Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 7, с. 414 – 422

Атомная структура поверхностного слоя $1T$-$TiSe_2$ по данным фото- и оже-электронной голографии

И. И. Огородников[+×1)], *А. С. Ворох*[+×], *А. Н. Титов*[×*], *М. В. Кузнецов*[+×]

[+]*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия*

[×]*Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

[*]*Институт физики металлов УрО РАН, 620041 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 10 января 2012 г.

После переработки 20 февраля 2012 г.

Проведена $3D$-реконструкция атомной структуры поверхности (100) кристалла слоистого дихалькогенида $1T$-$TiSe_2$ по данным рентгеновской фото- и оже-электронной дифракции. Дифракционные картины эмиссии оже-электронов $Se(LMM)$-селена и фотоэлектронов $Ti2p$-титана рассмотрены в качестве голографических диаграмм. Обработанные с помощью алгоритма SPEA-MEM (Scattering Pattern Extraction Algorithm with Method Entropy Maximum), они дают индивидуальные трехмерные изображения ближайшего окружения атомов селена и титана в решетке $TiSe_2$. На основе реконструированных $3D$-изображений определены позиции 128 атомов в области $2 \times 2 \times 1.5\,нм^3$ поверхностного слоя $TiSe_2$. Структура поверхности имеет политип $1T$. Межатомные расстояния в слое и ван-дер-ваальсова щель увеличены по сравнению с аналогичными параметрами объема кристалла. Предполагается, что слои титана в двух верхних поверхностных структурных блоках Se–Ti–Se претерпевают смещение по оси [001]. Структура поверхностного слоя может быть описана элементарной ячейкой пространственной группы $P3$ и параметрами $a = 3.85$ Å и $c = 14.4$ Å.

Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД) привлекает внимание исследователей как эффективный метод изучения структуры поверхностных слоев твердых тел [1–3]. Интересным направлением РФД является фотоэлектронная голография (ФГ). В рамках ФГ экспериментальные 2π-дифракционные картины эмитированных фотоэлектронов рассматриваются как голографические диаграммы. Их реконструкция позволяет получить изображение структуры поверхностного слоя с атомным разрешением. Начало такому подходу положил А. Секе в 1986 г., выдвинув идею создания внутреннего источника когерентного излучения в приповерхностной области твердого тела [4]. При облучении поверхности рентгеновским пучком атомы эмитируют фотоэлектроны, которые многократно рассеиваются на ближайшем окружении и интерферируют с фотоэлектронами, не испытавшими рассеяния. Детектируемую РФД-картину можно интерпретировать по аналогии с оптической голографией как результат интерференции опорной и объектной волн, где объектом является атомное окружение атома-эмиттера электрона. Однако в отличие от метода оптической голографии, предложенного Габором [5], во всех реализованных на сегодняшний день схемах фотоэлектронной голографии восстановление изображения объекта осуществляется с помощью численных методов обработки РФД-голограмм. Алгоритм восстановления трехмерного изображения атомной структуры по РФД-картине был разработан Бартоном в 1988 г. Он базировался на фурье-преобразовании картины рассеяния [6, 7]. В 1990 г. Харп с помощью этого алгоритма восстановил по экспериментальным данным структуру атомов в реальном пространстве для поверхности Cu (001) [8].

В последующие два десятилетия усовершенствование алгоритмов и экспериментальных методик шло преимущественно по пути, предложенному Бартоном. При таком подходе для реконструкции четкого изображения атомов необходима серия (в пределе бесконечная) РФД-картин, записанных при различных энергиях фотоэлектронов. Сканирование по энергии возбуждающих фотоэмиссию $h\nu$-фотонов осуществляется с помощью источника синхротронного излучения, что также ощутимо улучшает показатели рентгеновских методик. Впрочем, даже при высоком качестве получаемых 2π-дифракционных картин сильные максимумы рассеяния в прямом направлении (*in forward direction*) и фазовые сдвиги затрудняют фурье-анализ [9].

Кроме того, алгоритмы [6, 7] не позволяют реконструировать голографию, полученную методами-аналогами РФД, такими, как оже-электронная ди-

1) e-mail: i_ogorodnikov@mail.ru

фракция или обращенная (инверсионная) фотоэлектронная дифракция. Этими методами невозможно получить серию дифракционных картин, поскольку энергия эмиссии оже-электронов (или характеристического излучения атома) не зависит от энергии падающего излучения. С другой стороны, независимость от энергии возбуждающего излучения является преимуществом отмеченных методов, так как это позволяет получить высококогерентную эмиссию даже в случае немонохроматического излучения, которое свойственно лабораторным спектрометрам. До последнего времени реконструкция атомной структуры по картинам фото- и оже-электронной дифракции велась путем сравнительного анализа с картиной рассеяния для модельного атомного кластера [10], рассчитываемой с помощью алгоритмов типа EDAC-кода (Electron Diffraction in Atomic Clusters [11]). Непосредственно голографический подход к обработке дифракционных картин был разработан недавно T. Matsushita с коллегами [12, 13]. Предложенный ими метод Scattering Patterns Extraction Algorithm with Maximum Entropy Method (SPEA-MEM) основан на преобразовании РФД-картины с использованием матриц рассеяния и метода максимума энтропии. Благодаря учету фазовых сдвигов и итерационному алгоритму, данный метод позволяет восстановить изображение атомов по одной дифракционной картине без применения фурье-преобразований.

Экспериментально методом рентгеновской голографии исследовались преимущественно поверхности металлов (Al, Cu, Pt, W и т.д.). В этом случае эмиттерами являются все атомы вещества. Голография двухэлементных соединений с эмиссией из обоих элементов, пожалуй, представлена только в работе [14] для GaAs. В настоящей работе нами впервые проведена голографическая реконструкция атомной структуры $TiSe_2$ по РФД-картинам для двух элементов структуры: титана и селена. Для титана эмиссия фотоэлектронов записывалась из состояния Ti2p. Для селена исследовалась эмиссия оже-электронов при переходе в серии $L_3M_{45}M_{45}$.

Исследование диселенида титана методом рентгеновской фотоэлектронной голографии представляет интерес по двум причинам. Во-первых, $TiSe_2$ является идеальным модельным объектом для РФД-экспериментов, поскольку слоистая структура дихалькогенида позволяет получать гладкую атомарно-чистую поверхность (100) путем скола монокристалла вдоль ван-дер-ваальсовой щели в вакууме. Во-вторых, голография атомной структуры поверхности $TiSe_2$ дает ценную информацию для таких фундаментальных методов исследования поверхности, как фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (angle-resolved photoelectron spectroscopy ARPES) и сканирующая туннельная микроскопия (СТМ). Здесь особый интерес представляют дефекты на поверхности $TiSe_2$ [15], а также электронная структура вблизи уровня Ферми, которая крайне чувствительна к изменениям структуры поверхностных слоев [16].

В качестве объекта исследования мы использовали монокристалл $1T$-$TiSe_2$ размером $6 \times 6 \times 0.5$ мм^3, синтезированный по методике газотранспортных реакций [17]. Для получения химически чистой поверхности кристалл помещался в вакуумную камеру электронного спектрометра VG ESCALAB MK II (остаточное давление паров $5 \cdot 10^{-9}$ Па), где он скалывался вдоль ван-дер-ваальсовой щели. Электронный спектрометр был состыкован с СТМ-микроскопом. Поэтому один и тот же образец $1T$-$TiSe_2$ использовался для РФД-, РФЭС- и СТМ-экспериментов. Результаты СТМ-анализа поверхности $1T$-$TiSe_2$ обсуждаются в работе [15]. Контроль состава поверхности осуществлялся методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Установлено, что, кроме линий основных элементов (Ti, Se), в РФЭ-спектрах присутствуют малоинтенсивные максимумы от O1s-кислорода и C1s-углерода. Поверхность грани (100) сохраняет состав и структуру в течение всего эксперимента.

Эксперименты по фото- и оже-электронной дифракции проводились в камере анализатора спектрометра VG ESCALAB MK II. Эмиссия фото- и оже-электронов возбуждалась посредством рентгеновского немонохроматического AlKα-излучения с энергией 1486.6 эВ. В результате кинетическая энергия максимумов линий Se$(L_3M_{45}M_{45})$-селена и Ti2p-титана составила 1310 и 1030 эВ соответственно. Столь высокие энергии электронов приводят к доминированию вклада рассеяния в прямом направлении. Таким образом, можно пренебречь влиянием на РФД типа эмитированного электрона (s, p, d или f), т.е. с хорошей точностью работает так называемое s-приближение [3]. Если быть точным, то аббревиатура "РФД" обозначает метод рентгеновской фотоэлектронной дифракции. Однако в настоящей статье мы используем эту аббревиатуру и для описания эмиссии оже-электронов Se(LMM), стимулированной рентгеновским излучением.

Строились РФД-картины для Ti2p и Se$(L_3M_{45}M_{45})$ следующим образом. Монокристалл $1T$-$TiSe_2$ помещался на держателе образца в камере анализатора спектрометра. Образец ориентировался в пространстве относительно оси анализатора элек-

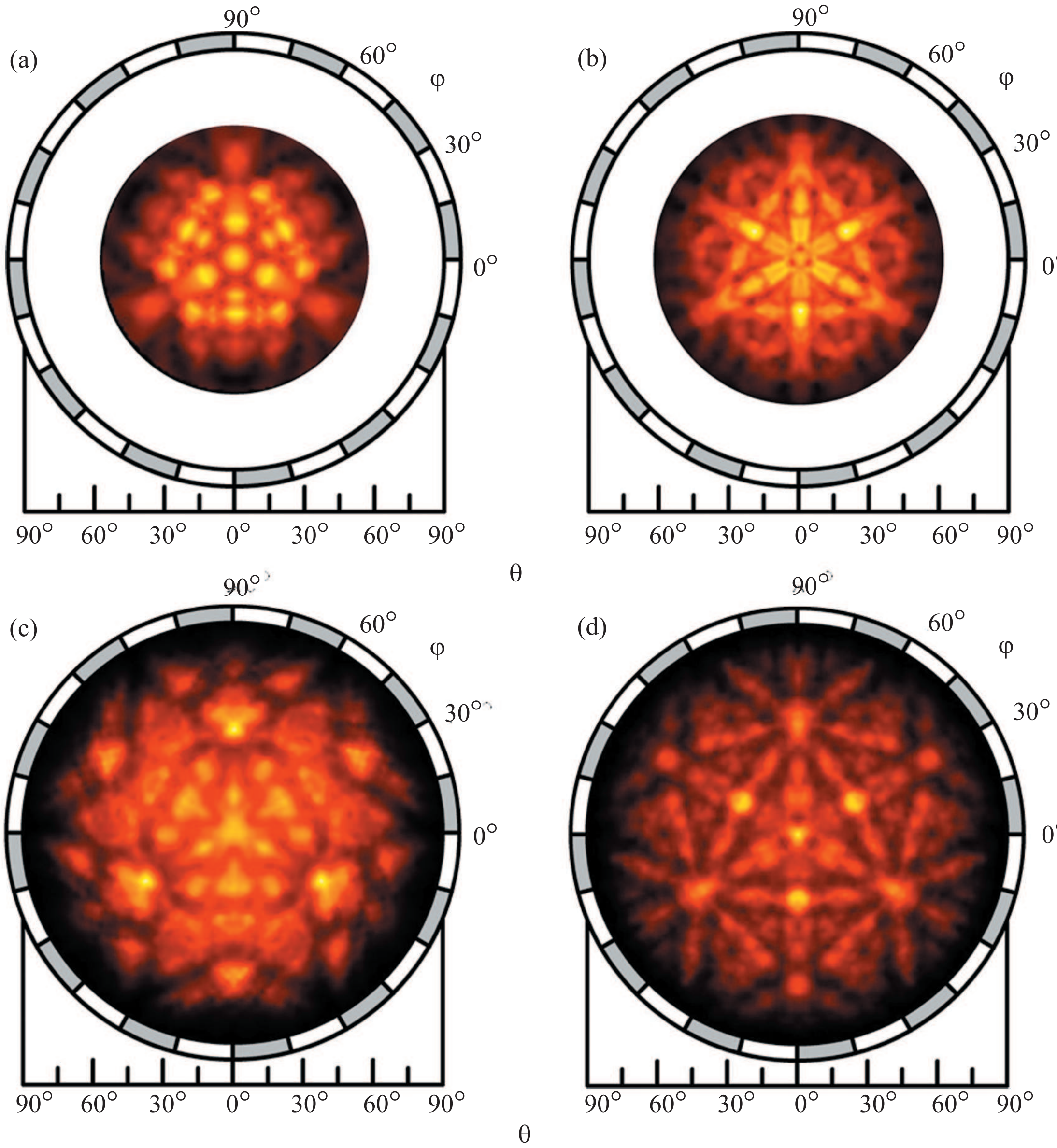

Рис. 1. Экспериментальные дифракционные картины поверхности $1T$-$TiSe_2$, записанные по принципу азимутальной эквидистантной проекции, для (a) – Ti$2p$-титана; (b) – Se($L_3M_{45}M_{45}$)-селена. Максимальный полярный угол $\theta = 70^\circ$. Модельные дифракционные картины поверхности T-$TiSe_2$, записанные по принципу азимутальной эквидистантной проекции, для (c) – Ti$2p$-титана; (d) – Se($L_3M_{45}M_{45}$)-селена

тронов. Телесный угол сбора электронов составлял 0.3°. В ходе РФД-эксперимента кристалл $1T$-$TiSe_2$ пошагово вращался по полярному и азимутальному углам. Шаг сканирования составлял 2.5° и 5° для Se(LMM)- и Ti$2p$-электронов соответственно. Спектры отмеченных линий записывались после каждого шага сканирования. Результаты РФД-измерений $I(\theta, \phi)$ для Se(LMM)- и Ti$2p$-электронов поверхности $TiSe_2$ приведены на рис. 1a, b. Они построены по принципу азимутальной эквидистантной проекции и имеют вид дифракционных 2π-картин. Для анализа экспериментальных РФД-картин и оценки погрешности используемого нами метода $3D$-реконструкции соответствующие 2π-дифракционные картины для Se(LMM)- и Ti$2p$-эмиссии были рассчитаны теоретически с помощью EDAC-кода [11] (рис. 1c и d, соответственно) для модельного кластера заданной структуры $TiSe_2$ аналогично работе [10].

Экспериментальные и расчетные дифракционные картины обрабатывались с помощью программного продукта TmCoCa v.2.1.37 © Matsushita, в который включен алгоритм SPEA-MEM. Алгоритм SPEA-MEM (Scattering Pattern Extraction Algorithm with Maximum Entropy Method, дословно “алгоритм извлечения данных посредством матриц рассеяния и метода максимума энтропии") имеет в основе два оригинальных принципа. Во-первых, авторы осуществили переход от фурье-интегралов к заданным матрицам рассеяния (*scattering pattern*). Вид последних определяется как состоянием эмитированного электрона (s, p, d или f), так и элементарным номером атома, на котором происходит рассеяние. Во-вторых, алгоритм включает в себя итерационный механизм поиска оптимального решения через нахождение максимума энтропии в разностной картине между экспериментальным РФД-изображением и картиной рассеяния, рассчитанной для сгенерированного атомного кластера. Подробное описание алгоритма дано его авторами в работах [12, 13].

Как уже отмечалось, в рамках голографического подхода электронная волна от атома-эмиттера интерпретируется как опорная волна, а волны, рассеянные на атомах верхних слоев, – как объектные волны. Последние в результате интерференции с опорной волной образуют голограмму атомной структуры. Однако наличие множественных эмиттеров, находящихся в одинаковых химических состояниях, приводит к наложению информации об окружении каждого атома-эмиттера. В случае идеальной структуры и эквивалентных структурных позиций эмиттеров их окружение идентично и результирующая картина точно отвечает окружению единственного эмиттера. Из-за свойственных поверхности различного рода дефектов (релаксации атомных слоев, дефектов смещения и т.д.) наложение картин приводит к разнесению атомных позиций в пространстве. При наличии нескольких структурно неэквивалентных позиций эмиттеров в реконструированной картине друг на друга накладываются совершенно не похожие участки структуры, что усложняет анализ получаемого $3D$-изображения структуры. Следует также отметить, что возможности метода не позволяют напрямую определять тип атома в той или иной позиции. Поэтому в случае многокомпонентных соединений следует анализировать РФД-голограммы для каждого элемента и уточнять позиции разнотипных атомов путем сопоставления индивидуальных реконструкций. В любом случае при построении конечной модели исследуемой структуры на основе ФГ-эксперимента необходимо иметь об этой структуре дополнительные сведения, такие, как тип кристаллической решетки, ее симметрия и параметры трансляции.

Слоистая структура $1T$-TiSe$_2$ представляет собой чередование плотноупакованных слоев титана и селена, которые образуют так называемые слэбы (сэндвичи) [Se–Ti–Se], разделенные ван-дер-ваальсовой щелью. Политип $1T$ соответствует тригональной решетке дийодида кадмия типа $C6$ и описывается пространственной группой # 164 $P\bar{3}m1$ (D^3_{3d}) с параметрами решетки $a = 3.537$ Å, $c = 6.005$ Å и шириной ван-дер-ваальсовой щели 2.554 Å (по данным карты 89-2962 базы данных PDF-2, опирающейся на исследование [19]). В такой структуре атомы Ti занимают однократные позиции (1a) с координатами (000). Атомы Se занимают двукратные позиции (2d) с координатами (1/3, 2/3, z), где $z = 0.287$. Точечная группа, соответствующая данной структуре, имеет 24 элемента симметрии, которые порождаются генераторами H_3, H_8 и H_{13} [20, 21].

Однако на голографическом изображении (РФД-картине) (см. рис. 1) проявляются не все элементы симметрии, свойственные структуре. Наличие у кристалла поверхности приводит к естественной асимметрии системы: имеются полупространство вещества, где происходит эмиссия электронов и их рассеяние на атомах кристаллической решетки, и полусфера над поверхностью, где электроны двигаются свободно. Неэквивалентность направлений одной из кристаллографических осей, в данном случае [001], приводит к понижению симметрии позиций атомов-эмиттеров по сравнению с их кристаллографическими позициями. В точечной группе, описывающей положение эмиттеров, исчезает часть элементов симметрии, связанных с инверсией оси z, а именно порождаемых генератором инверсии H_{13} $(-x, -y, -z)$ и генератором поворота H_8 $(-y, -x, -z)$. Единственному генератору симметрии H_3 соответствует пространственная группа # 143 $P3$ (C^1_3). В данной группе позиции атомов титана (1a) остаются неизменными. Вместе с тем у атомов селена позиции (2d) теряют эквивалентность и переходят в однократные позиции (1b) и (1c), которые находятся в верхнем и нижнем слоях слэба [Se–Ti–Se] соответственно. Обозначим их как Se^A и Se^B, где Se^A – первый, а Se^B – второй слой слэба считая от поверхности.

Несмотря на то что атомы всех слоев (кроме, вероятно, поверхностного) химически и структурно идентичны, эффект понижения симметрии приводит к существенной разнице в обработке РФД-картин в зависимости от выбранного эмиттера (Se или Ti). Так, неэквивалентность атомов-эмиттеров Se приводит к смешиванию в дифракционной картине информации, полученной от слоев Se^A и Se^B. В случае эмиттера Se^A его ближайшими соседями сверху оказываются атомы Se^B из другого слэба, разделенные с эмиттером ван-дер-ваальсовой щелью. В случае эмиттера Se^B его ближайшими соседями яв-

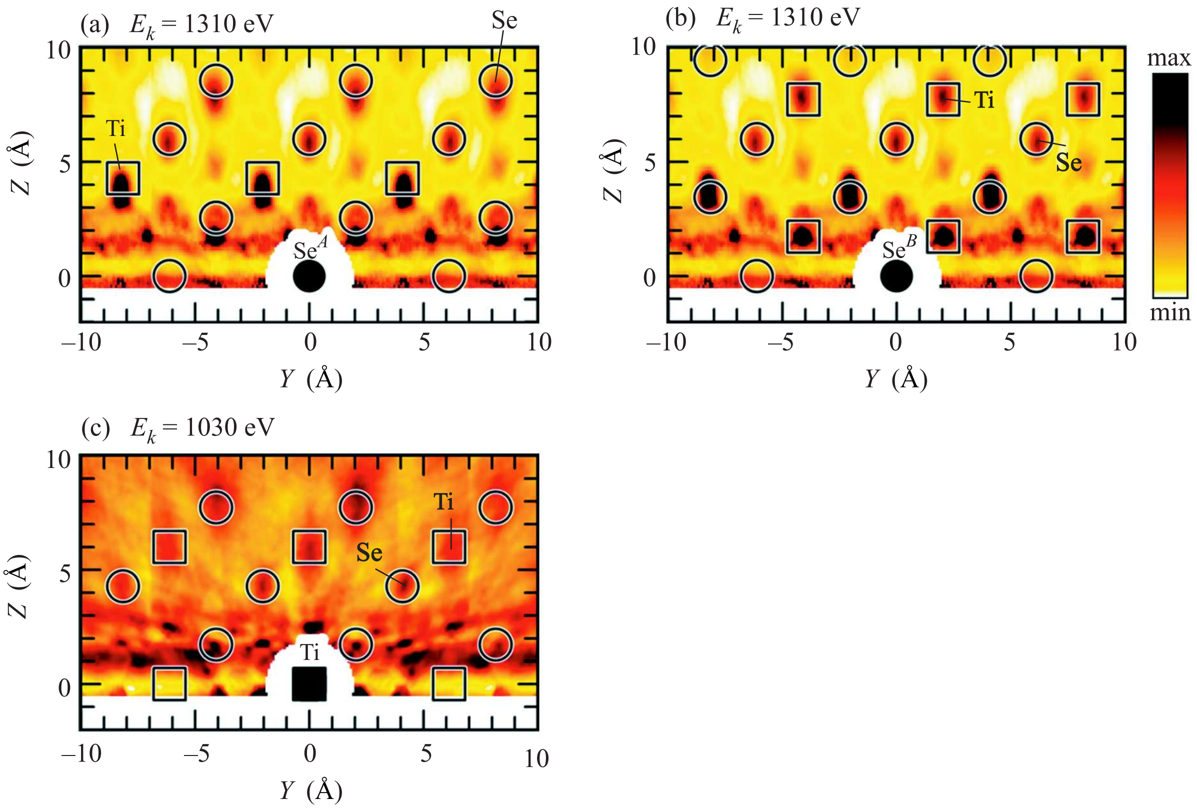

Рис. 2. Сечения (110) голографических $3D$-изображений структуры модельного кластера $1T$-$TiSe_2$, полученных путем реконструкции расчетных РФД-картин (рис. 1c, d) для эмиссии Se(LMM)-электронов селена из двух неэквивалентных позиций в решетке $1T$-$TiSe_2$: (a) – для эмиттера SeA, (b) – для Se^B и эмиссии $Ti2p$-электронов; (c) – для эмиттера Ti. На сечения (a)–(c) нанесены позиции Ti и Se в решетке модельного кластера $1T$-$TiSe_2$ относительно центрированных позиций атомов эмиттеров Ti и Se. Максимумы интенсивности соответствуют наиболее вероятным положениям атомов. Неидентифицированные максимумы интенсивности являются побочными эффектами математической процедуры восстановления по алгоритму SPEA-MEM

ляются атомы Ti, лежащие в том же слэбе. При восстановлении реального пространства из РФД-голографии Se(LMM) результатом реконструкции оказывается суперпозиция структур от двух эмиттеров: Se^A и Se^B. Подобный эффект смешения голограмм вследствие потери эквивалентности эмиттеров атомов кремния описан в работе [22]. Реконструкция РФД-голографии титана благодаря эквивалентности всех позиций эмиттера оказывается более однозначной, и полученные атомные позиции соответствуют окружению эмиттера-титана.

Кроме того, вне зависимости от сорта атома-эмиттера происходит смешивание информации о структуре, полученной от различных слоев эмиттеров. Число участвующих в фотоэмиссии слоев определяется длиной свободного пробега фото- или оже-электрона в веществе. Длину свободного пробега в приближении неупругого рассеяния λ (Å) можно оценить по формуле, предложенной в работе [23]: $\lambda = E/E_p^2[\beta \ln(\gamma E) - C/E + D/E^2]$, где E (эВ) – энергия электрона, E_p – энергия плазмона, γ, β, C и D – эмпирические коэффициенты, характеризующие материал. Для энергий, при которых проводился РФД-эксперимент, длина свободного пробега фотоэлектронов $Ti2p$ ($E \approx 1030$ эВ) составляет 16.8 Å, а оже-электронов Se(LMM) ($E \approx 1310$ эВ) – 21.8 Å. Точность определения λ $\pm 10\,\%$. За счет малой глубины выхода электроны несут информацию о структуре поверхностного слоя: трех слоев Ti, четырех слоев Se^A и четырех слоев Se^B. При этом первый слой Se^A в рамках приближения “in forward direction” не дает вклада в дифракционную картину, поскольку не имеет ближайшего окружения над собой. Чем глубже относительно поверхности расположен слой, тем меньше электронов выходит на поверхность из-за поглощения и, соответственно, тем меньше информационный вклад данного слоя в голограмму. При этом вне зависимости от глубины расположения эмиттера основной информационный вклад в картину рассеяния поступает от его ближайшего окружения, расположенного в полусфере радиусом 1 нм. Вклады от слоев третьего, и тем более четвертого слэбов [Se–Ti–Se] диселенида $TiSe_2$, считаемых от поверхности, в расчет можно не брать.

Таким образом, РФД-голограммы $Se(LMM)$ и $Ti2p$ позволяют эффективно визуализировать структуру первых двух слэбов $TiSe_2$, считая от поверхности. Строение третьего слэба можно определить по характеру положения эмиттеров относительно верхних двух слэбов.

Чтобы корректно интерпретировать $3D$-изображения атомной структуры, реконструированные из экспериментальных РФД-картин, необходима апробация метода SPEA-MEM на заранее известной структуре. Как сказано выше, нами были рассчитаны РФД-картины (рис. 1c, d) для модельного кластера $1T$-$TiSe_2$. Реконструированные из расчетных РФД-картин для эмиссии $Se(LMM)$ и $Ti2p$ $3D$-изображения сопоставлены со структурой исходного кластера $TiSe_2$. На рис. 2 приведены поперечные сечения реконструированных изображений в плоскости (110). На изображения схематично нанесены идентичные сечения фрагмента модельной структуры кластера, центрированные на позицию соответствующего эмиттера (Se^A, Se^B или Ti). По причине неэквивалентности эмиттера селена реконструкция РФД-картины $Se(LMM)$ приведена дважды – на рис. 2a и b, на которых максимумы интенсивности идентифицированы отдельно как ближайшее окружение эмиттера Se^A (рис. 2a) и отдельно как окружение эмиттера Se^B (рис. 2b). Реконструкция РФД-картины $Ti2p$ представлена на рис. 2c. Для всех картин наиболее яркие максимумы интенсивности совпадают со структурными позициями атомов модельного кластера с точностью до 0.5 Å. Это находится в пределах ожидаемого пространственного разрешения реального пространства для фотоэлектронной голографии, составляющего 0.2–0.7 Å [18].

Помимо максимумов интенсивности, которые однозначно связаны с позициями атомов титана и селена, имеются максимумы, не относящиеся к позициям атомов компонентов в решетке $1T$-$TiSe_2$. Поскольку структура исходного кластера достоверно известна, "лишние" максимумы идентифицированы как побочные эффекты метода восстановления SPEA-MEM, связанные с организацией итерационной процедуры. Данные максимумы следует исключать из рассмотрения при анализе экспериментальных $3D$-реконструкций (рис. 3a–c). Такой предварительный анализ голографии модельной структуры позволяет идентифицировать практически все максимумы интенсивности в экспериментальной реконструкции, что представляется необходимым в случае смешанных картин с неэквивалентными позициями эмиттера. Кроме того, ряд максимумов интенсивности, наблюдаемых на экспериментальной картине (рис. 3c), отсутствует на реконструкции от модельного кластера (рис. 2c). Они требуют отдельного объяснения, которое мы приведем ниже.

Важной особенностью алгоритма SPEA-MEM является возможность задания трансляционной симметрии в двух или трех направлениях пространства. Для слоистых структур, таких, как $TiSe_2$, мы использовали операции трансляции в слое. Это позволило визуализировать изменение межслоевых расстояний. Непосредственно по алгоритмам расчета SPEA-MEM можно точно установить только параметр решетки a, характеризующий расстояние между ближайшими атомами в слое гексагональной симметрии. С помощью параметра решетки реализуется алгоритм трансляции как эмиттеров, так и максимумов интенсивности внутри каждого горизонтального сечения реконструкции. Вследствие трансляционной симметрии кристалла наиболее яркие максимумы равномерно распределяются по соответствующим транслируемым позициям. Сходимость алгоритма SPEA-MEM крайне чувствительна к точности параметра a, незначительное отклонение которого от характерного значения не позволяет получить сколько-нибудь четкое изображение атомных позиций. Наилучшие сходимость и четкость максимумов интенсивности получены для параметра a, равного 3.85 Å, что на 9 % больше значения 3.53 Å, характерного для кристаллического $TiSe_2$.

Остальные параметры структуры определяются по вертикальному распределению максимумов интенсивности. Важно отметить, что в нашем случае смещения слоев упаковки в иные позиции, возможные для плотноупакованных структур, не наблюдается, т.е. политип $1T$ сохраняется для всей поверхностной структуры. К сожалению, в силу особенностей метода фотоэлектронной дифракции и приближения *in forward direction* раствор конуса эмитированных электронов таков, что позиции непосредственно вблизи эмиттера (в области от 0 до 1.5 Å), практически не просматриваются.

На основании трех картин экспериментальных реконструкций (рис. 3a–c) достаточно точно определяется позиция, находящаяся точно над атомом-эмиттером. Расстояние между этой позицией и эмиттером соответствует параметру c элементарной ячейки $TiSe_2$, который в общем случае равен расстоянию между эквивалентными атомами соседних слэ-

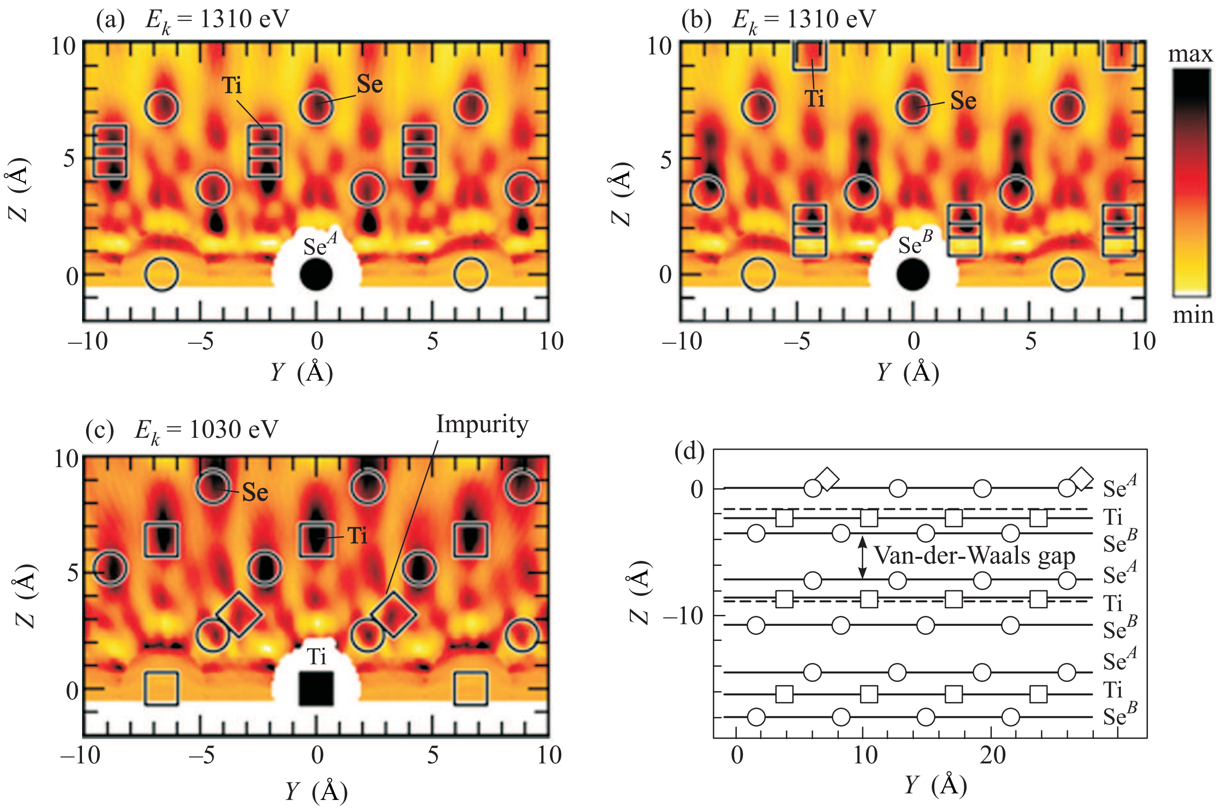

Рис. 3. Сечения (110) голографических $3D$-изображений структуры поверхности свежего скола кристалла $1T$-$TiSe_2$, полученных путем реконструкции экспериментальных РФД-картин (рис. 1a, b), для эмиссии Se(LMM)-электронов селена из двух неэквивалентных позиций в решетке $1T$-$TiSe_2$: (a) – для эмиттера Se^A, (b) – для Se^B и эмиссии Ti2p-электронов; (c) – для эмиттера Ti. На сечения нанесены позиции атомов эмиттеров Ti и Se. Максимумы интенсивности соответствуют наиболее вероятным положениям атомов. Принцип идентификации структурных позиций Ti и Se и дефекта описан в тексте. (d) – Схематическое изображение реконструированной структуры поверхности $1T$-$TiSe_2$. Штриховой линией указано положение слоев титана в идеальной структуре (в середине слэба)

бов. В полученных реконструкциях, однако, расстояние Se^A–Se^A и Se^B–Se^B между атомами селена в соседних слэбах составляет 7.2 Å (рис. 3a и b), тогда как расстояние Ti–Ti равно 6.4 Å (рис. 3c). Подобное расхождение можно объяснить смещением слоя титана и (или) увеличением толщины слэба и уменьшением ван-дер-ваальсовой щели. На рис. 3c позиции селена достаточно четко идентифицируются. Можно определить, что толщина слэба [Se–Ti–Se] на поверхности незначительно отличается от аналогичной величины для кристаллического $TiSe_2$, возрастая с 3.45 до 3.50 Å. Основное растяжение вдоль оси [001] приходится на ван-дер-ваальсову щель между слэбами. Ее размер увеличивается по сравнению с щелью в объеме кристалла на 45 % (от 2.55 до 3.7 Å).

На реконструкции окружения титана (рис. 3c) видно, что Ti-атомы смещены из середины слэба на 0.55 Å к нижнему слою селена Se^B. Основной вклад в данные позиции приходится на слой Ti первого слэба, на котором рассеиваются электроны, эмитированные из слоя Ti второго слэба. Учитывая, что расстояние между слоями титана составляет 6.4 Å, за вычетом расстояния между слоем Ti и слоем Se^B первого слэба, равного 1.2 Å, и величины ван-дер-ваальсовой щели расстояние между слоем Ti и слоем Se^A во втором слэбе составляет 1.5 Å. Таким образом, слой титана во втором слэбе смещен вверх в направлении нормали к поверхности на 0.25 Å относительно середины слэба.

Полученные данные позволяют разделить вклады от позиций титана и селена в вытянутых максимумах интенсивности на картине реконструкции, расположенных в области от 2 до 6.5 Å выше эмиттера Se (рис. 3a и b). Максимумы интенсивности, расположенные в области от 2 до 4 Å выше эмиттера, отвечают позициям селена от эмиттера Se^A в верхней области максимумов и двум позициям титана от эмиттера Se^B в нижней области максимумов. Соответственно максимумы интенсивности, расположенные в области от 3.5 до 6.5 Å выше эмиттера, суммируют в себе вклады двух позиций титана от эмиттера Se^A в нижней области максимума и вклад позиции селена от эмиттера Se^B в верхней области максимума. Подобное расхождение позиций Ti было бы возможно в случае неравномерного или волнообразного распределения атомов Ti в слэбе. Однако четкость позиций Se при эмиссии с Ti свидетельствует о фиксированности позиций титана в каждом слэбе.

Как уже отмечалось, помимо максимумов, определяющих узловые позиции Ti и Se в решетке TiSe$_2$, на картине реконструкции для Ti-эмиттера (рис. 3c) имеются дополнительные максимумы интенсивности, которые отсутствуют на восстановленной картине от РФД-голограммы модельного кластера с идеальной $1T$-TiSe$_2$-решеткой. Данные максимумы не могут быть признаны артефактами (побочными эффектами расчета). Анализ полученных позиций показывает, что они находятся на серединах трех ребер тетраэдра Se–Se, образуя треугольные группы вокруг позиции селена. В элементарной ячейке TiSe$_2$ пространственной группы $P\bar{3}m1$ положение максимумов соответствует двукратной позиции (1/2 1/2 1/2), заполняющей также середины ребер (0 0 1/2). Согласно кристаллохимическим представлениям, данные позиции не могут быть заняты атомами одновременно. Поэтому разумно предположить, что в реальном пространстве они разнесены по различным элементарным ячейкам, но сближаются в результате наложения картин от многих эмиттеров. Вероятность того, что данные позиции находятся в ван-дер-ваальсовой щели, невелика, поскольку они не занимают ни тетраэдрические, ни октаэдрические пустоты. Кроме того, в случае самоинтеркаляции атомов Se и Ti данные атомы должны проявлять себя как атомы-эмиттеры, неэквивалентные эмиттерам, лежащим внутри слэба [Se–Ti–Se]. Это привело бы к наложению на изображение еще одной картины ближайшего окружения, чего не наблюдается в эксперименте. Единственным возможным объяснением остается соответствие наблюдаемых позиций атомам на поверхности. Такие позиции могут возникать на поверхности вследствие смещения атома Se из вершины октаэдра, окружающего атом титана. Такой подъем в слое селена может быть вызван дефектом на поверхности типа Шоттки или более сложными коллективными дефектами. Судя по яркости позиции, данные дефекты не имеют статистический характер, а образуют сверхструктуру над поверхностным слоем, как это показано на рис. 3d. Возможно, в плотноупакованном слое такой дефект индуцирует ряд подобных же дефектов, распространяющихся по поверхности, которые стремятся скомпенсировать искажение плотной упаковки.

Из-за смещения позиций титана теряет смысл описание структуры через параметр ячейки c, который различен для расстояний между слоями Se и слоями Ti ближайших слэбов. Впрочем, любопытно заметить, что отношение c/a, равное 1.698 для кристаллической структуры, уменьшается до 1.662 в случае определения параметра c как расстояния между слоями титана и увеличивается до 1.87 при определении c как расстояния между слоями Se. Кроме того, измерение расстояний между атомами Ti и Se показало, что смещение с одновременным увеличением межатомных расстояний в слое приводит к тому, что длина связи Ti–Se^A во втором слэбе, равная 2.67 Å, почти совпадает с длиной связи Ti–Se^A в кристаллическом TiSe$_2$ (2.68 Å). Длина связи Ti–Se^B в первом слэбе значительно меньше (2.52 Å). Это может быть связано с дефектностью верхнего слоя Se^A.

Таким образом, по данным фото- и оже-электронной эмиссии с атомов Ti и Se соответственно нам удалось реконструировать структуру TiSe$_2$, охватывающую 128 атомов нескольких поверхностных слэбов [Se–Ti–Se]. Схема реконструкции структуры поверхности приведена на рис. 3d. Поверхностная структура $1T$-TiSe$_2$ состоит из трех слэбов толщиной 3.5 Å, разделенных ван-дер-ваальсовой щелью 3.7 Å. Расстояние между ближайшими атомами в каждом слое составляет 3.85 Å. Предполагается, что слои титана в первом и втором слэбах смещены в противоположные стороны в направлении, перпендикулярном поверхности. Такой поверхностной структуре может быть сопоставлена элементарная ячейка пространственной группы $P3$ с параметрами $a' = 3.85$ Å, $c' = 14.4$ Å, где c' соразмерен удвоенному периоду элементарной ячейки c кристаллического TiSe$_2$. Все атомные позиции в такой ячейке однократны и заданы следующим образом: Se^A занимает позиции (000) и (0 0 1/2), Se^B – (1/3 2/3 z_1) и (1/3 2/3 $1/2 + z_1$), Ti – (2/3 1/3 $z_1 + z_2$) и (2/3 1/3 $1/2 + z_1 + z_3$), где $z_1 = 0.257$, $z_2 = 0.139$, $z_3 = 0.083$ и характеризуют, соответственно, величину ван-дер-ваальсовой щели и смещения слоев Ti в первом и втором слэбах. Такая элементарная ячейка транслируется вдоль осей [100] и [010], т.е. в плоскости поверхности. Предположительно на глубине, большей c', атомное строение приближается к кристаллической структуре TiSe$_2$. По крайней мере структура третьего слэба практически совпадает с объемной.

В заключение отметим, что методы фото- и оже-голографии позволяют с атомным разрешением изучать структуру поверхности твердых тел, в частности устанавливать политип структуры, оценивать релаксационные эффекты на поверхности относительно объема кристалла и т.д. В случае многокомпонентных соединений появляется возможность восстанавливать индивидуальные $3D$-картины ближайшего окружения каждого сорта атомов, а в перспективе – атомов одного сорта, находящихся в разных химических состояниях. Традиционный метод рентгеновской фотоэлектронной дифракции включает в себя эксперимент, в процессе которого записываются дифракционные 2π-картины для эмиссии электронов из атомов поверхностного слоя, и теоретические расчеты таких же 2π-картин для модельных кластеров, описывающих структуру поверхности. Путем их сопоставления ищется оптимальный вариант структуры. В случае фотоэлектронной голографии экспериментальные РФД-картины представляются как голограммы и из них восстанавливаются $3D$-образы атомной структуры вокруг атомов-эмиттеров в реальном пространстве. Использование алгоритма SPEA-MEM позволяет проводить эту процедуру на новом качественном уровне. При этом, однако, возникают сложности в интерпретации конечных реконструкций. На данном этапе полезно вновь обратиться к РФД-моделированию исследуемой поверхности, рассчитать теоретические дифракционные картины и провести обратную процедуру реконструкции моделируемого кластера. Подобный подход позволяет выявить артефакты используемого для реконструкции алгоритма SPEA-MEM и детально исследовать отклонения структуры реальной поверхности от идеальной структуры, свойственной, например, объему изучаемого кристалла.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 10-03-96047-р_урал_а, 11-03-00063-а.

---

1. C. S. Fadley, *Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science*, Plenum Press, N.Y., 1990.
2. C. Westphal, Surf. Sci. Rep. **50**, 1 (2003).
3. Е. В. Шалаева, М. В. Кузнецов, ЖСХ **44**, 518 (2003).
4. A. Szöke, *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications* (eds. by D. T. Attwood and J. Bokor), AIP conf. proc. **147**, AIP, N.Y., 1986, p. 361.
5. D. Gabor, Nature **161**, 777 (1948).
6. J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **61**, 1356 (1988).
7. J. J. Barton, Phys. Rev. Lett. **67**, 3106 (1991).
8. G. R. Harp, D. K. Saldin, and B. P. Tonner, Phys Rev. Lett. **65**, 1012 (1990).
9. L. J. Terminello, J. J. Barton, and D. A. Lapiano-Smith, Phys Rev. Lett. **70**, 599 (1993).
10. И. И. Огородников, А. С. Разинкин, М. В. Кузнецов, ПСиС **28**, 24 (2011).
11. F. J. Garcia de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, Phys. Rev. B **63**, 075404 (2001).
12. T. Matsushita, F. Z. Guo, M. Suzuki et al., Phys. Rev. B **78**, 144111 (2008).
13. T. Matsushita, F. Matsui, H. Daimon et al., J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **178–179**, 179 (2010).
14. R. Denecke, R. Eckstein, L. Ley et al., Surface Science, Proceedings of the 14th Eur. Conf. B **331–333**, 1085 (1995).
15. А. С. Разинкин, А. Н. Еняшин, Т. В. Кузнецова и др., ЖСХ **51**, 765 (2009).
16. K. Rossnagel, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 213001 (2011).
17. В. Г. Плещев, А. Н. Титов, А. В. Куранов, ФТТ **39**, 1618 (1997).
18. S. Omori, L. Zhao, S. Marchesini et al., Phys. Rev. B **65**, 014106 (2001).
19. F. Groenvold and F. J. Langmyhr, Acta Chem. Scand. **15**, 1949 (1961).
20. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, М.: Наука, 1986, 368 с.
21. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок ближний и дальний и порядок в твердом теле*, М.: Физматлит, 2007, 856 с.
22. G. S. Herman, S. Thevuthasan, T. T. Tran et al., Phys. Rev. Lett. **68**(5), 650 (1992).
23. S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, Surf. and Interface Anal. **21**, 165 (1994).