГ-эксперимента и интерпретации максимумов атомной плотности.**

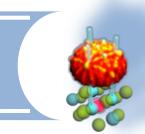


2. Эксперименты и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции и голографии поверхности  $1T\text{-TiSe}_2$  (001) свидетельствуют о значительной структурной деформации верхних слоев данного кристалла. Искажение структуры может быть связано с релаксационными эффектами, дефектами на поверхности и в приповерхностных слоях, отклонением геометрии поверхности от плоскости (001) кристалла, например, за счет отслаивания верхнего Se-Ti-Se структурного блока от матрицы кристалла.
3. Фотоэлектронная дифракция и голография поверхностей (111)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и (111)  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  показывает, 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 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  $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$  установлено, что в результате адсорбции атомы железа частично проникает под поверхность и занимает межузельные позиции под первым и вторым слоями теллура. Для данных состояний железа впервые проведена 3D-реконструкция верхнего структурного блока  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ , модифицированного железом и предложена модель поверхностного интерфейса  $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ .
5. Впервые реализован метод Фотоэлектронной Голографии с разрешением химических состояний элементов на примере электронных спектров  $\text{Bi}4f$ -висмута системы  $\text{Fe}/\text{Bi}_2\text{Te}_3(111)$ .



<http://www.xps-issc.ru>





Постановка задач по теме диссертационной работы, написание программы “XPDPprocessor”, участие в проведении экспериментов, теоретические расчеты, интерпретация результатов и написание научных работ.

Руководство и участие в выполнении проектов РФФИ по теме диссертационной работы : **14-02-31716**, 13-03-96032, 11-03-00063, 10-03-96047.

По теме диссертационной работы опубликовано **5** статей в отечественных и международных журналах из списка ВАК:

1. **И.И. Огородников**, А.С. Ворох, М.В. Кузнецов, "Атомная структура поверхностного слоя 1T-TiSe<sub>2</sub> по данным фото- и оже-электронной голографии". // *Письма в ЖЭТФ*, 2012, Т. 95, № 7, С. 414-422.
2. А.С. Разинкин, **И.И. Огородников**, А.Н. Титов, М.В. Кузнецов. "Структурные дефекты на поверхности 1T-TiSe<sub>2</sub>: эксперимент и модельные расчеты фотоэлектронной дифракции". // *Известия РАН. Серия физическая*, Т. 76, № 7, С. 943-946 (2012).
3. M.V. Kuznetsov, **I.I. Ogorodnikov**, A.S. Vorokh, A.S. Rasinkin, A.N. Titov. Characterization of 1T-TiSe<sub>2</sub> surface by means of STM and XPD experiments and model calculations. // *Surface Science.*, **606**, № 23-24, P. 1760 (2012).
4. М.В. Кузнецов, **И.И. Огородников**, А.С. Ворох. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция и фотоэлектронная голография как методы исследования локальной атомной структуры поверхности твердых тел. Обзор. // *Успехи химии*, Т. 83, С. 13-37 (2014).
5. 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. Atomic structure of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (111) surfaces probed by photoelectron diffraction and holography. // *Phys. Rev. B*, V. 91, P. 085402 (2015).



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 Ti3*d*-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:  $d_1=1.60\pm0.05 \text{ \AA}$ ,  $d_2=2.00\pm0.05 \text{ \AA}$ ,  $d_3=2.00\pm0.05 \text{ \AA}$  и  $d_4=1.50\pm0.05 \text{ \AA}$ , ширина первой ван-дер-Ваальсовой щели  $vdW=2.40\pm0.05 \text{ \AA}$ .
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  $\text{Fe}/(111)\text{Bi}_2\text{Te}_3$  хорошо согласуется с результатами квантовохимических расчетов.