



# Фотоэлектронная дифракция и спектроскопия поверхности

Кузнецов М.В

*Институт химии твердого тела УрО РАН*

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



- **Методы анализа поверхности:**
  - Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), Оже-спектроскопия;
  - Рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД), Оже-дифракция;
  - Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), спектроскопия.
  
- **Фотоэлектронная дифракция – метод структурного анализа поверхности:**
  - основные принципы метода;
  - техника эксперимента;
  - области применения;
  
- **Примеры совместного использования РФЭС, РФД и СТМ.**
  
- **Заключение**





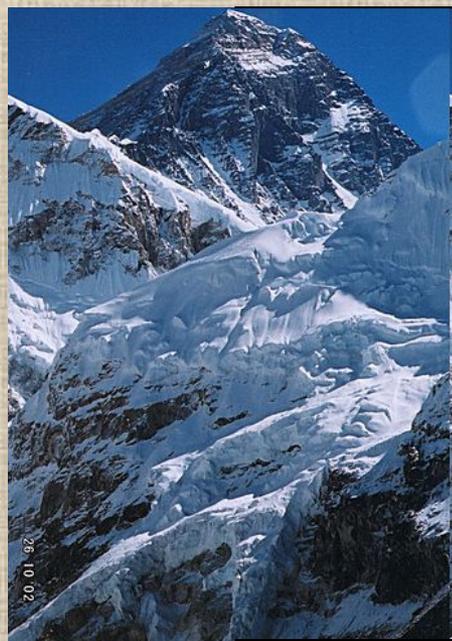
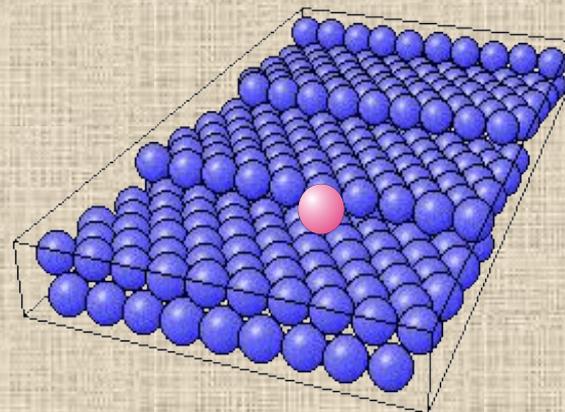
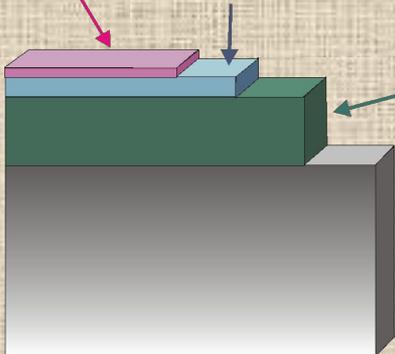
# Что мы называем поверхностью?

Поверхность  
(1 нм, 1-3  
атомных слоя)

Ультратонкие пленки  
(от 1 до 10 нм,  
3-30 атомных слоев)

тонкие пленки  
(от 10 нм до 1 мкм,  
30-300 атомных слоев)

← Объем

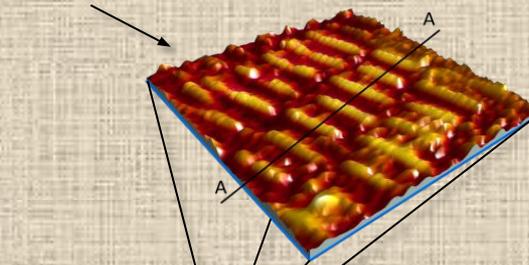


8848 м

1 мм



1 нм

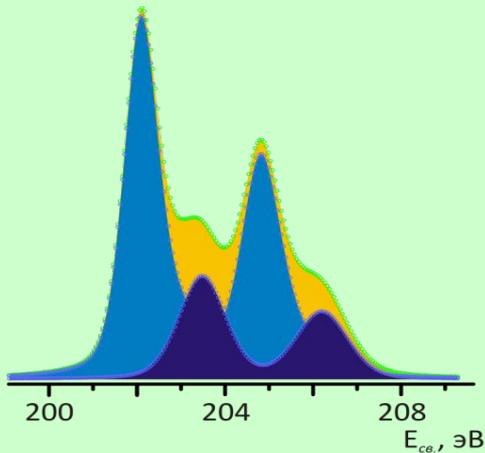
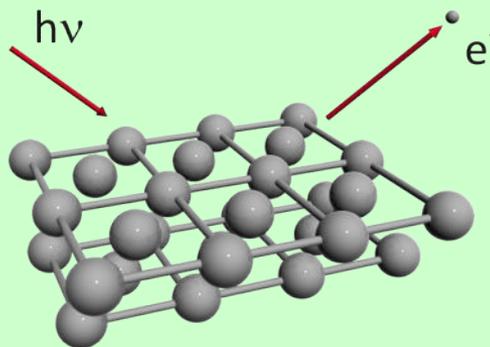


1 см



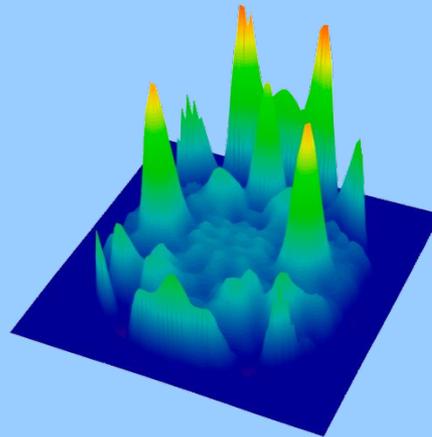
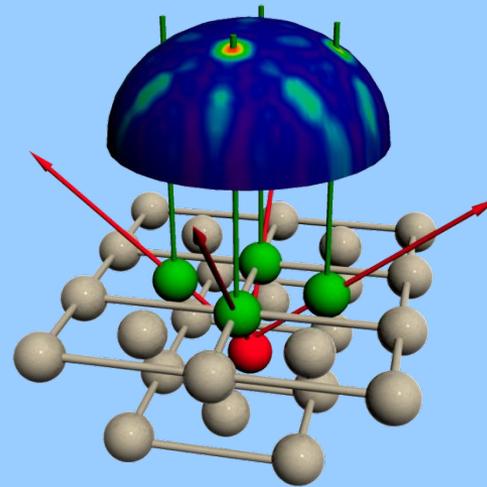
# Методы исследования поверхности

## Спектроскопия (РФЭС, ЭОС)



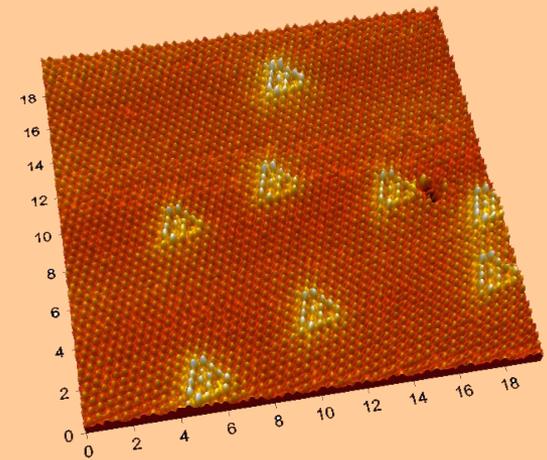
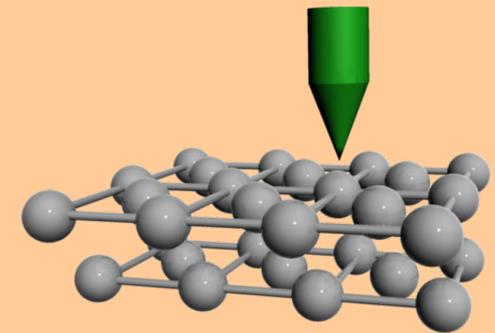
Состав, электронная структура, химическая связь

## Дифракция (РФД, ДМЭ)



Атомная структура

## Микроскопия (СТМ, СТС)



Топология, атомная структура



ЦКП "Электронная спектроскопия поверхности и СТМ-микроскопия поверхности" ИХТТ УрО РАН



# Электронный спектрометр ESCALAB МК II + СТМ-микроскоп VT Omicron

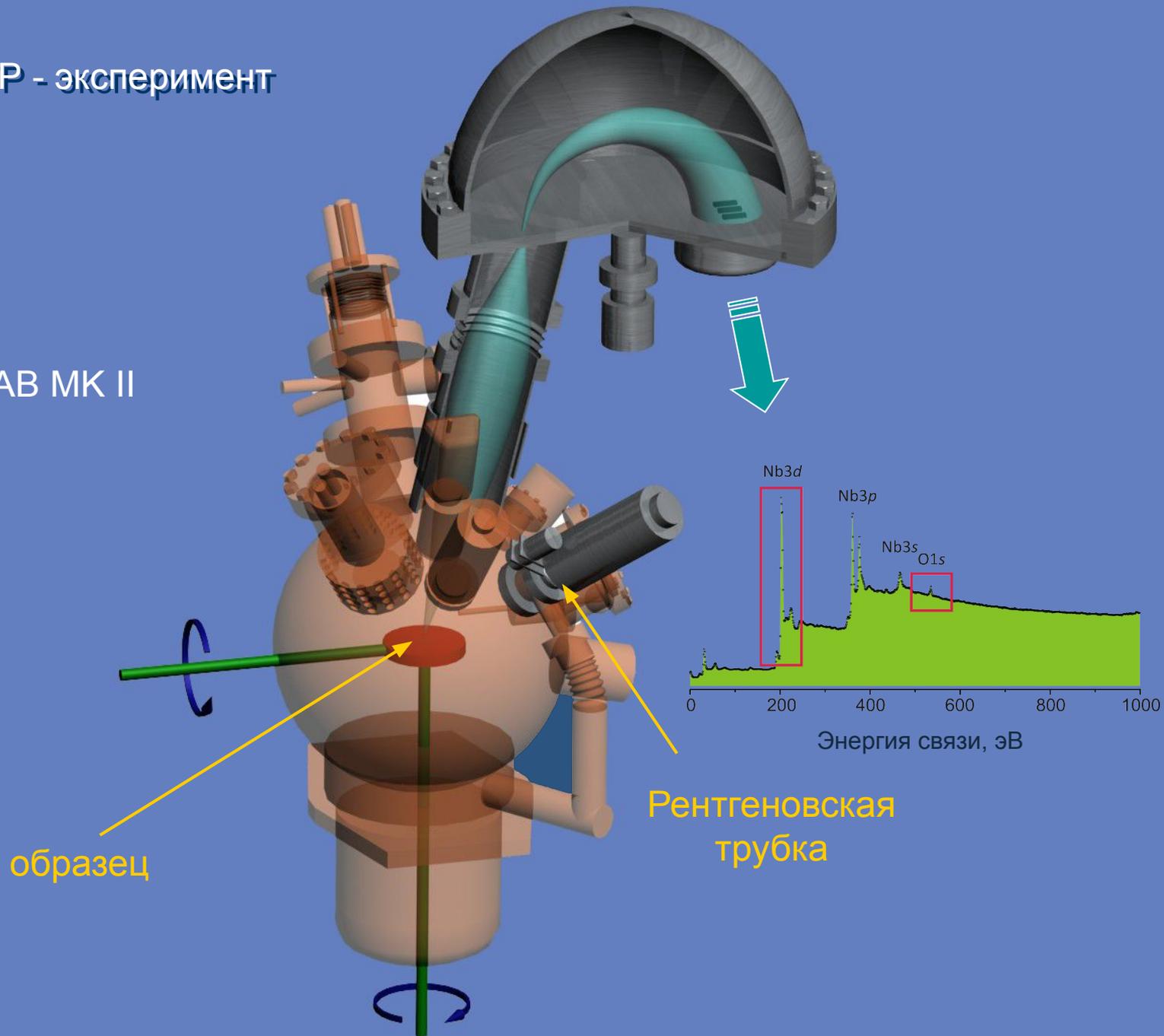
- РФЭС УР
- ЭОС
- РФД
- ВИМС
- СТМ
- осаждение пленок
- подготовка поверхности





# РФЭС УР - эксперимент

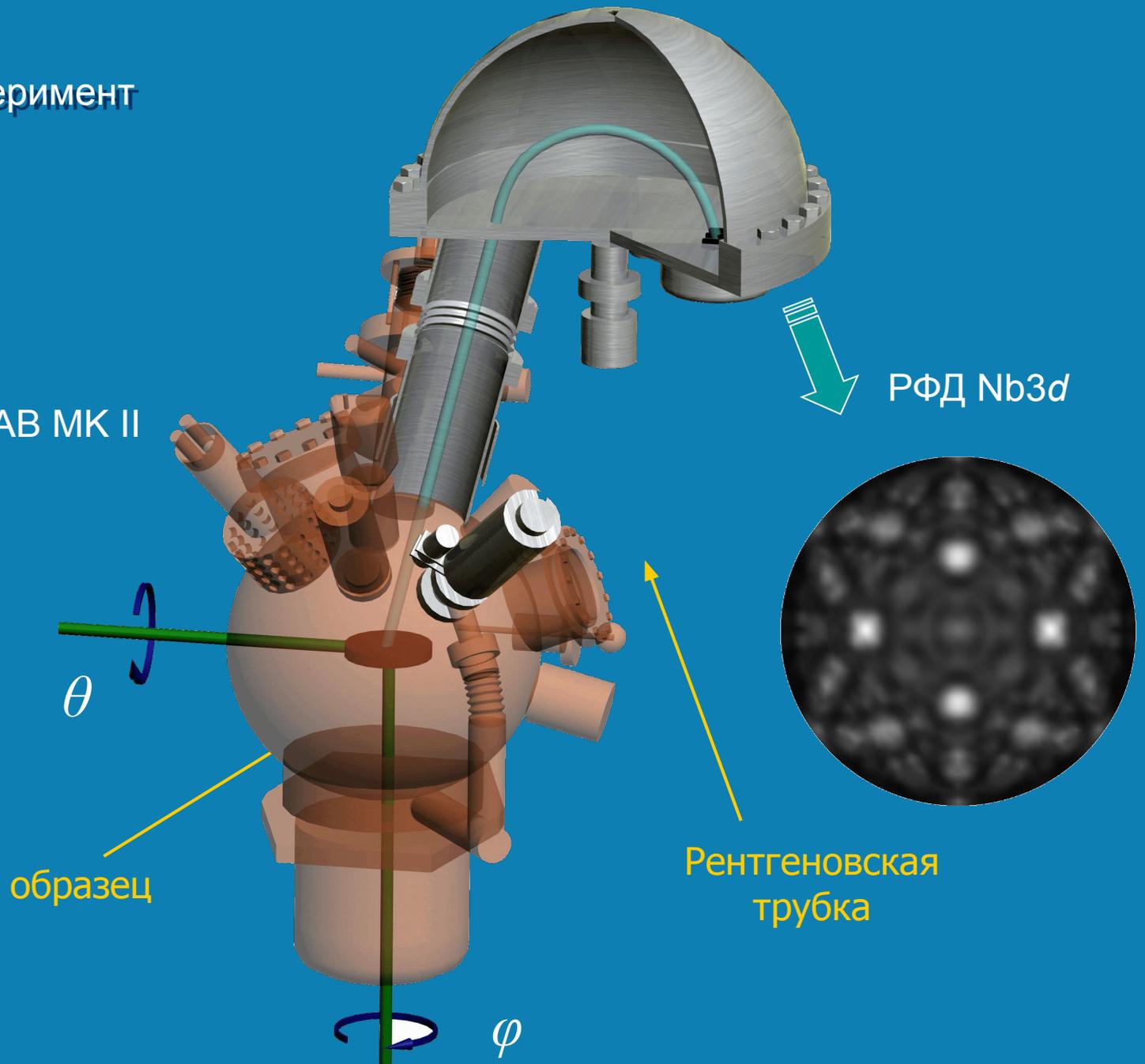
ESCALAB MK II





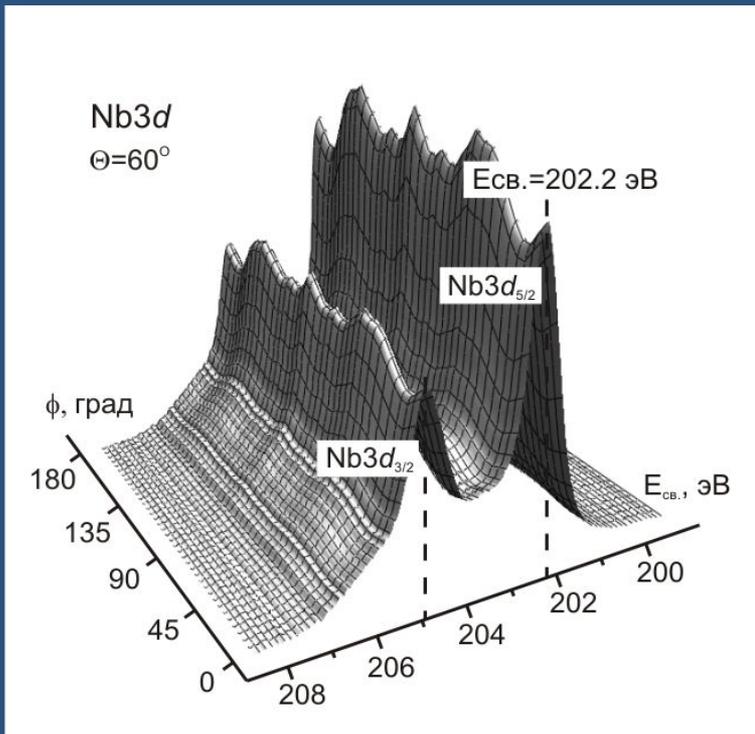
# РФД-эксперимент

ESCALAB MK II

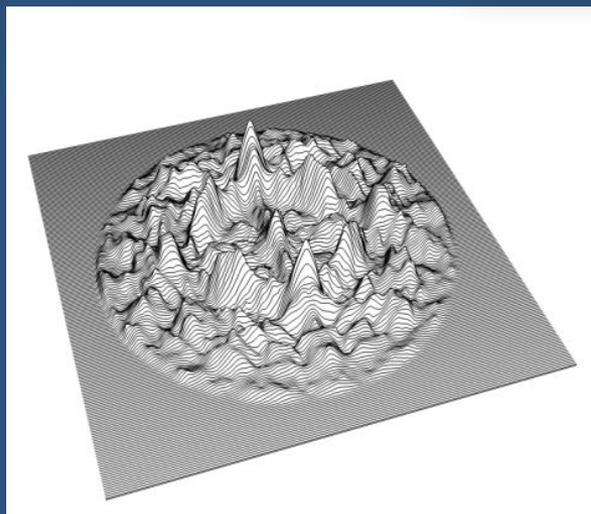
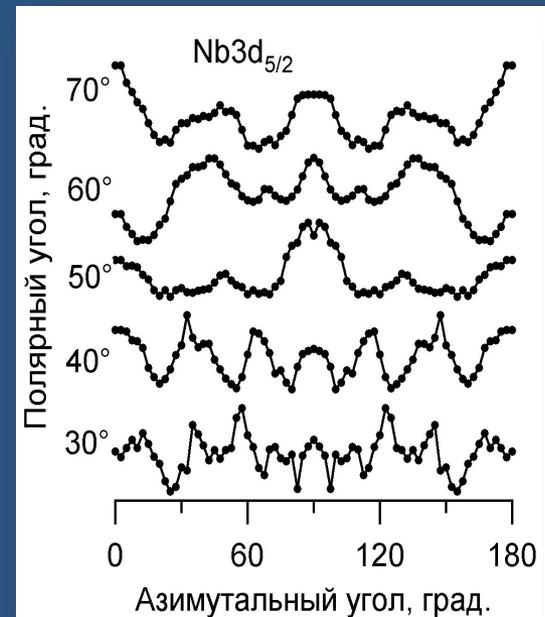




# Угловая зависимость Nb3d-линии поверхности Nb(110) → 2π-картина

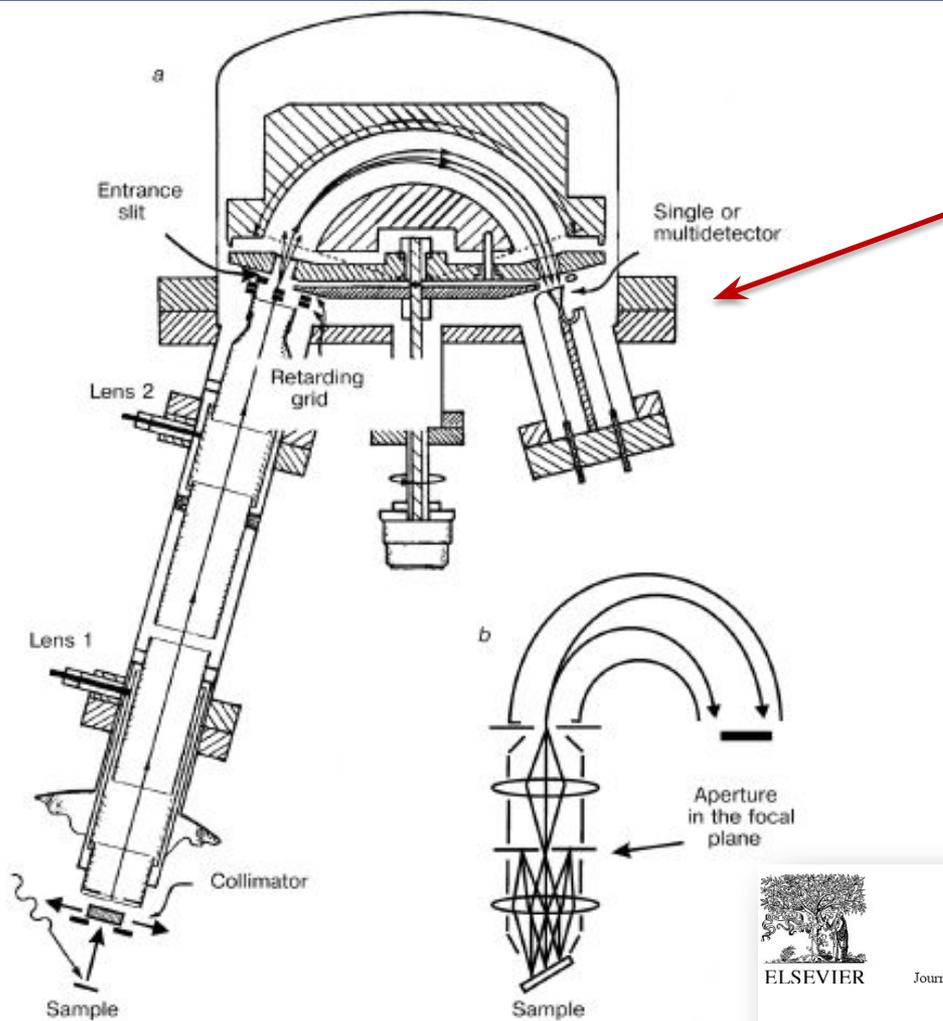


$$\chi = (I - I_0) / I_0$$





# Фотоэлектронная дифракция: угловое разрешение



R. C. White, C. S. Fadley, and R. Trehan,  
*J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 41, 95-124 (1986).



Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 113 (2001) 199–205

JOURNAL OF  
ELECTRON SPECTROSCOPY  
and Related Phenomena

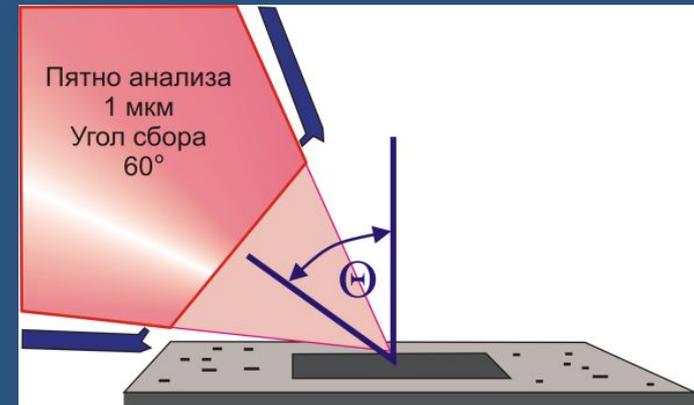
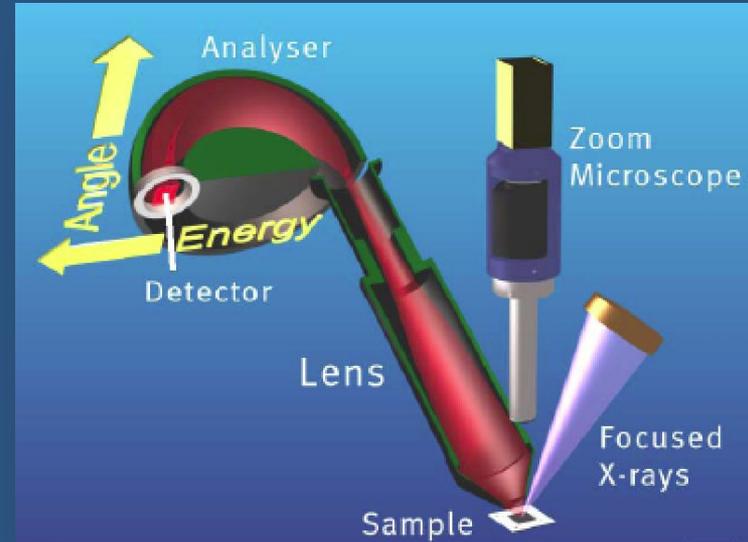
[www.elsevier.nl/locate/elspec](http://www.elsevier.nl/locate/elspec)

Design of a new high angle-resolving electron energy analyzer

Susumu Shiraki\*, Hideshi Ishii, Yoshimasa Nihei



# Спектрометр Theta Probe (Thermo Scientific)



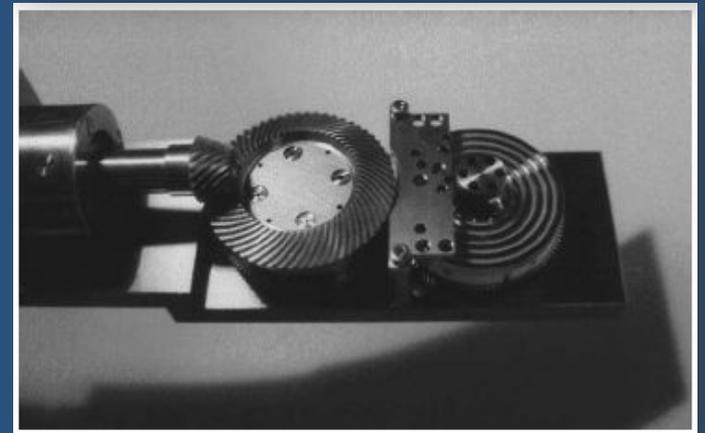
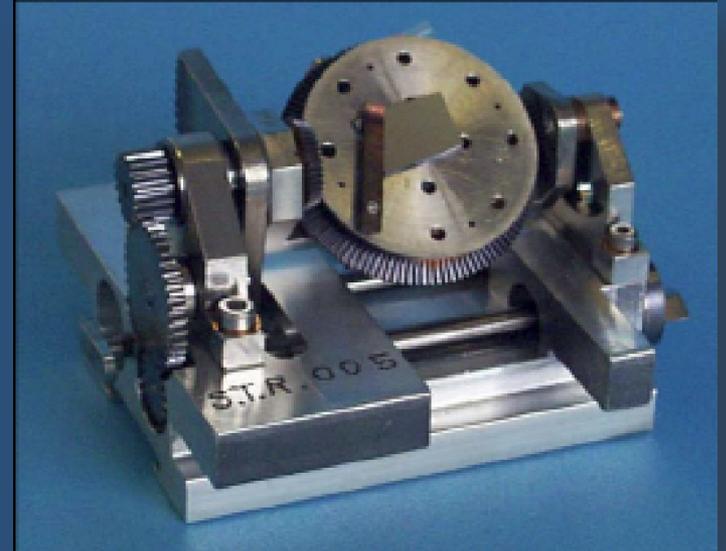
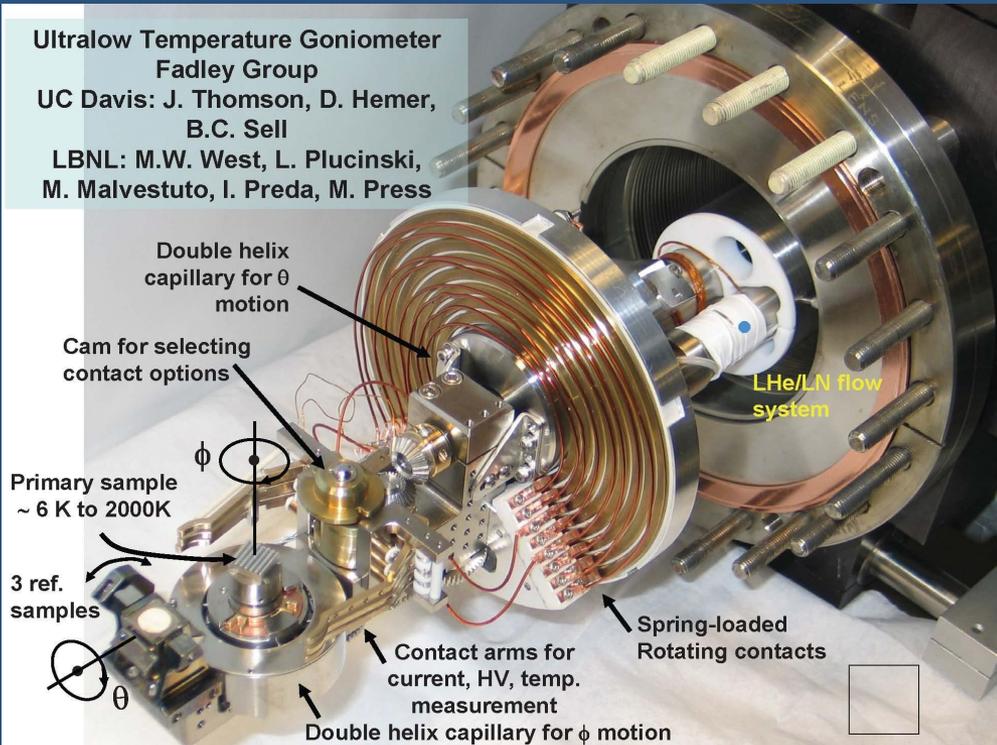


# Держатели образцов, используемые для РФЭС УР- и РФД-экспериментов: организуется вращение образцов по азимутальному ( $\phi$ ) и полярному ( $\theta$ ) углам

Ultralow Temperature Goniometer  
Fadley Group

UC Davis: J. Thomson, D. Hemer,  
B.C. Sell

LBL: M.W. West, L. Plucinski,  
M. Malvestuto, I. Preda, M. Press





# РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ

## Эксперимент

**преимущества:**  
• время эксперимента  
• подготовка образцов

**Лабораторный спектрометр**

**преимущества:**  
• высокая интенсивность  
• энергетическое разрешение  
• вариация энергии  
• поляризация фотонов

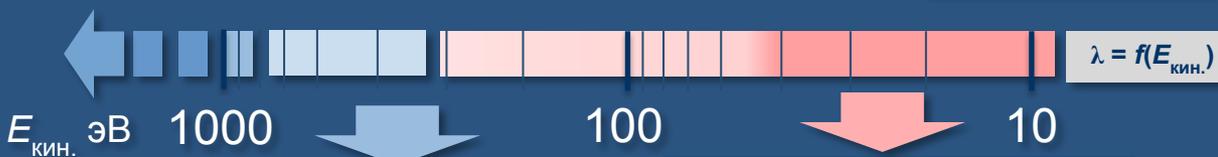
**Синхротронное X-излучение**

**РФД со сканированием по углу**

**информация:**  
• геометрия рассеивающего кластера

**РФД со сканированием по энергии**

**информация:**  
• межатомные расстояния в рассеивающем кластере



- работает модель прямого рассеивания "in forward direction" и s-приближение;
- для интерпретации часто не требуется проведение расчетов;
- жесткое РФД при  $h\nu > 5$  кэВ

- прямое и обратное рассеивание электронов;
- влияние орбитального момента;
- для интерпретации требуются количественные расчеты;
- чувствительность к поверхности.

## Угловые зависимости фотоэмиссии $I(\theta)$ , $I(\phi)$ , полные $2\pi$ -картины РФД

- поверхность монокристаллов (симметрия, релаксационное сжатие или растяжение поверхностных слоев и т.д.);
- РФД с разрешением химических состояний элементов;
- структура и позиции адсорбата на поверхности;
- рост эпитаксиальных слоев на поверхности;
- структура слоев под поверхностью, гетероструктуры;
- магнитная структура ближнего порядка.

**РФД-голография**

**3D-образ структуры рассеивающего кластера**

## Моделирование

анализ РФД-картин в приближении "in forward direction" в случае высоких  $E_{кин.}$  и простых систем

**РФД со сканированием по энергии**

моделирование осциллирующей функции  $\chi(E) = I(E) - I_0(E) / I_0(E)$  в приближениях одно- или многократного рассеяния.

**РФД со сканированием по углу**

моделирование рассеивающего кластера в приближении одно или многократного рассеяния сферических волн (SSC-SW, MSC-SW)

суперпозиция модельных РФД-картин от нескольких неэквивалентных рассеивающих кластеров, наилучшим образом описывающих эксперимент.

R-фактор достоверности:

$$R = \frac{\sum (|I_{теор.} - I_{экс.}|)}{\sum I_{экс.}}$$

**MSCD**

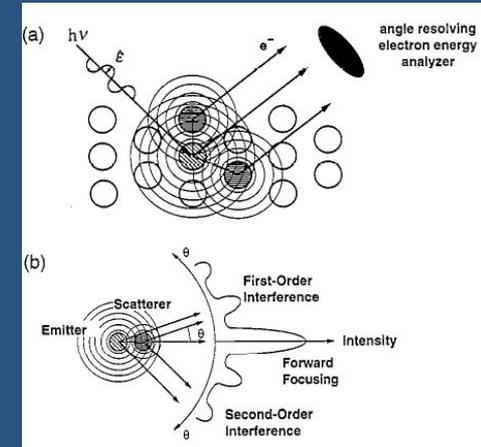
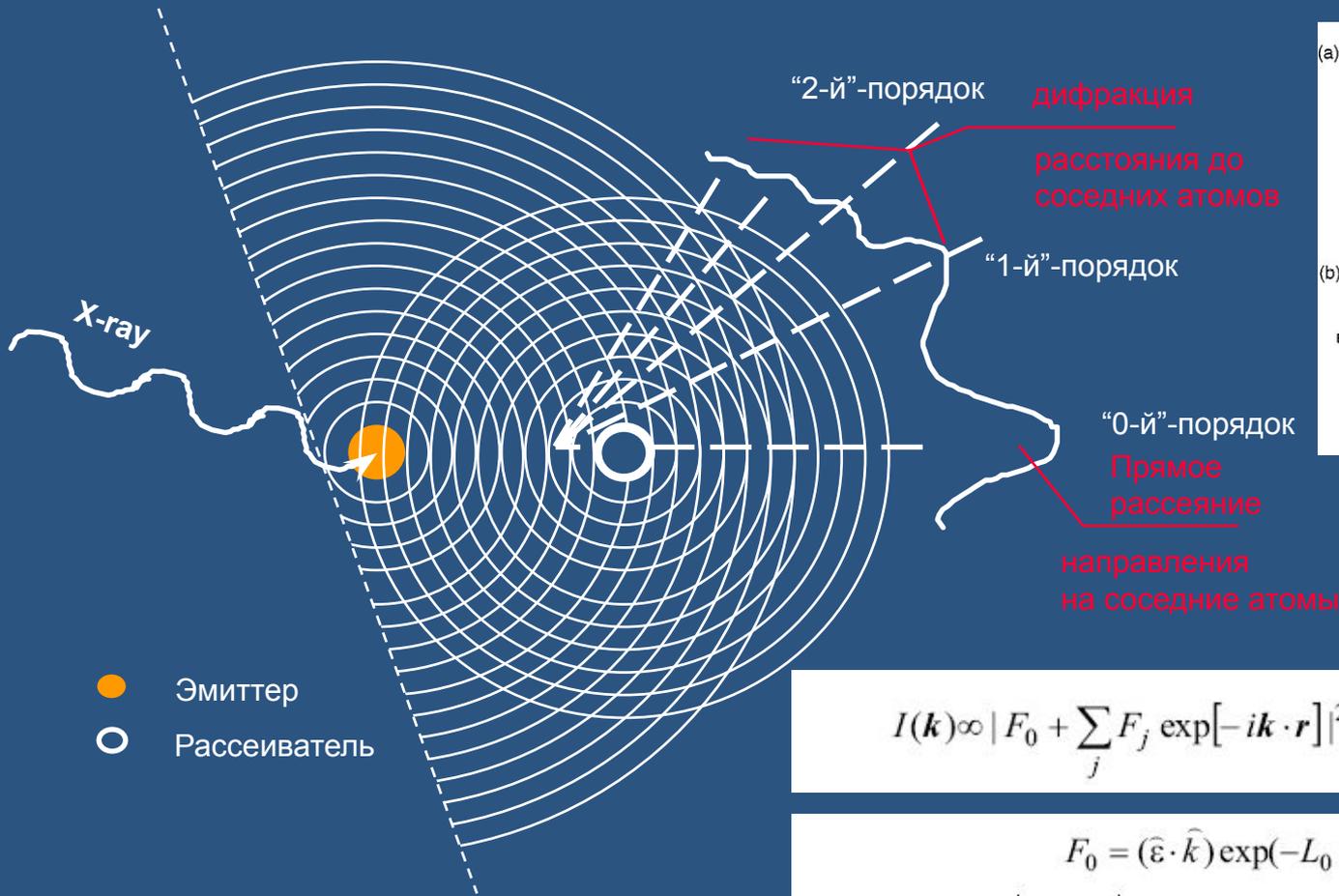
Multiple Scattering Calculation of Diffraction

**EDAC**

Electron Diffraction in Atomic Clusters



# Рентгеновская Фотоэлектронная Дифракция



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

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

где

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

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

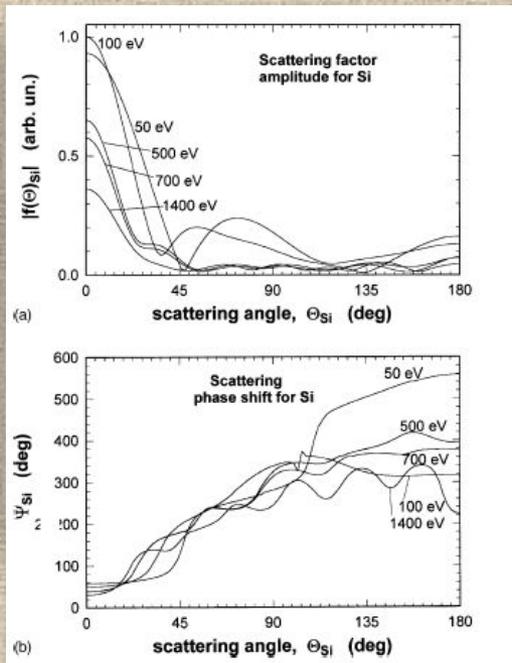
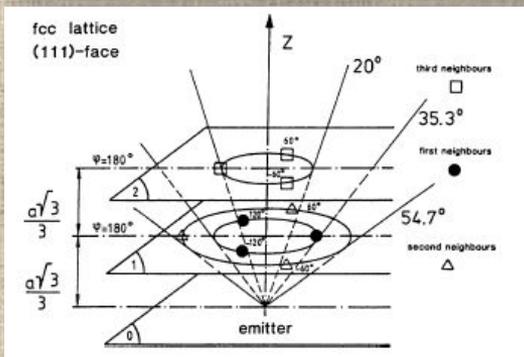
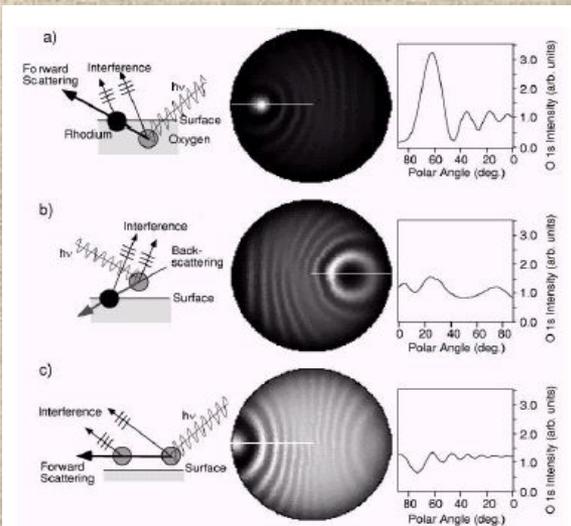
$$I(\mathbf{k}) \propto |F_0|^2 + \sum_j [F_0^* F_j \exp\{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\} + F_0 F_j^* \exp\{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j\}] +$$

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



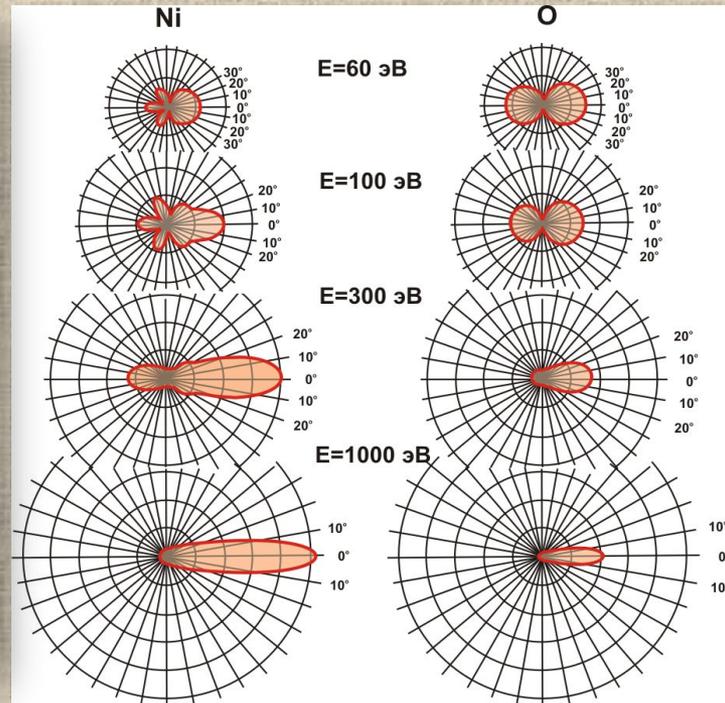
# РФД: рассеяние фотоэлектронов на соседних атомах.

## Зависимость амплитуды и фазы рассеяния электрона от угла, кинетической энергии электрона и типа атома-рассеивателя



**Факторы рассеяния амплитуды и фазы как функции кинетической энергии электрона и угла рассеяния  $\theta$ .**

*C. Westphal // Surf.Sci.Reports 50 (2003) 1–106*



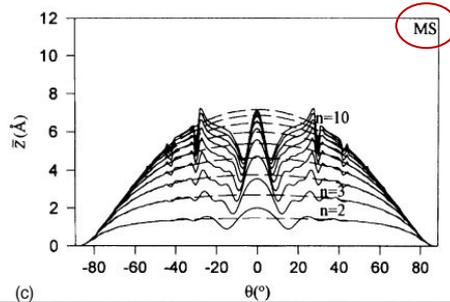
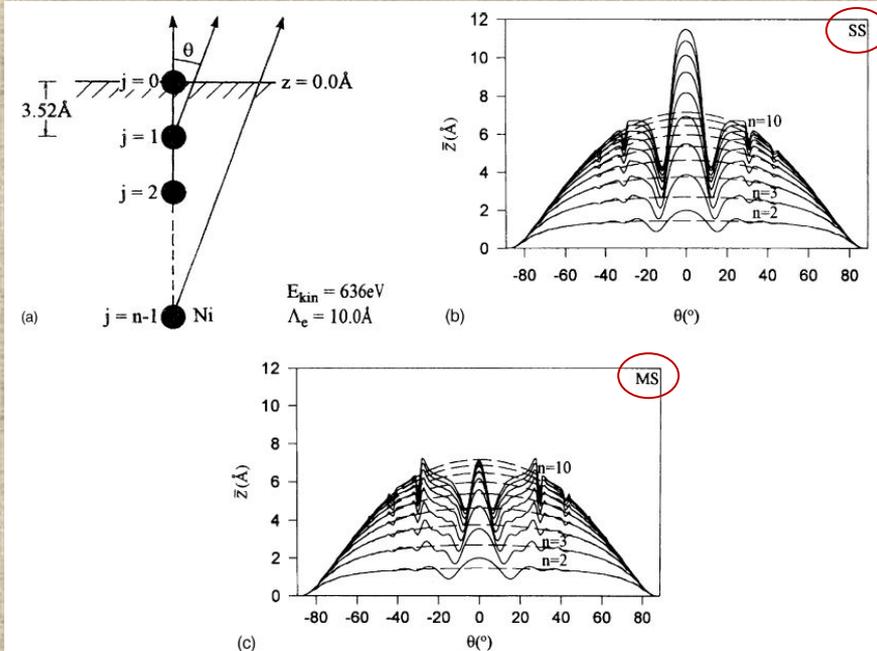
**Угловое распределение амплитуды рассеяния электрона  $|f(\theta)|$  на атомах Ni и O при энергии электрона 60-1000 эВ.**

*Xu M.L., Barton J.J., Van Hove M.A.// PRB,1989, 39,8275*

- При энергиях выше ~500 эВ амплитуда рассеяния фокусируется в прямом направлении от атома-эмиттера в направлении детектора через атом-рассеиватель. Для кинетических энергий 50-100 эВ амплитуда рассеяния выглядит более широко, дополнительно распространяясь без фокусировки в обратном направлении.
- Сдвиг фазы рассеяния также зависит от угла рассеяния и кинетической энергии электрона. В прямом направлении или при небольших углах рассеяния рассчитанный сдвиг фазы рассеяния мал. Это в сочетании с фактом высокой анизотропии амплитуды рассеяния в прямом направлении часто называют "прямым рассеянием" или "прямой фокусировкой", данный эффект может быть использован для структурного анализа.



# РФД: рассеяние фотоэлектронов на соседних атомах. Эффект фокусировки в расчетах однократного рассеяния электронов

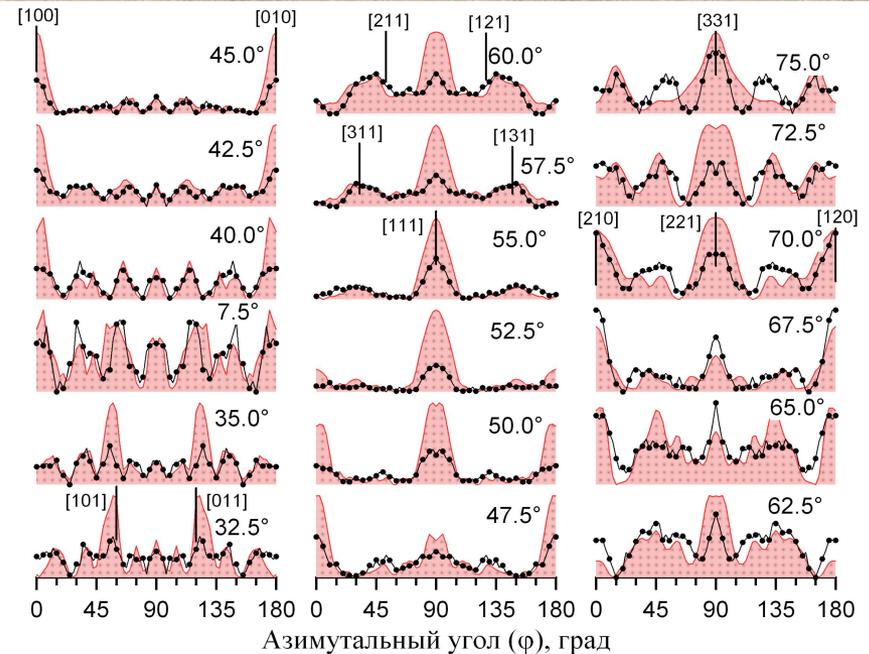
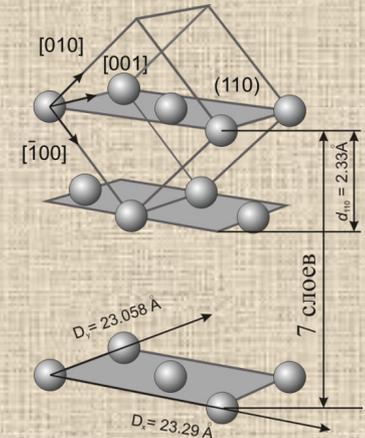


S.D. Ruebush et al. // Surf. Sci. 328 (1995) 302

Серия азимутальных зависимостей интенсивности фотоэмиссии Nb3d ( $E_{кин} = 1050$  эВ): экспериментальных для грани Nb(110) (точечные линии) и рассчитанных в приближении однократного рассеяния (SSC-SW) на модельном семислойном кластере с оцк-решеткой и ориентацией вдоль [110] (сплошные линии).

**Вывод:** расчеты в приближении однократного рассеяния Эффективны только для поверхностных систем в 1-2 монослоя. В иных случаях требуется проводить расчеты с учетом эффектов многократного рассеяния

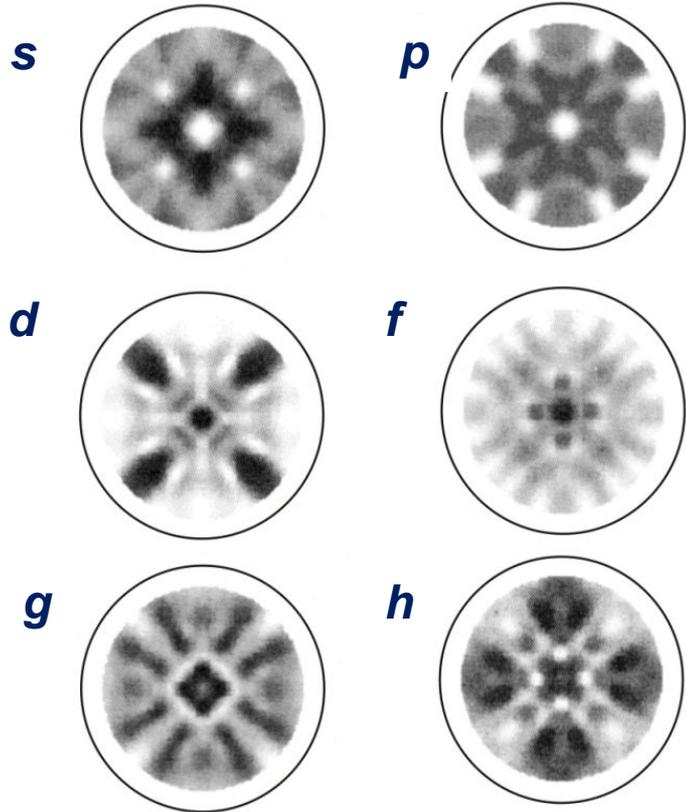
В расчетах достаточно учитывать  
5-6 актов рассеяния



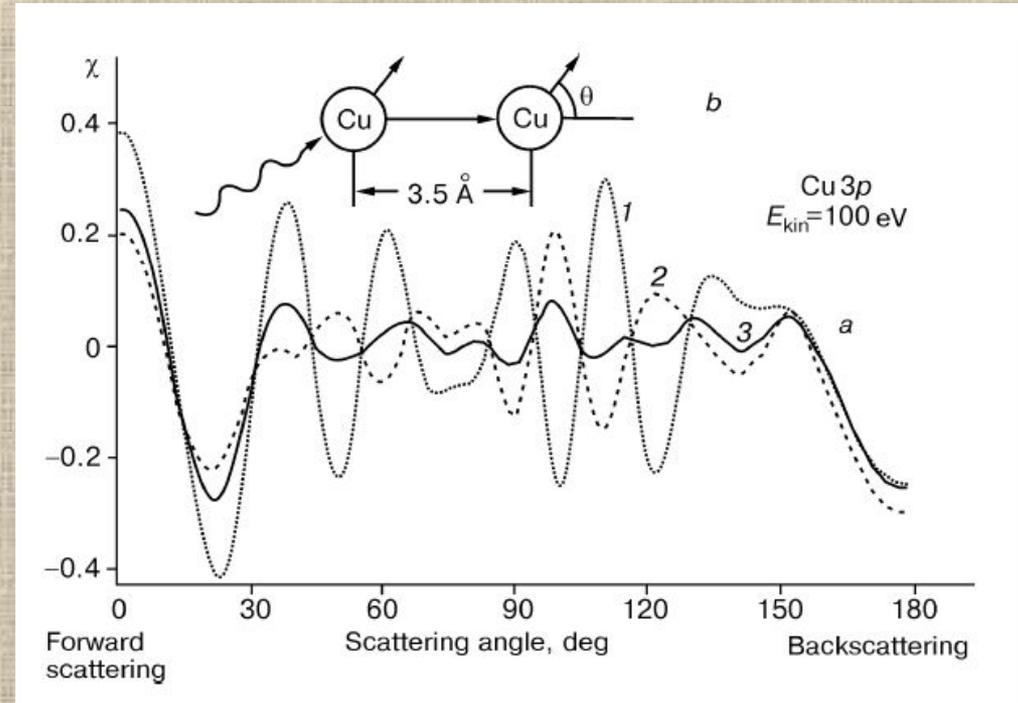


# Фотоэлектронная дифракция:

зависимость РФД-эффектов от орбитального углового момента электрона



T. Greber, J. Osterwalder, D. Naumovic, et al., PRL, 69, 1947 1992)



D. J. Friedman and C. S. Fadley, JESRP, 51, 689 (1990)

Нормализованная интенсивность  $\chi(\theta)$  для фотоэлектронов Cu3p ( $E_{кин} = 100$  эВ,  $l_i = 1$ ) в двухатомной системе эмиттер-рассеиватель. Приведены  $\chi(\theta)$  для  $l_f = l_i - 1$  (1) и  $l_i + 1 = 2$  (2) и интерференционный вклад для обоих конечных состояний (3).

РФД 2π-проекции дифракции электронов ( $E_{кин} = 60$  эВ) на поверхности Cu(001) в приближении однократного рассеяния сферических волн. При низких кинетических энергиях тип волны электрона сильно влияет на вид РФД-картины.

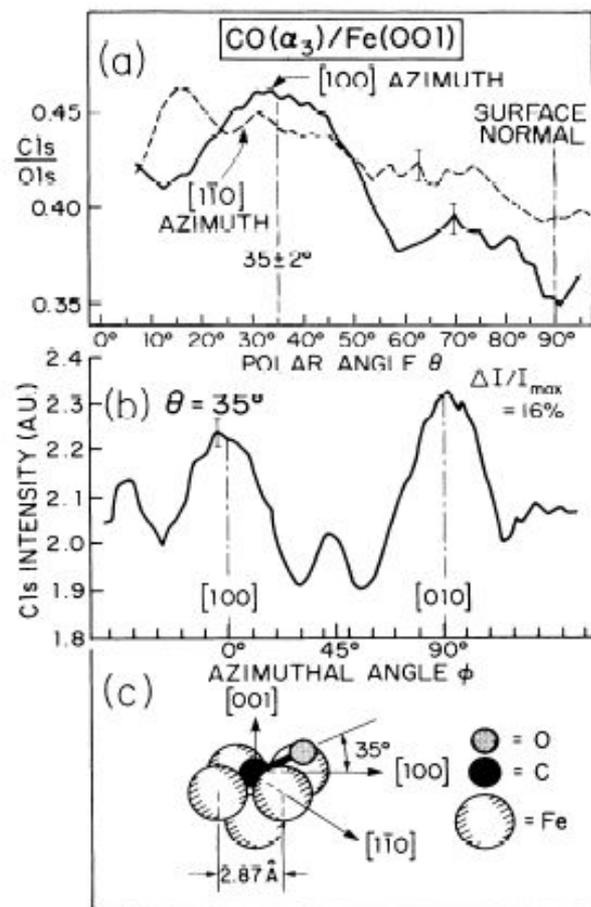


FIG. 1. (a) Experimental polar scans of the C 1s/O 1s intensity ratio for the  $\alpha_3$  state of CO on Fe(001). Curves are shown for two azimuths: [100] (solid curve) and [110] (dashed curve). (b) Experimental azimuthal scan of the C 1s intensity for the  $\alpha_3$  state of CO at a polar angle of  $35^\circ$  with respect to the surface. (c) The bonding geometry deduced from these data.

## Ориентация физсорбированных молекул на поверхности

часто достаточен анализ в приближении  
“in forward direction”

VOLUME 63, NUMBER 3

PHYSICAL REVIEW LETTERS

17 JULY 1989

### Structure of an Unusual Tilted State of CO on Fe(001) from X-Ray Photoelectron Diffraction

R. S. Saiki, G. S. Herman, M. Yamada,<sup>(a)</sup> J. Osterwalder,<sup>(b)</sup> and C. S. Fadley

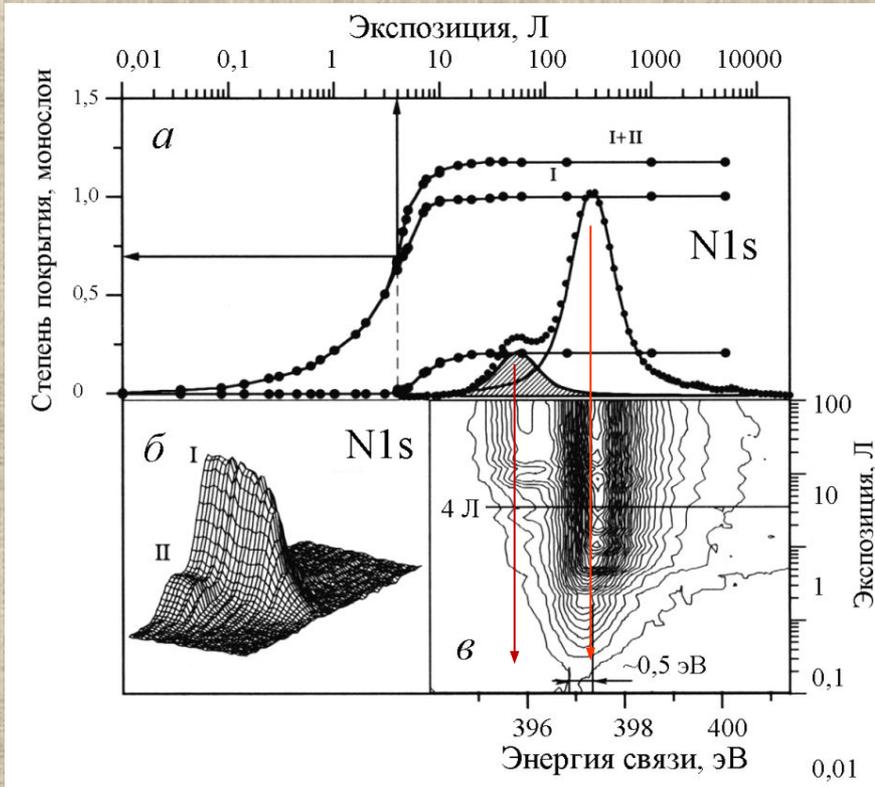
Department of Chemistry, University of Hawaii, Honolulu, Hawaii 96822

(Received 8 August 1988)

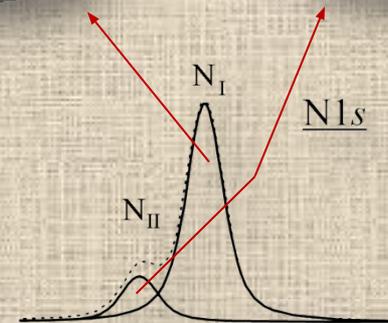
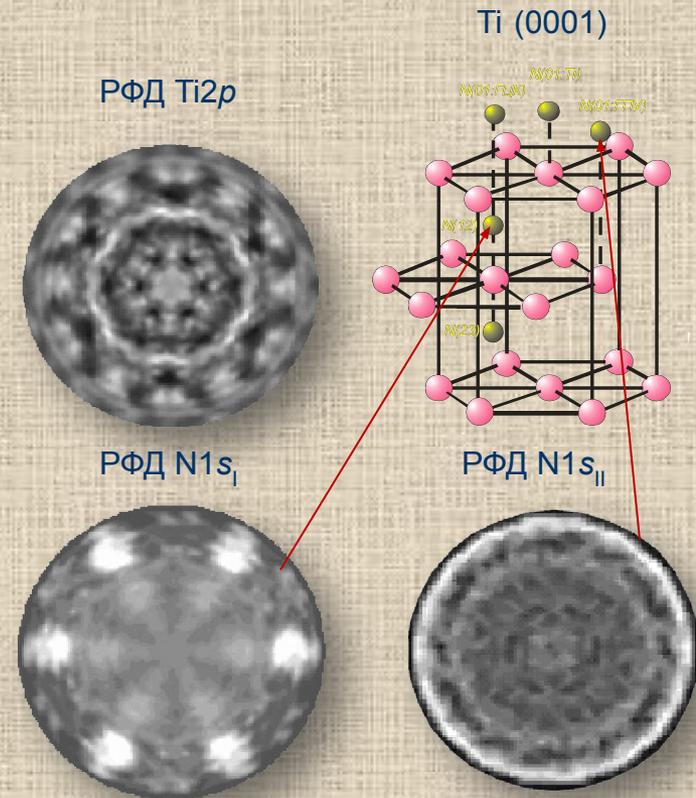
The highly tilted  $\alpha_3$  state of CO on Fe(001) has been studied using combined polar and azimuthal x-ray photoelectron diffraction. A more accurate structural picture is derived, with the molecule being tilted at an angle of  $55^\circ \pm 2^\circ$  with respect to the surface normal along  $\langle 100 \rangle$  azimuths and probably occupying fourfold hollows. An estimate is also made of the vertical C distance above the Fe surface. The utility of combined  $\theta/\phi$  x-ray photoelectron diffraction measurements for such unusual adsorbate structures is demonstrated.



# РФЭС и РФД анализ адсорбции $N_2$ на $Ti(0001)$



РФЭС-анализ адсорбции  $N_2$  на  $Ti(0001)$  при  $T=300$  К:  
а - кинетика адсорбции азота на поверхностных центрах  $N_I$ - и  $N_{II}$ -типа;  
б - изменение интенсивности и формы спектров  $N1s$  в процессе адсорбции азота;  
в - карта распределения интенсивности  $N1s$ -спектра в зависимости от экспозиции адсорбции, при низких экспозициях наблюдается сдвиг  $N1s$ -уровня (полоса I) на 0,5 эВ, при экспозиции 4,2 Л в спектре появляется полоса



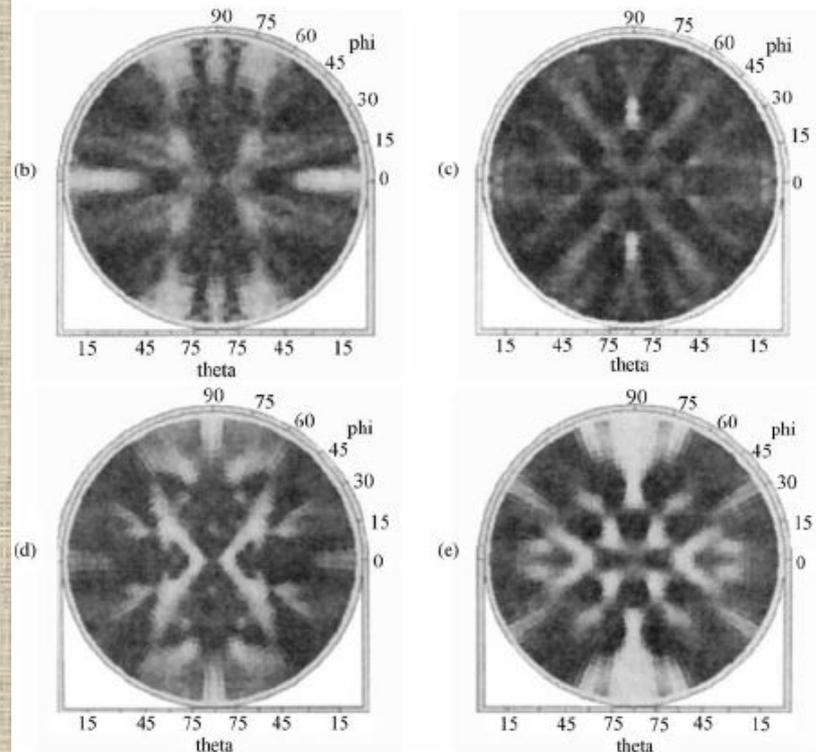
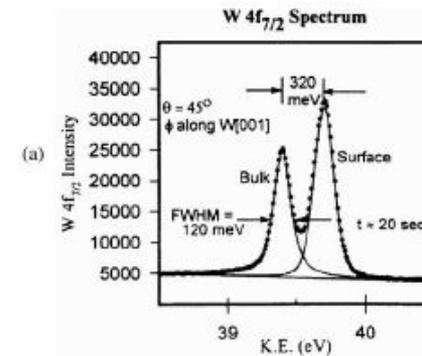


## РФД-анализ “поверхностных химических сдвигов” на поверхности монокристаллов

*Необходимость высокого энергетического разрешения спектрометра*

Фотоэлектронный спектр  $W 4f_{7/2}$  поверхности  $W(110)$  ( $E_{кин.} = 40$  эВ (a) с разделением состояний от атомов  $W$  в “объеме” и на поверхности.

РФД-картины для объемной составляющей (слева) и поверхностной (справа) (b, c). Внизу показаны рассчитанные РФД-картины, наилучшее согласие с экспериментом получено в модели с релаксационным сжатием поверхностных слоев -  $0.10 \pm 0.05$  А.





## РФД с разрешением химических состояний. Поверхность - W(110) -(1×1)-O.

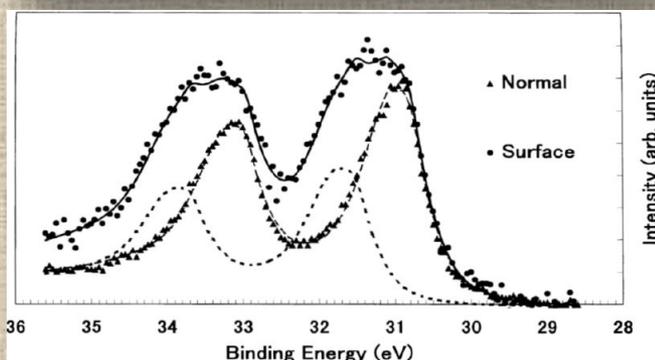
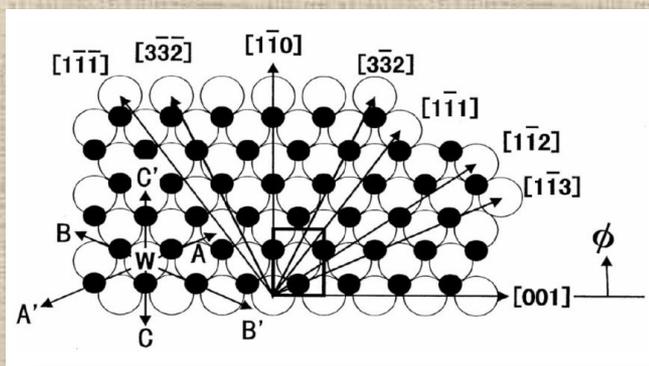


Surface Science 408 (1998) 260–267

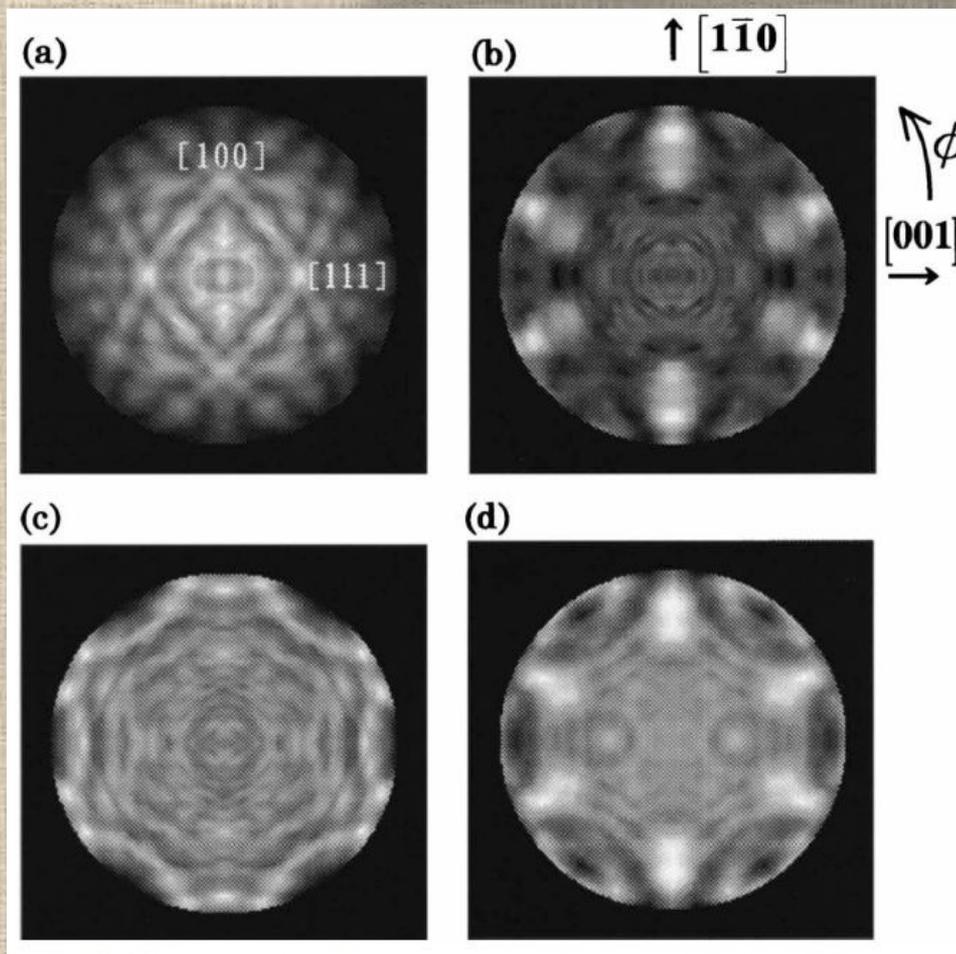
surface science

Direct structure analysis of W(110)-(1 × 1)-O by full solid-angle X-ray photoelectron diffraction with chemical-state resolution

Hiroshi Daimon <sup>a,b,\*</sup>, Ramon Ynzunza <sup>a,c</sup>, Javier Palomares <sup>a,c</sup>, H. Takabi <sup>b</sup>, Charles S. Fadley <sup>a,c</sup>



Экспериментальные РФД-картины W4f-эмиссии от объема (а) и поверхностного W-слоя, связанного с кислородом (б). РФД-картина O1s-эмиссии кислорода (с), расчет РФД O1s (д) дает позицию  $z=0.84$  Å и  $l=1.52$  Å.

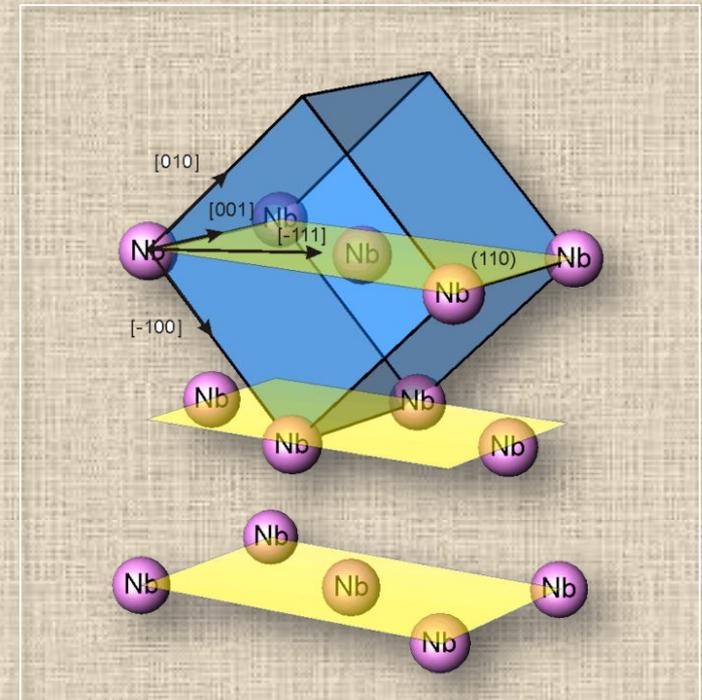




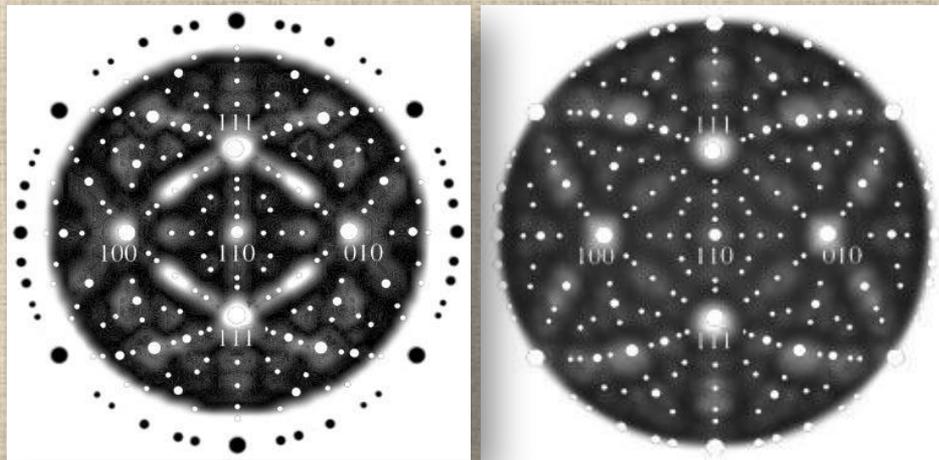
# РФЭС- и РФД-исследование чистой поверхности Nb(110)



Показано, что изменения межслоевого расстояния поверхностных слоев грани Nb(110) не превышает 5%



Структура поверхности, используемая для моделирования фотоэлектронной дифракции методом SSC-SW

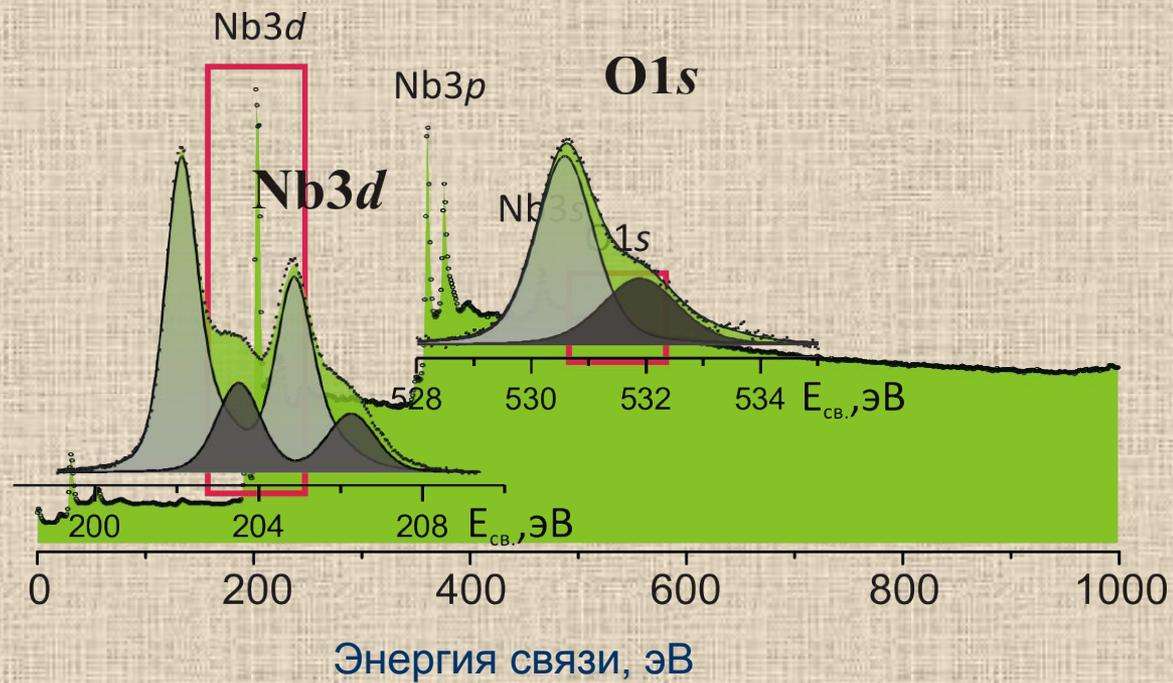


Экспериментальная и теоретическая 2p-дифракционные картины



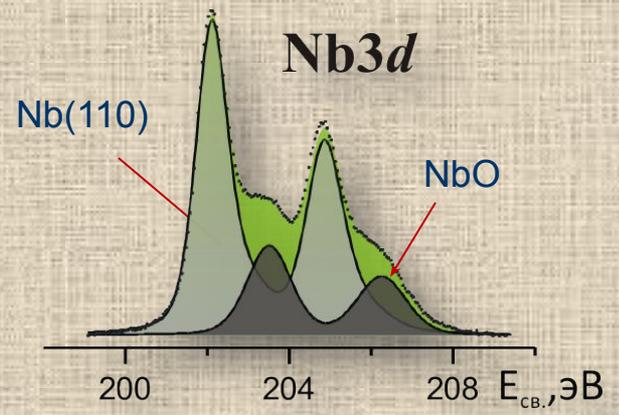
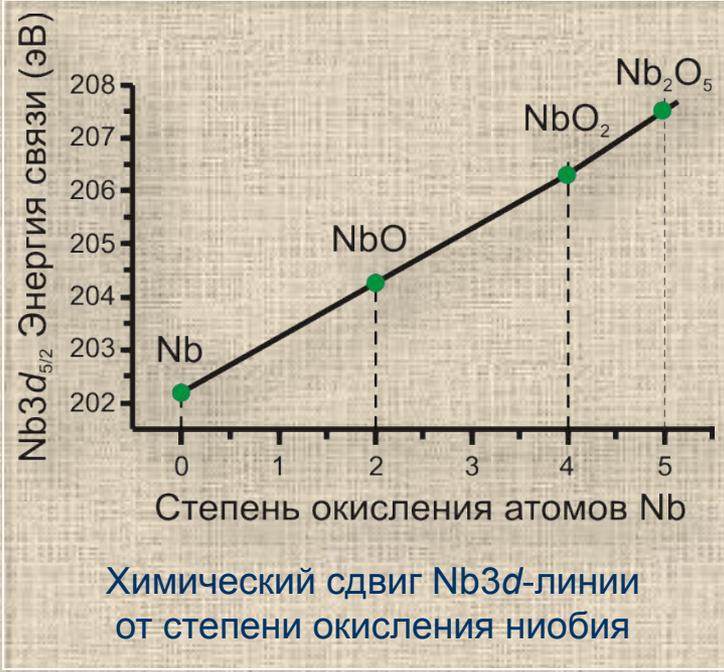
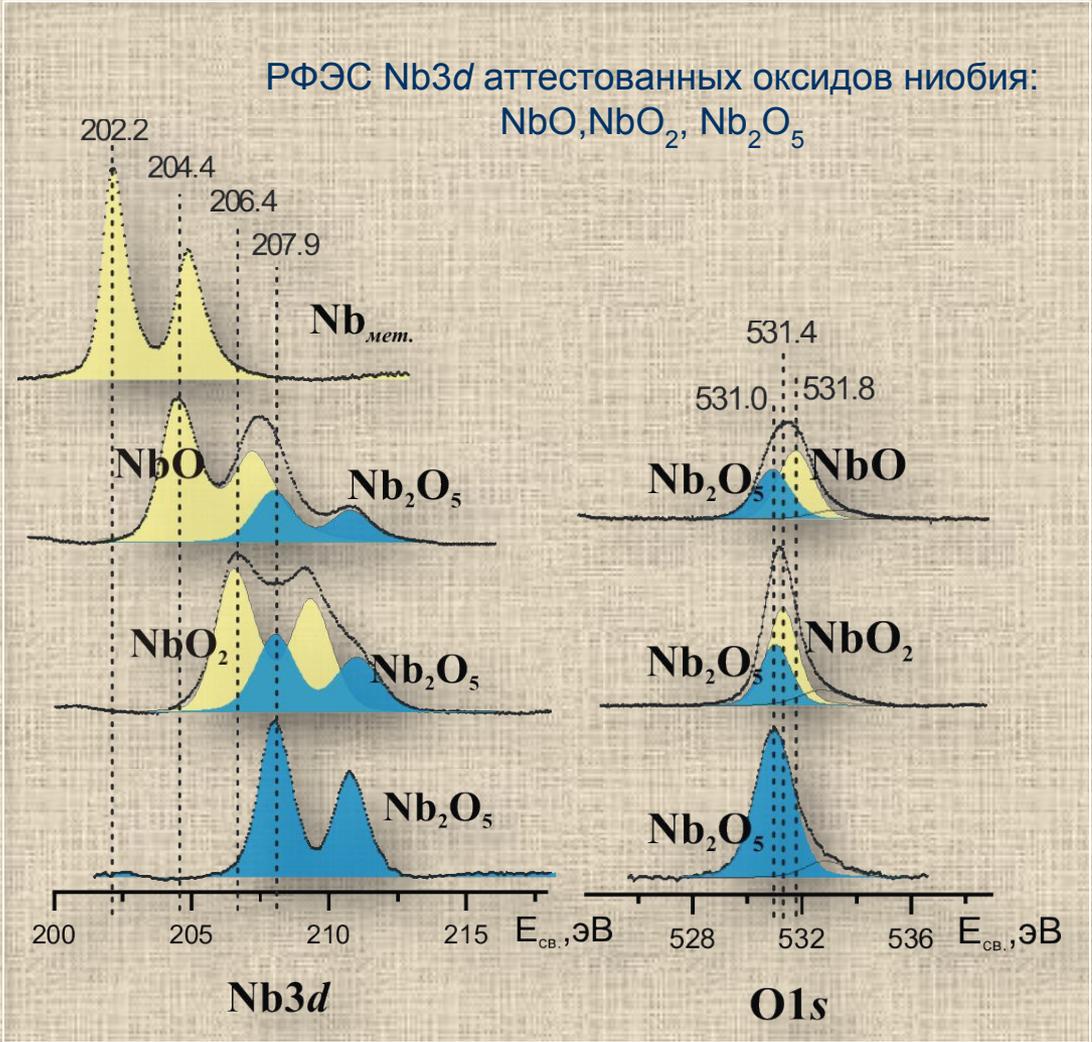
# Поверхность $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$

Обзорный спектр структуры  $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$



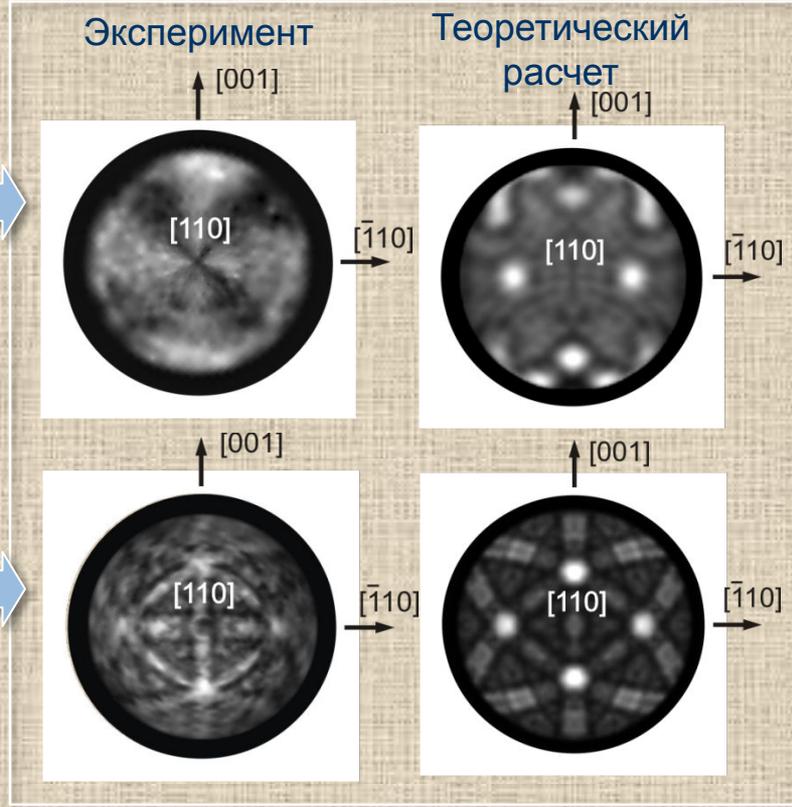
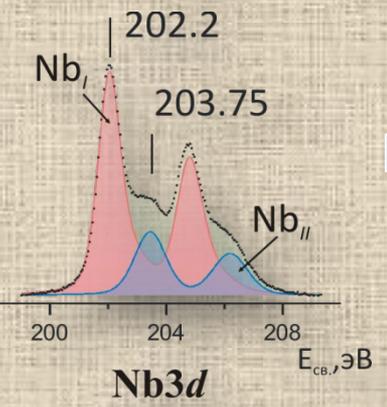
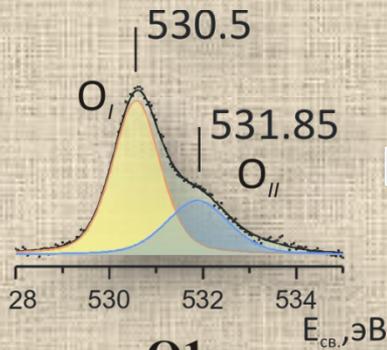


# Оценка химического сдвига от состава в РФЭС спектрах оксидов ниобия

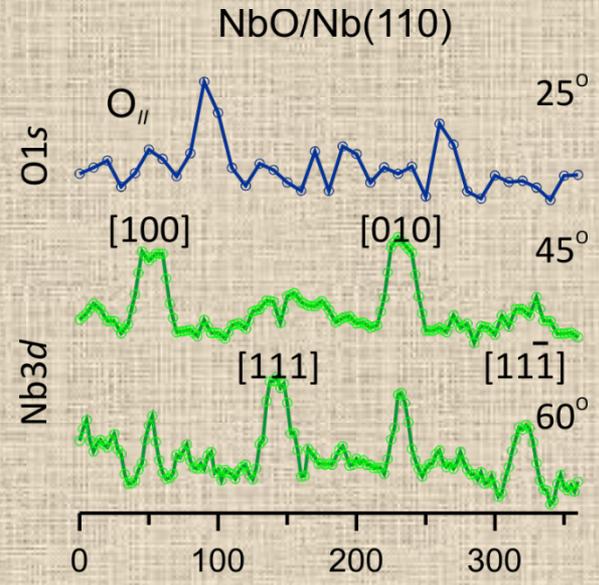
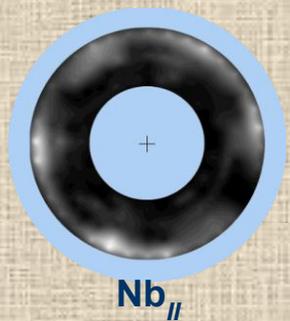
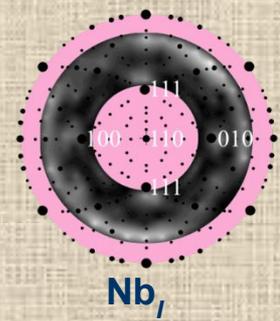
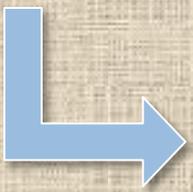




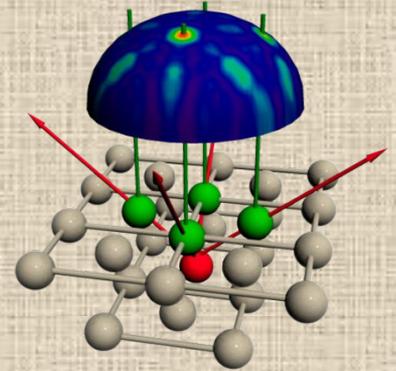
# Рентгеновская фотоэлектронная дифракция на поверхности NbO<sub>x</sub>/Nb(110)



Разделение состояний Nb<sub>I</sub> и Nb<sub>II</sub> в Nb3d

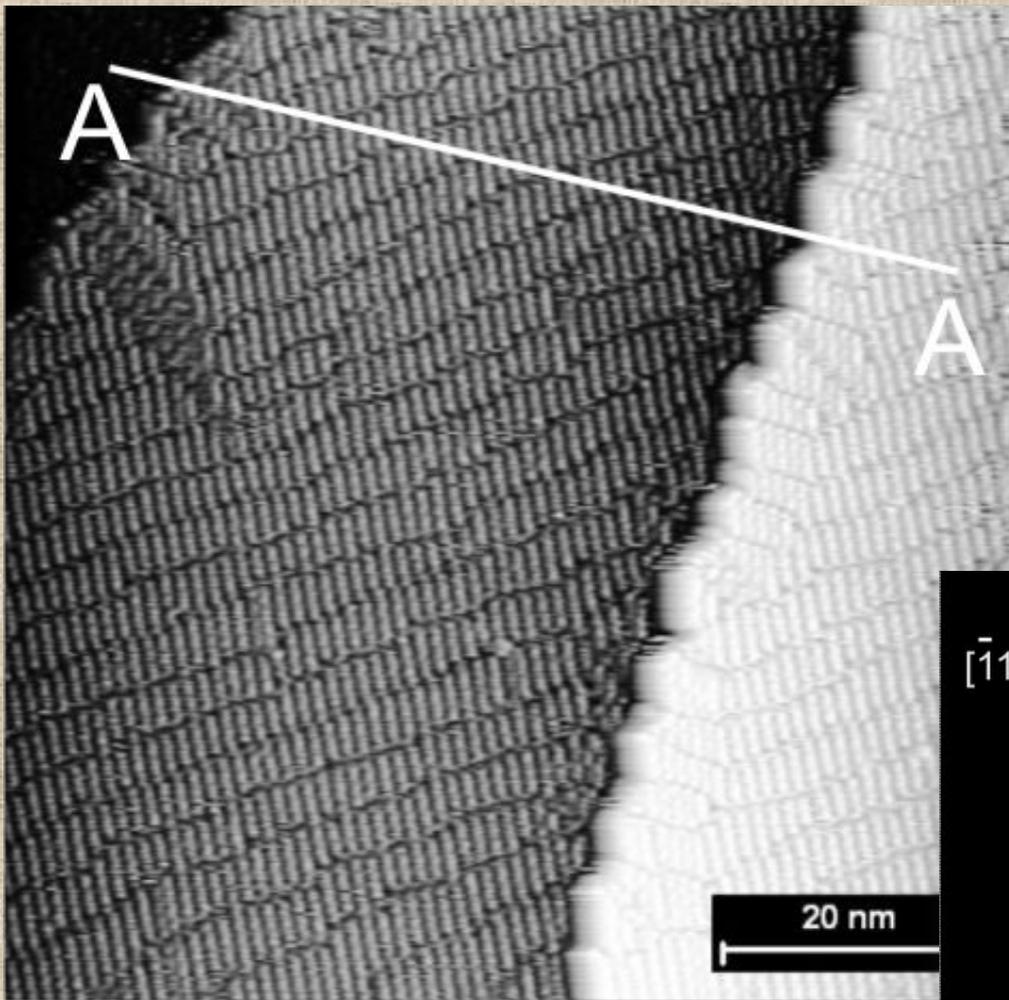


Анализ азимутальной угловой зависимости O1s-линии

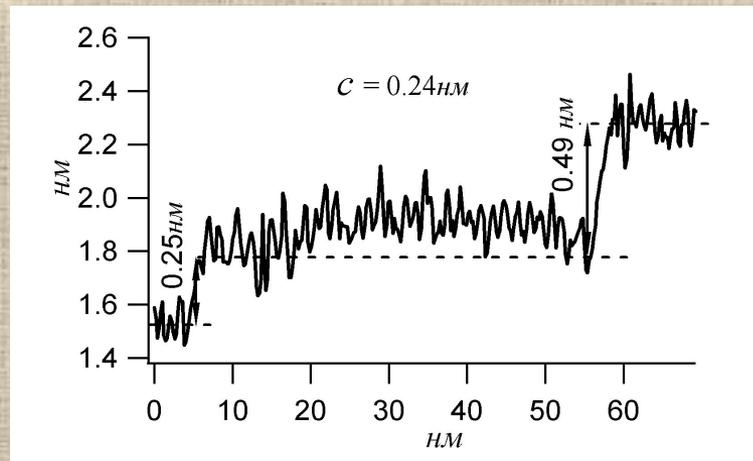




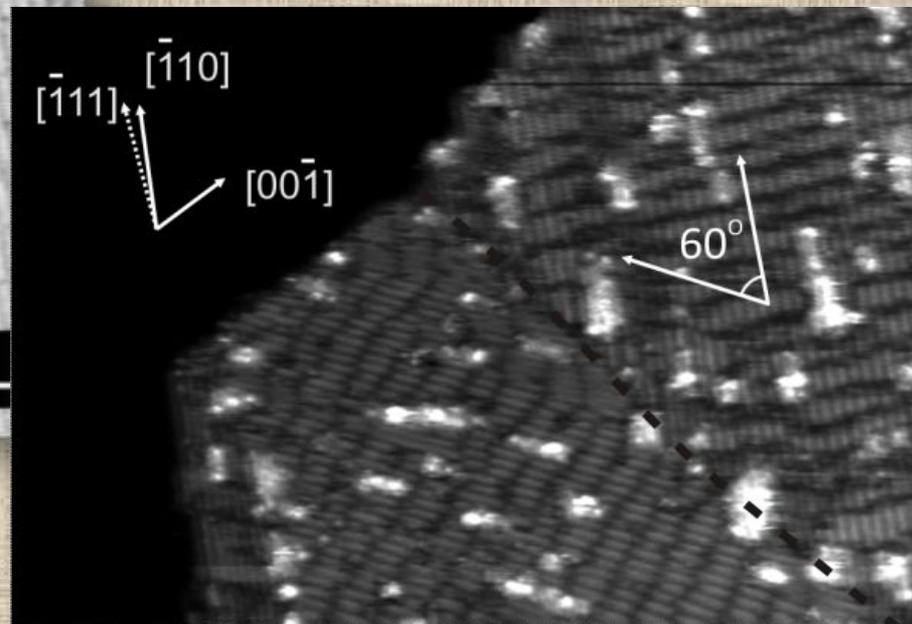
# Оксидные структуры NbO-типа на поверхности Nb(110): СТМ-изображения



Регулярные структуры NbO<sub>x</sub> на Nb(110)



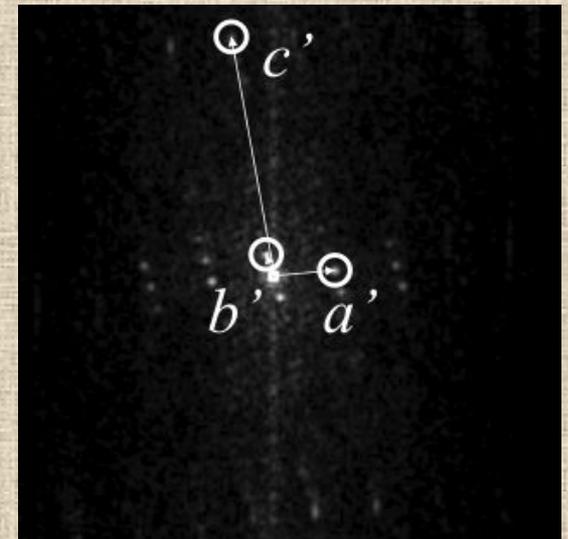
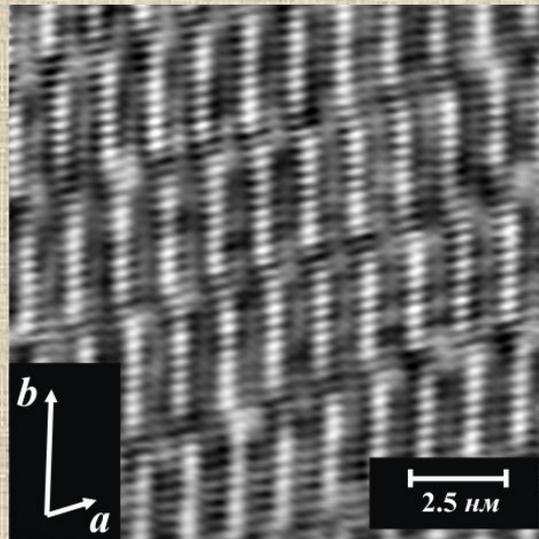
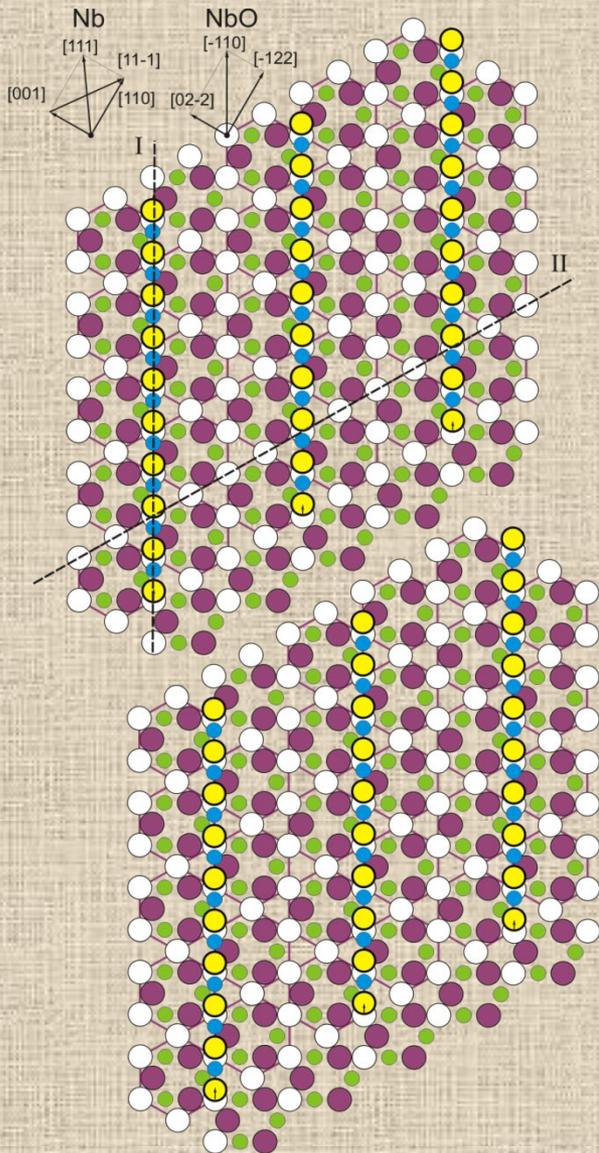
Профиль вдоль направления А-А



Ряды атомов ниобия ориентированы относительно подложки  $\langle 110 \rangle$  NbO(111)  $\parallel$   $\langle 111 \rangle$  Nb(110)



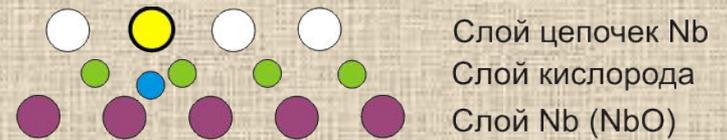
# Фурье-анализ поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$



Фурье-анализ СТМ изображения

$$a = 12.7 \text{ \AA}; b = 34.7 \text{ \AA}; c = 3.3 \text{ \AA}$$

-  Отсутствие атома Nb
-  Атом Nb в цепочке
-  Атом O
-  Атом Nb в слое NbO

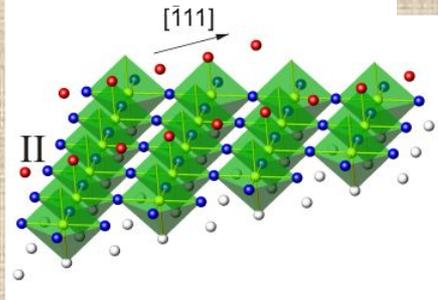
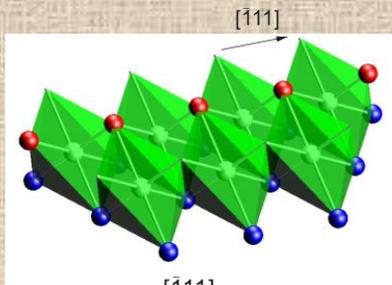
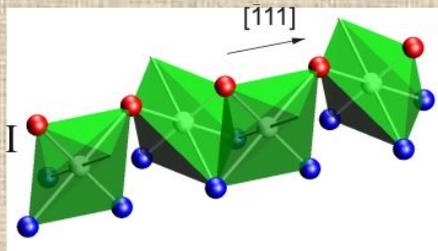
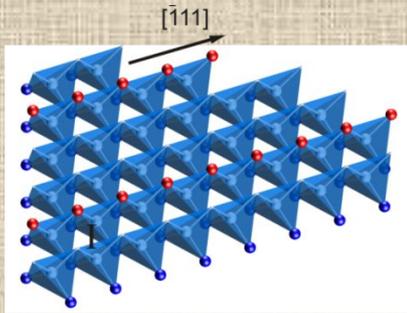


Атомная модель поверхности  $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$

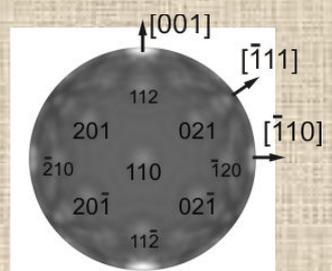
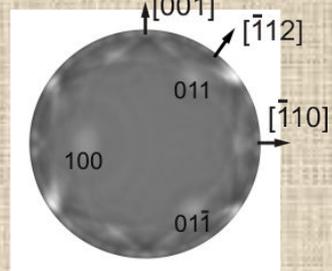
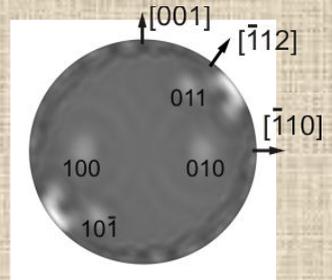
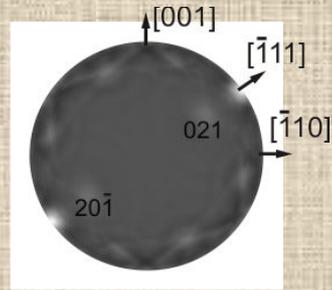


# Теоретическое моделирование РФД

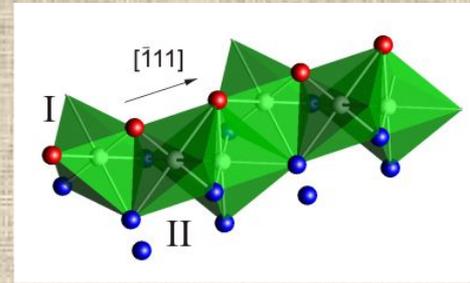
## Модель



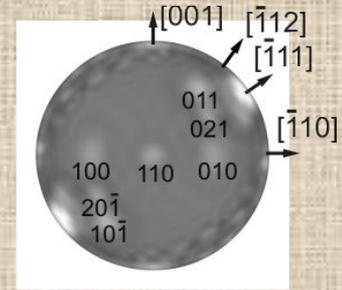
## 2p-картина O1s-электронов



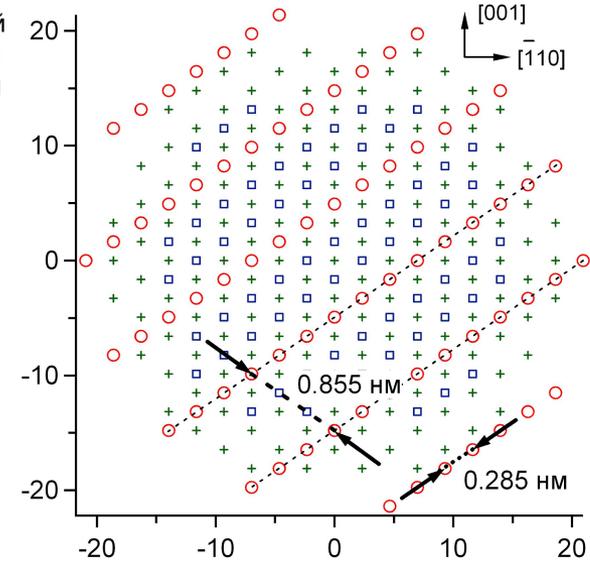
## Модель



## 2p-картина O1s-электронов



- 1-ый слой
- + 2-ой слой
- 3-ий слой

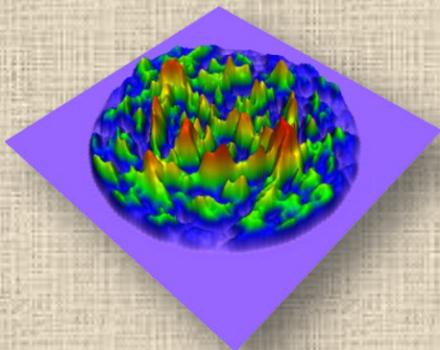


Используемый в расчетах кластер Nb(110)

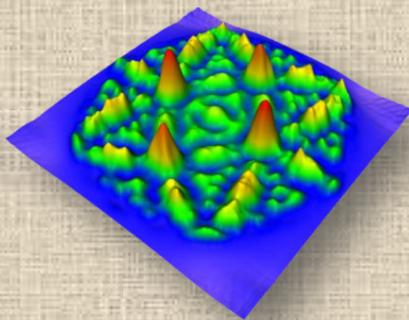


# Квазиупорядоченные $\text{NbO}_x$ -структуры на $\text{Nb}(110)$

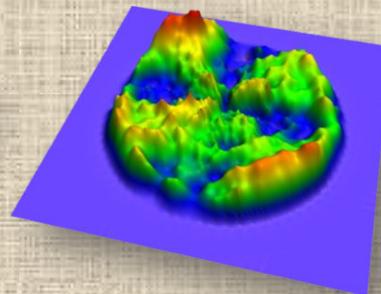
Эксперимент XPD Nb3d



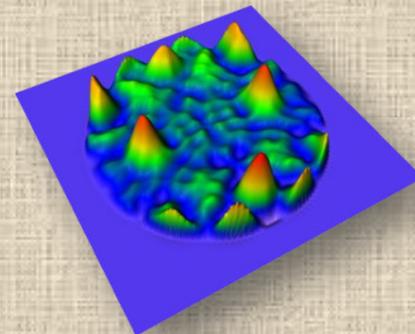
ssc-sw модель Nb3d



Эксперимент XPD O1s

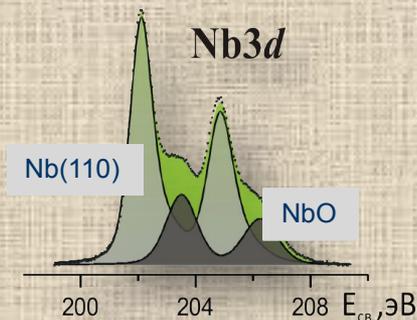
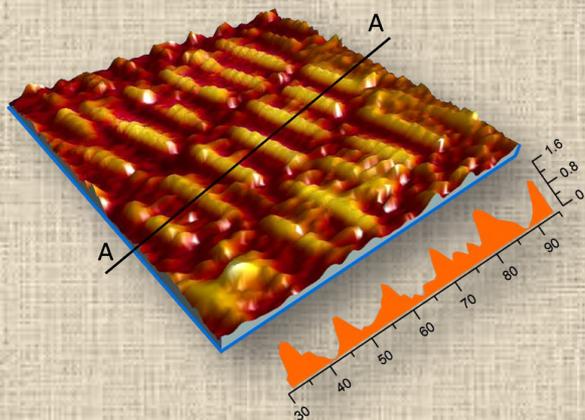


ssc-sw модель O1s

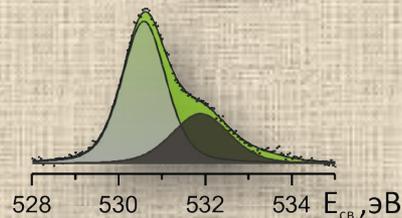


## Фотоэлектронная дифракция поверхности $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$

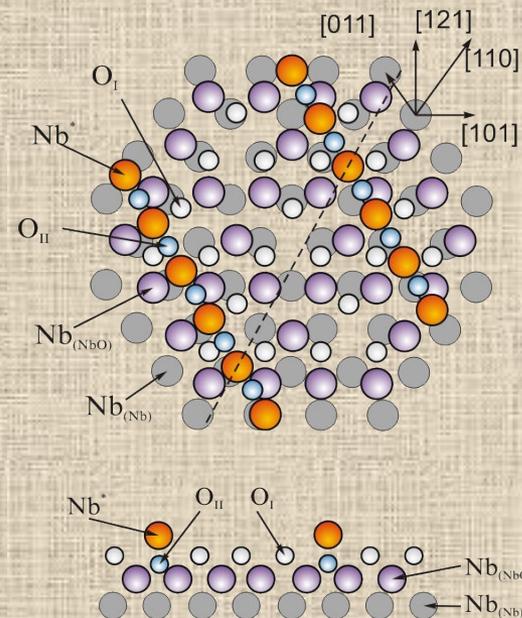
СТМ-изображение  $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$



O1s



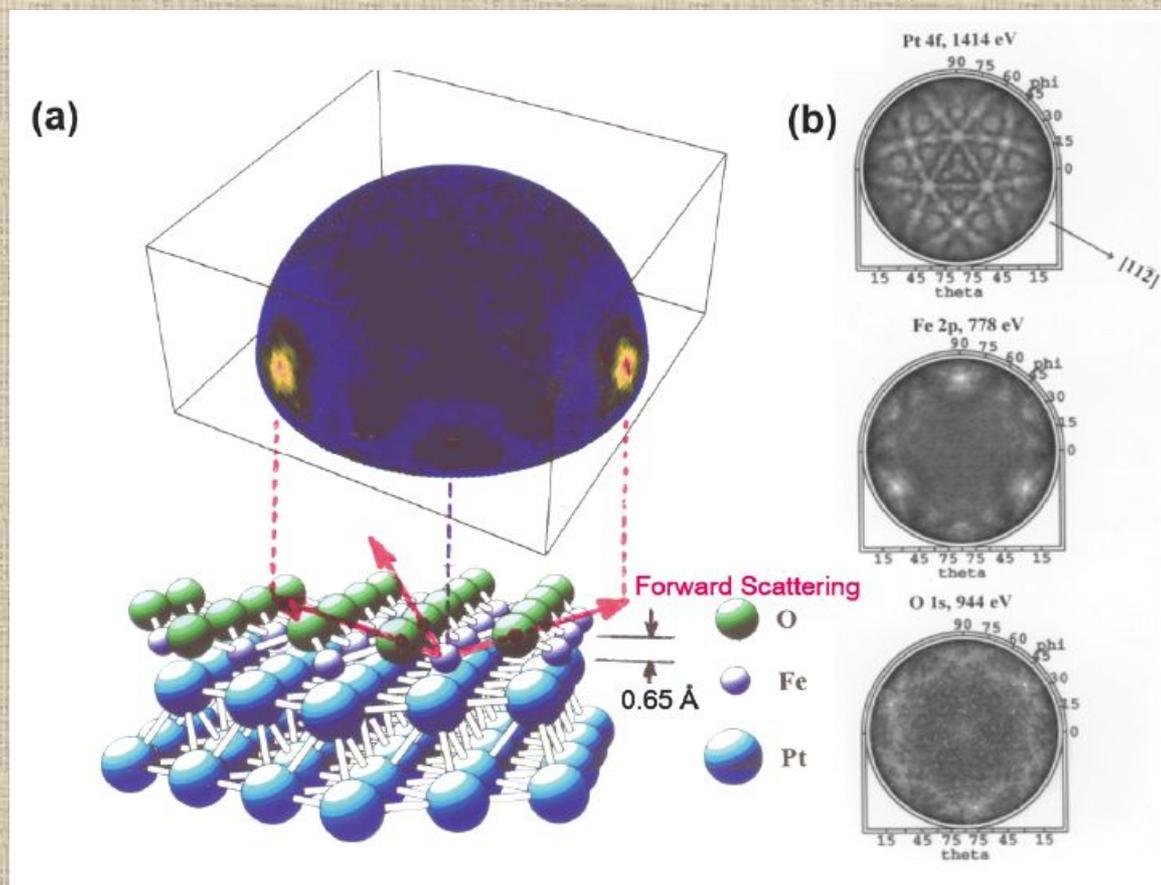
Модель  $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$





## Структура эпитаксиальных пленок. Монослой FeO на Pt(111).

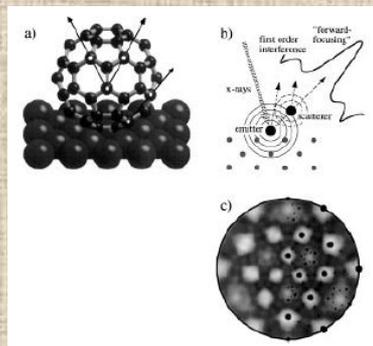
РФД-картины фотоэмиссии электронов  
Pt4f ( $E_{кин} = 1414$  эВ), Fe2p (778 эВ) и O1s  
(944 эВ).





## Структура упорядоченных нанокластеров на поверхности. Упорядоченные молекулы $C_{60}$ на $Cu(111)$ .

R. Fasel et. al. Orientation of adsorbed  $C_{60}$  molecules determined via X-ray photoelectron diffraction, *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996) 4733.

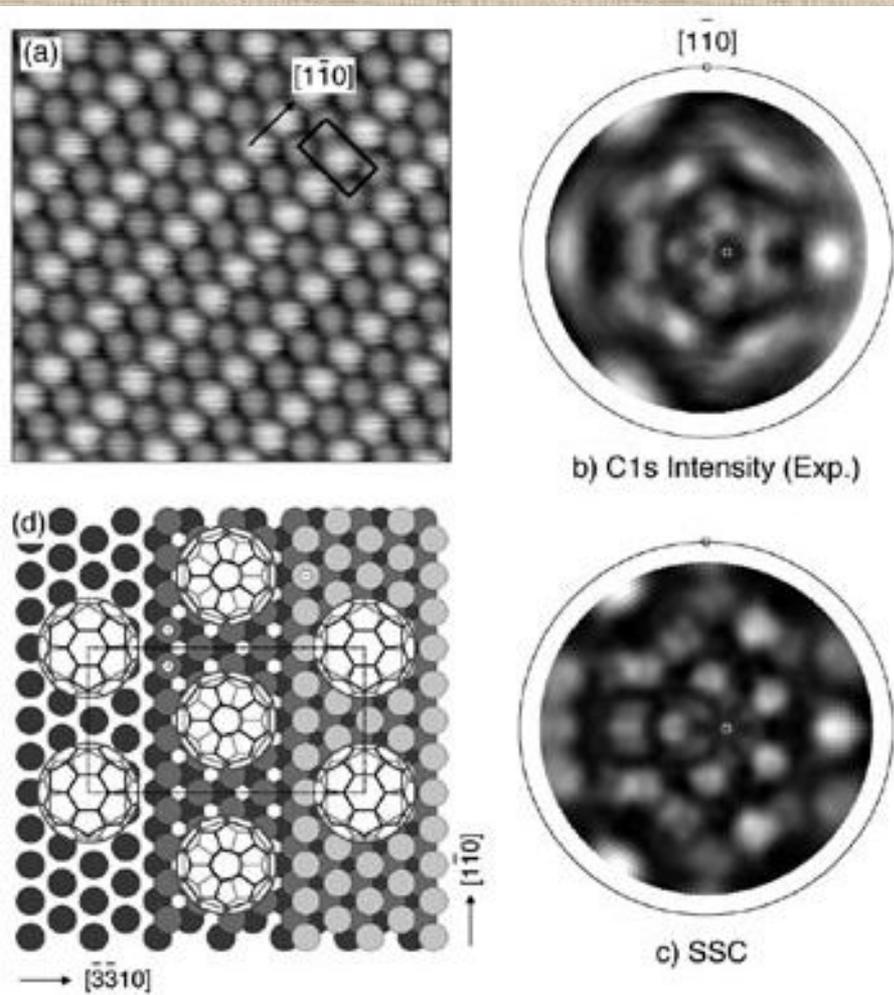


a) STM-изображения при  $T=300$  K ( $100 \times 100$  Å) цепочек из молекул  $C_{60}$  на  $Cu(111)$ -террасах (9.8 Å) поверхности  $Cu(553)$ . b) Экспериментальная РФД –картина  $C1s$ -эмиссии ( $Mg K\alpha$ ,  $E_{kin} = 970$  eV). Отмечено направление цепочек и нормали к террасе.

c) Расчеты в приближении однократного рассеяния электронов (SSC) для 50:50-смеси молекул  $C_{60}$ , связанных с террасой через пяти и шести-координатные углеродные связи.

d) Геометрическая модель, согласующая результаты эксперимента и расчетов.

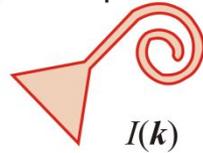
A. Tamai, A. P. Seitsonen, T. Gerber, J. Osterwalder, *Phys. Rev. B* 2006 74, 085407.



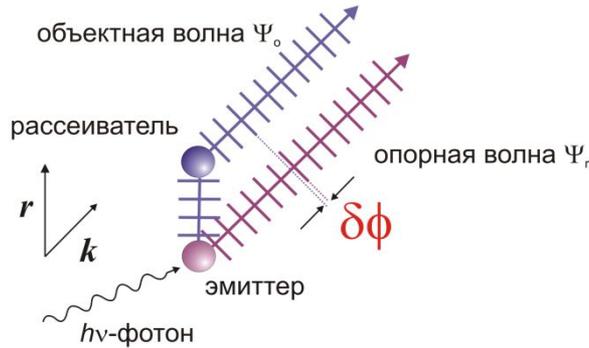


# Фотоэлектронная голография – реконструкция структуры ближайшего окружения эмиттера в реальном пространстве

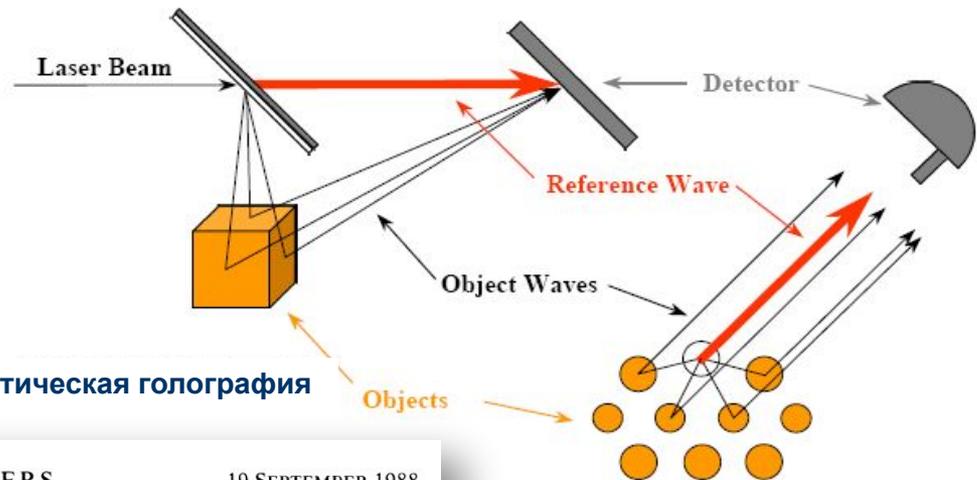
детектор



$I(k)$



## Фотоэлектронная голография: аналог оптической голографии



Оптическая голография

Objects

Фотоэлектронная голография

VOLUME 61, NUMBER 12

PHYSICAL REVIEW LETTERS

19 SEPTEMBER 1988

### Photoelectron Holography

John J. Barton

IBM T. J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York 10498

(Received 6 July 1988)

Голографическая функция

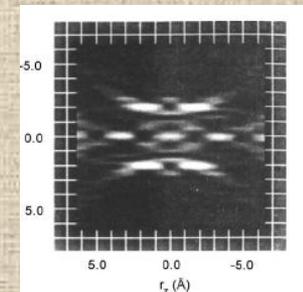
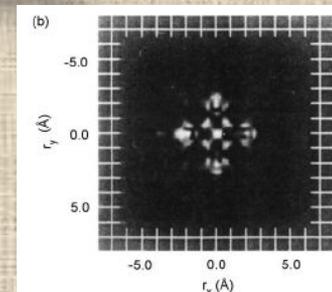
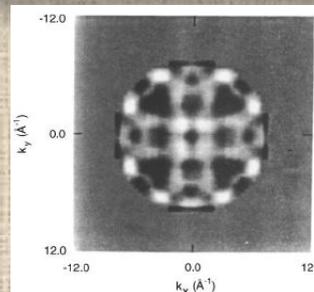
$$\chi(\hat{\mathbf{K}}) = (I - I_0) / \sqrt{I_0}$$

$$= \sum_j |F_j(\theta_{r,K})| \cos[kr_j - \mathbf{r}_j \cdot \hat{\mathbf{K}} + \phi_j(\theta_{r,K})],$$

$c(2 \times 2)S/Ni(001)$

$$U(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi R^2} \int \int_S \chi(\hat{\mathbf{K}}) e^{-i\mathbf{k}r} \cdot \hat{\mathbf{K}} d\sigma.$$

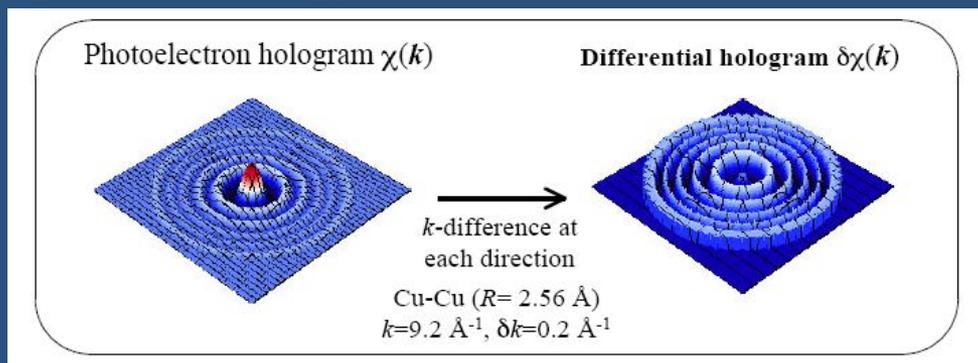
Теорема Гемгольца-Кирхгофа





## Differential Photoelectron Holography: A New Approach for Three-Dimensional Atomic Imaging

S. Omori,<sup>1,2</sup> Y. Nihei,<sup>1</sup> E. Rotenberg,<sup>3</sup> J.D. Denlinger,<sup>3</sup> S. Marchesini,<sup>2</sup> S.D. Kevan,<sup>4</sup>  
B.P. Tonner,<sup>5</sup> M.A. Van Hove,<sup>2,3,6</sup> and C.S. Fadley<sup>2,6</sup>

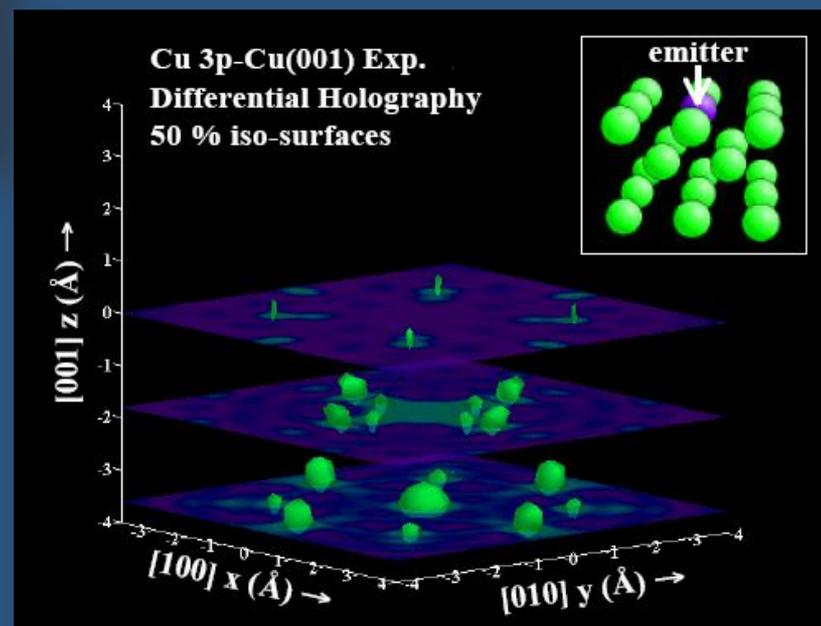


Используется слабая зависимость интенсивного пика прямого рассеяния от  $k$ , он может быть удален вычитанием двух голограмм с небольшим изменением  $k$ .

При этом голографические осцилляции в форме  $\cos[kr(1-\cos\theta)]$  сохраняются при вычитании, поскольку их фазы достаточно чувствительны к изменению  $k$ .

Следовательно, простое восстановление  $\chi$  путем взятия его производной по  $k$  или разницы  $\delta\chi$  при небольшом изменении  $k$  Позволяет избавиться от эффекта прямого рассеяния

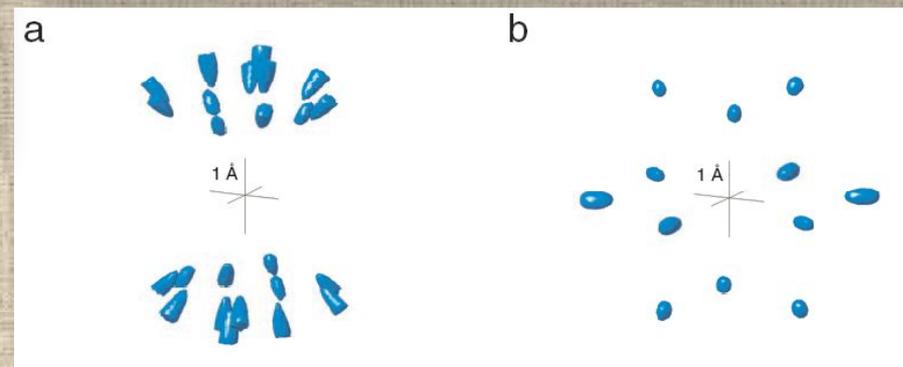
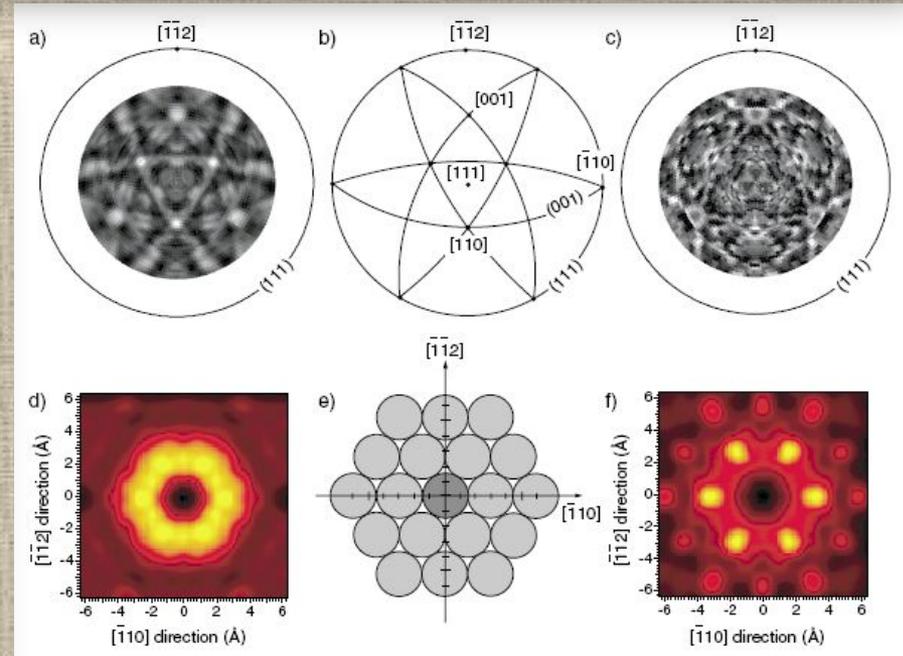
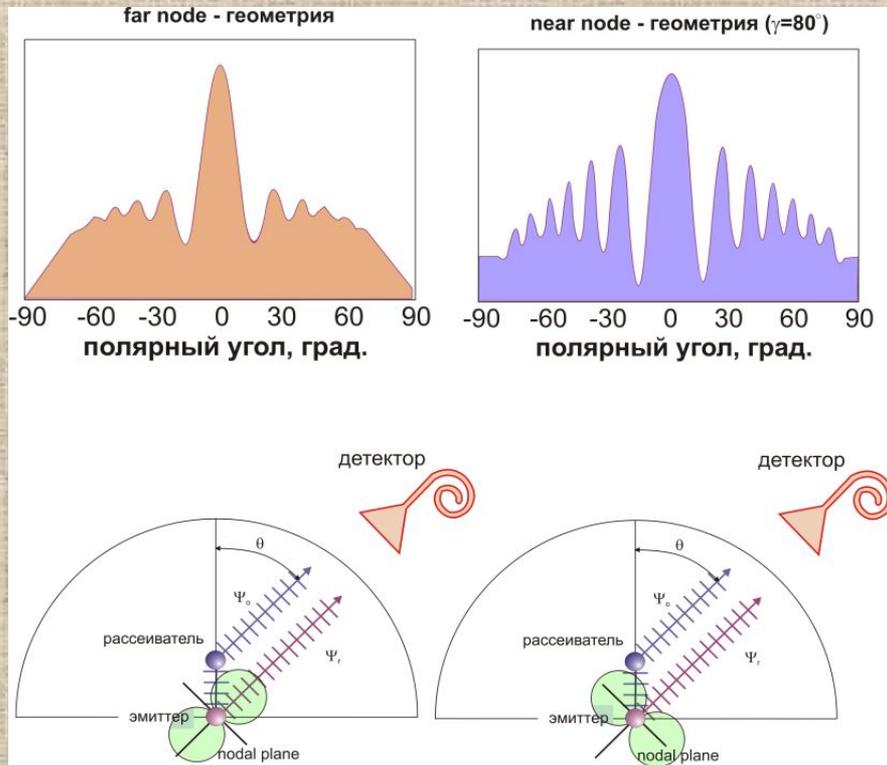
Трехмерное изображение поверхности Cu(001), полученное методом дифференциальной фотоэлектронной голографии





# Atomically Resolved Images from Near Node Photoelectron Holography Experiments on Al(111)

J. Wider,<sup>1</sup> F. Baumberger,<sup>1</sup> M. Sami,<sup>2</sup> R. Gotter,<sup>3</sup> A. Verdini,<sup>3</sup> F. Bruno,<sup>3,4</sup> D. Cvetko,<sup>5,6</sup> A. Morgante,<sup>3,4</sup> T. Greber,<sup>1,\*</sup> and J. Osterwalder<sup>1</sup>





# РЕНТГЕНОВСКАЯ ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ

## Эксперимент

**преимущества:**  
• время эксперимента  
• подготовка образцов

**Лабораторный спектрометр**

**преимущества:**

- высокая интенсивность
- энергетическое разрешение вариация энергии
- поляризация фотонов

**Синхротронное X-излучение**

**РФД со сканированием по углу**

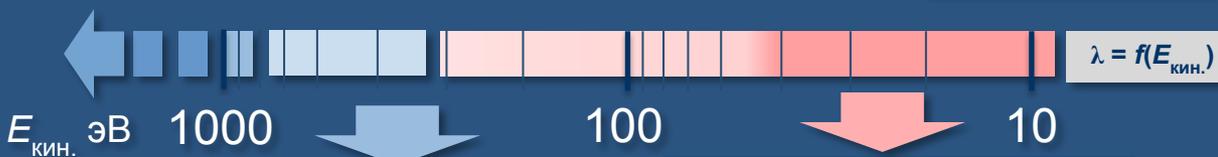
**информация:**

- геометрия рассеивающего кластера

**РФД со сканированием по энергии**

**информация:**

- межатомные расстояния в рассеивающем кластере



- работает модель прямого рассеивания “in forward direction” и s—приближение;
- для интерпретации часто не требуется проведение расчетов;
- жесткое РФД при  $h\nu > 5$  кэВ

- прямое и обратное рассеивание электронов;
- влияние орбитального момента;
- для интерпретации требуются количественные расчеты;
- чувствительность к поверхности.

## Угловые зависимости фотоэмиссии $I(\theta)$ , $I(\phi)$ , полные $2\pi$ -картины РФД

- поверхность монокристаллов (симметрия, релаксационное сжатие или растяжение поверхностных слоев и т.д.);
- РФД с разрешением химических состояний элементов;
- структура и позиции адсорбата на поверхности;
- рост эпитаксиальных слоев на поверхности;
- структура слоев под поверхностью, гетероструктуры;
- магнитная структура ближнего порядка.

**РФД-голография**

**3D-образ структуры рассеивающего кластера**

## Моделирование

анализ РФД-картин в приближении “in forward direction” в случае высоких  $E_{кин.}$  и простых систем

**РФД со сканированием по энергии**

моделирование осциллирующей функции  $\chi(E) = I(E) - I_0(E) / I_0(E)$  в приближениях одно- или многократного рассеяния.

**РФД со сканированием по углу**

моделирование рассеивающего кластера в приближении одно или многократного рассеяния сферических волн (SSC-SW, MSC-SW)

суперпозиция модельных РФД-картин от нескольких неэквивалентных рассеивающих кластеров, наилучшим образом описывающих эксперимент.

R-фактор достоверности:

$$R = \frac{\sum (|I_{теор.} - I_{экс.}|)}{\sum I_{экс.}}$$

**MSCD**

Multiple Scattering Calculation of Diffraction

**EDAC**

Electron Diffraction in Atomic Clusters



## Comparison between Calculated and Measured Photoelectron Diffraction Patterns for Cu (001)

G.P. Cousland<sup>a</sup>, A.E. Smith<sup>a</sup>, J.Riley<sup>b</sup>, S.Homolya<sup>c</sup>, A. Stampfl<sup>d</sup>, J. King-Lacroix<sup>d</sup>

<sup>a</sup> School of Physics, Monash University, Clayton, Victoria 3800.

<sup>b</sup> Department of Physics, La Trobe University, Bundoora, Victoria 3086.

<sup>c</sup> CSIRO Division of Materials and Manufacturing Technology, Clayton South, Victoria 3169.

<sup>d</sup> Bragg Institute, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Menai, NSW 2234.

### Эксперимент

тороидальный электронный спектрометр  
Bessy II

### Моделирование

Electron Diffraction in Atomic Clusters  
(EDAC)

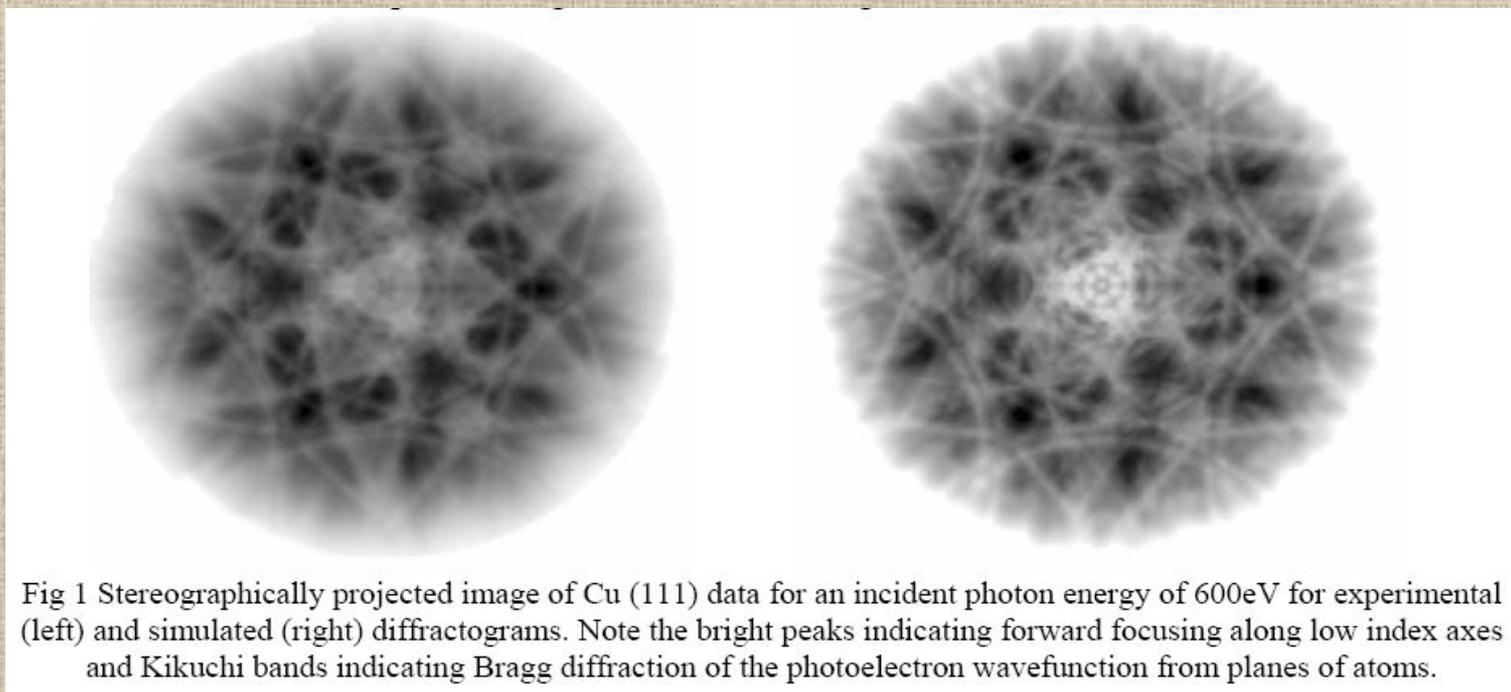
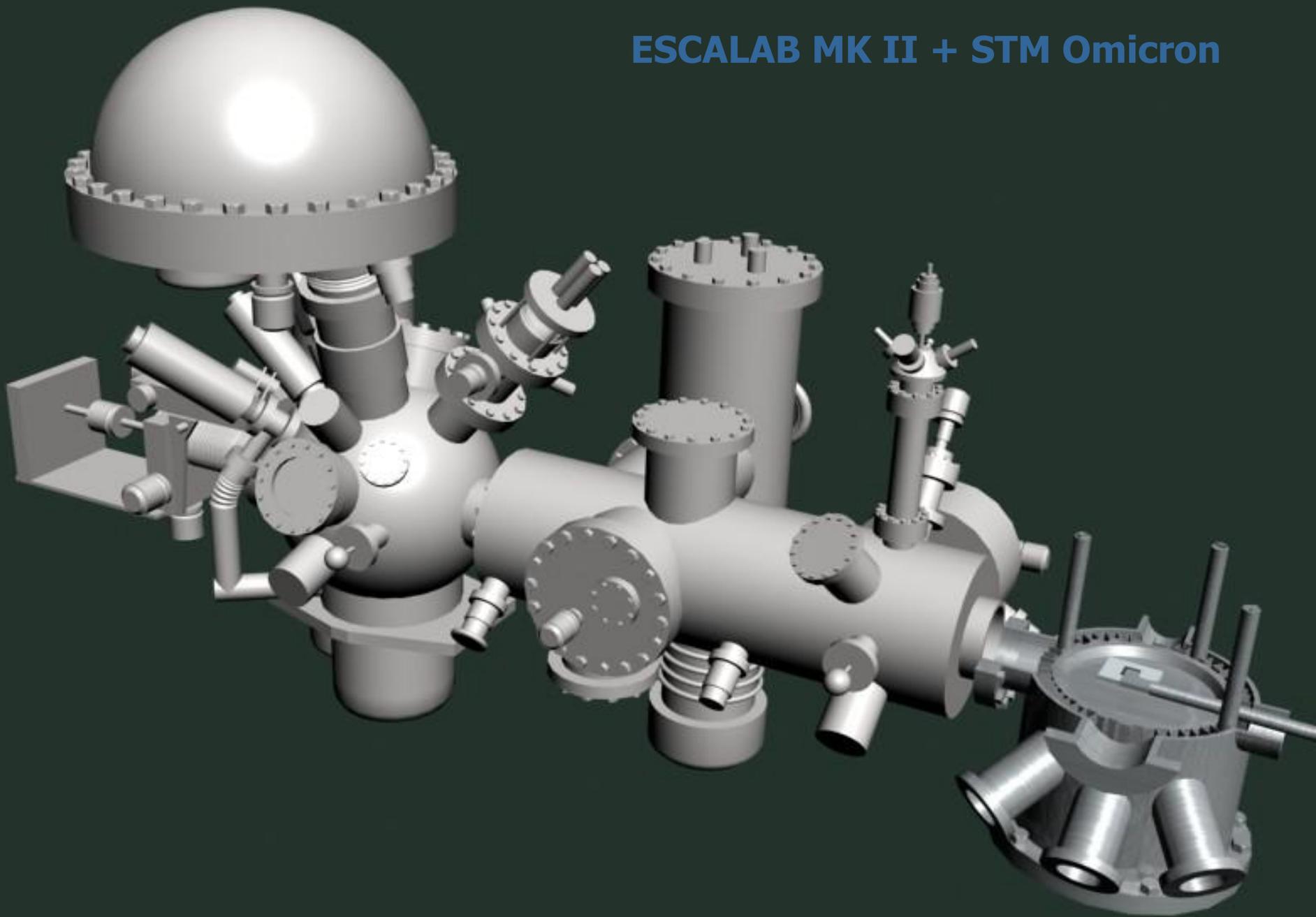
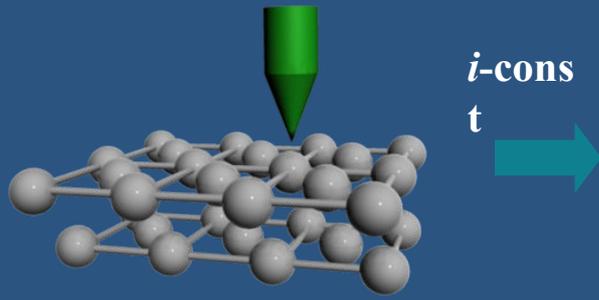


Fig 1 Stereographically projected image of Cu (111) data for an incident photon energy of 600eV for experimental (left) and simulated (right) diffractograms. Note the bright peaks indicating forward focusing along low index axes and Kikuchi bands indicating Bragg diffraction of the photoelectron wavefunction from planes of atoms.

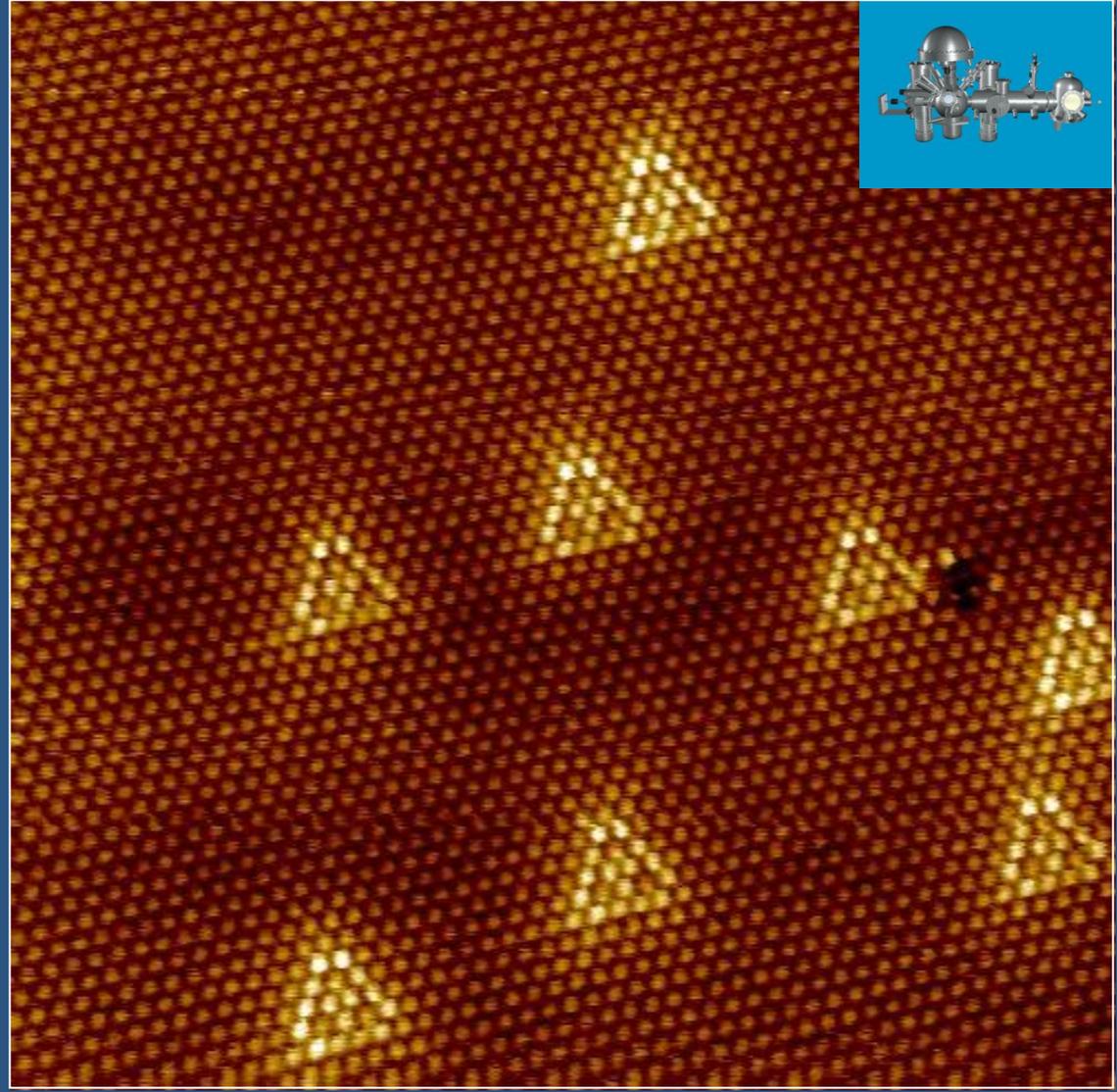
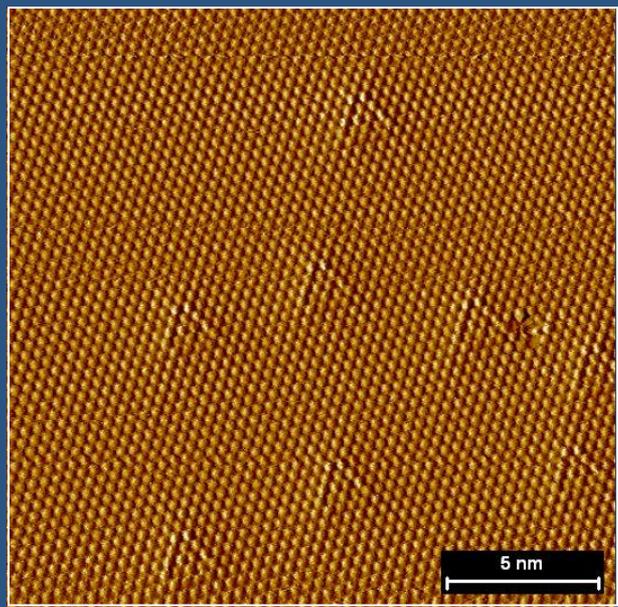
# ESCALAB MK II + STM Omicron



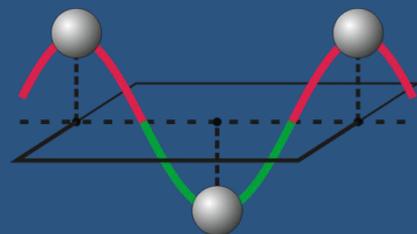
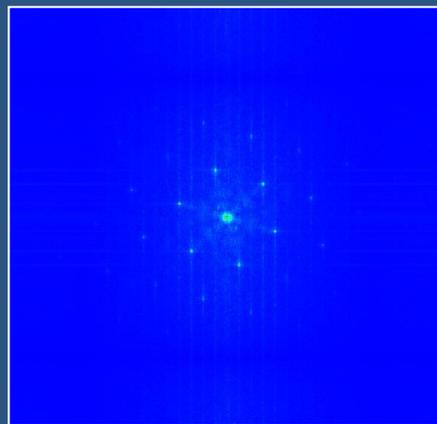
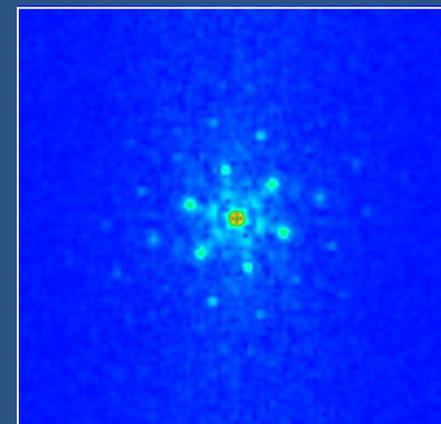
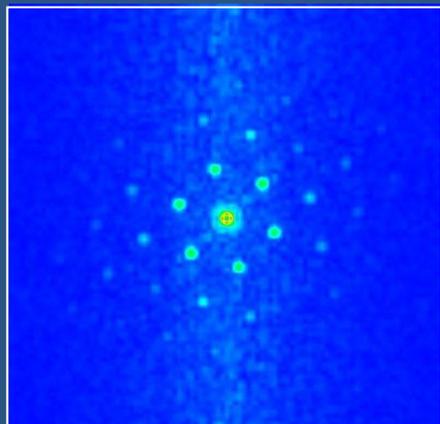
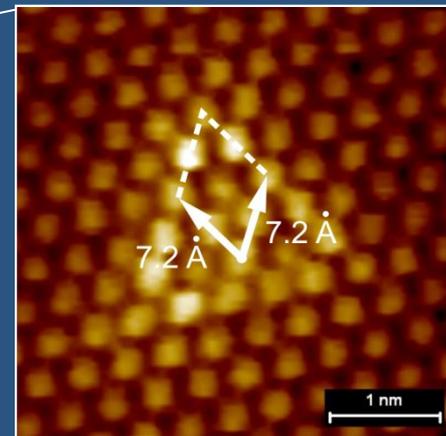
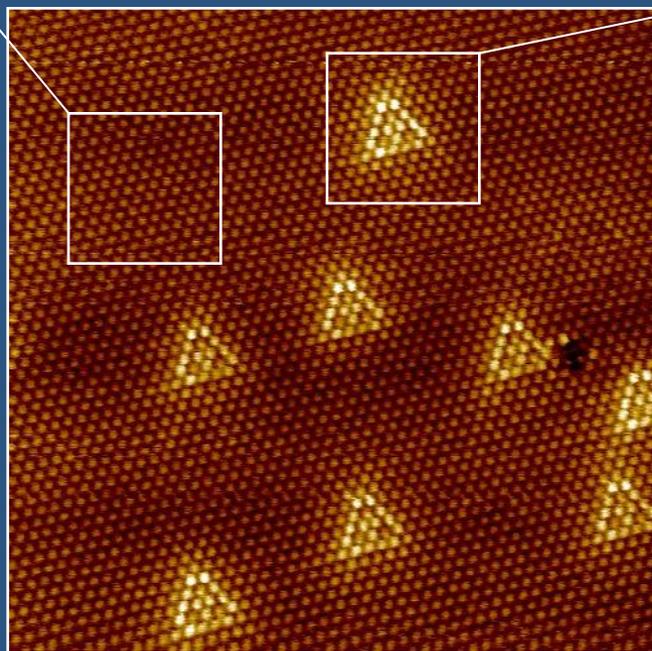
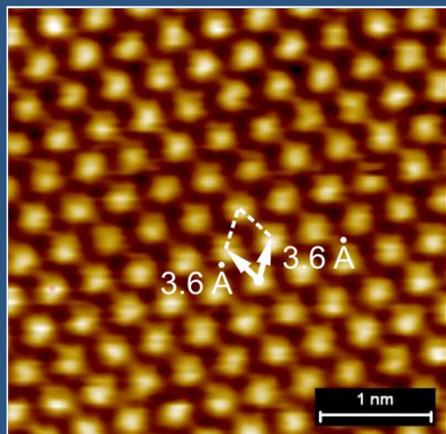
# СТМ-изображения атомной структуры поверхности $\text{TiSe}_2$



*z*-cons  
t

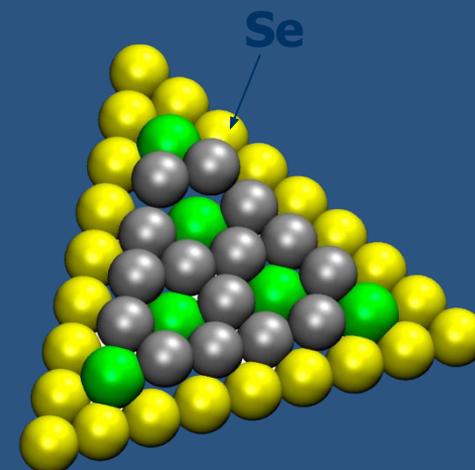
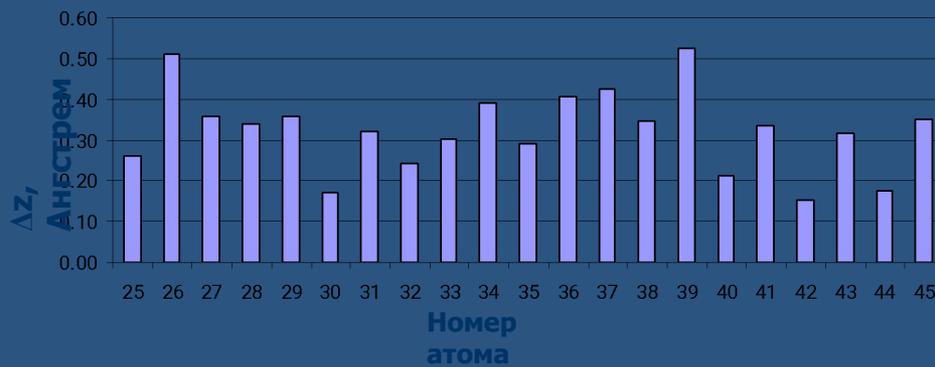
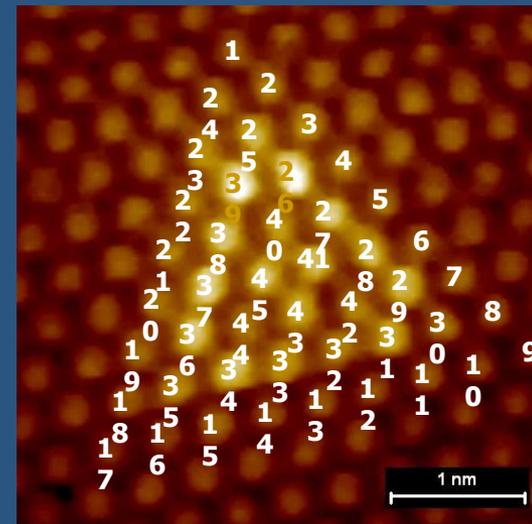
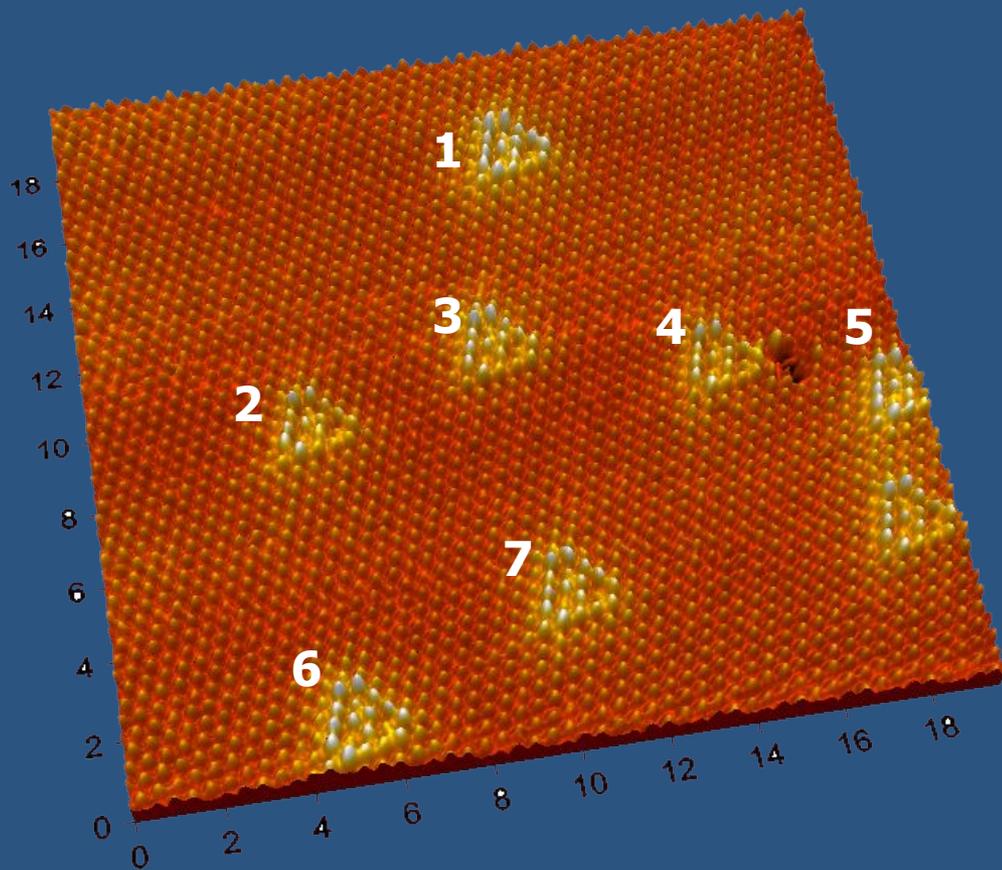


# Сканирующая туннельная микроскопия поверхности $\text{TiSi}_2$



$a \sim 3.6$   
Å

# Атомная топология поверхности $\text{TiSe}_2$



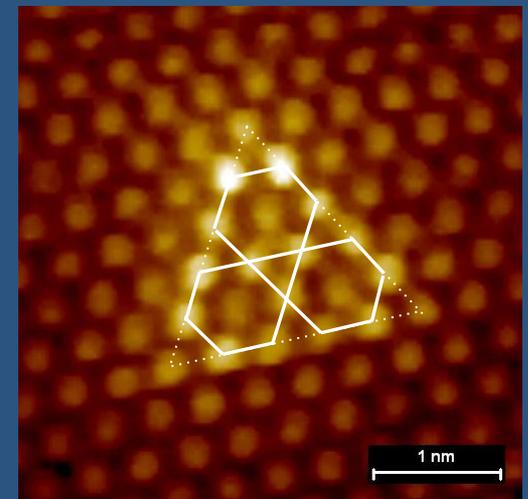
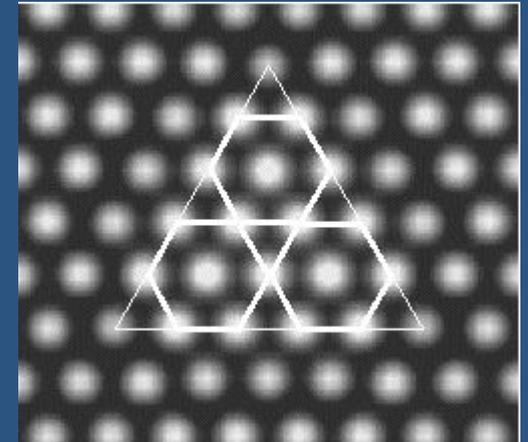
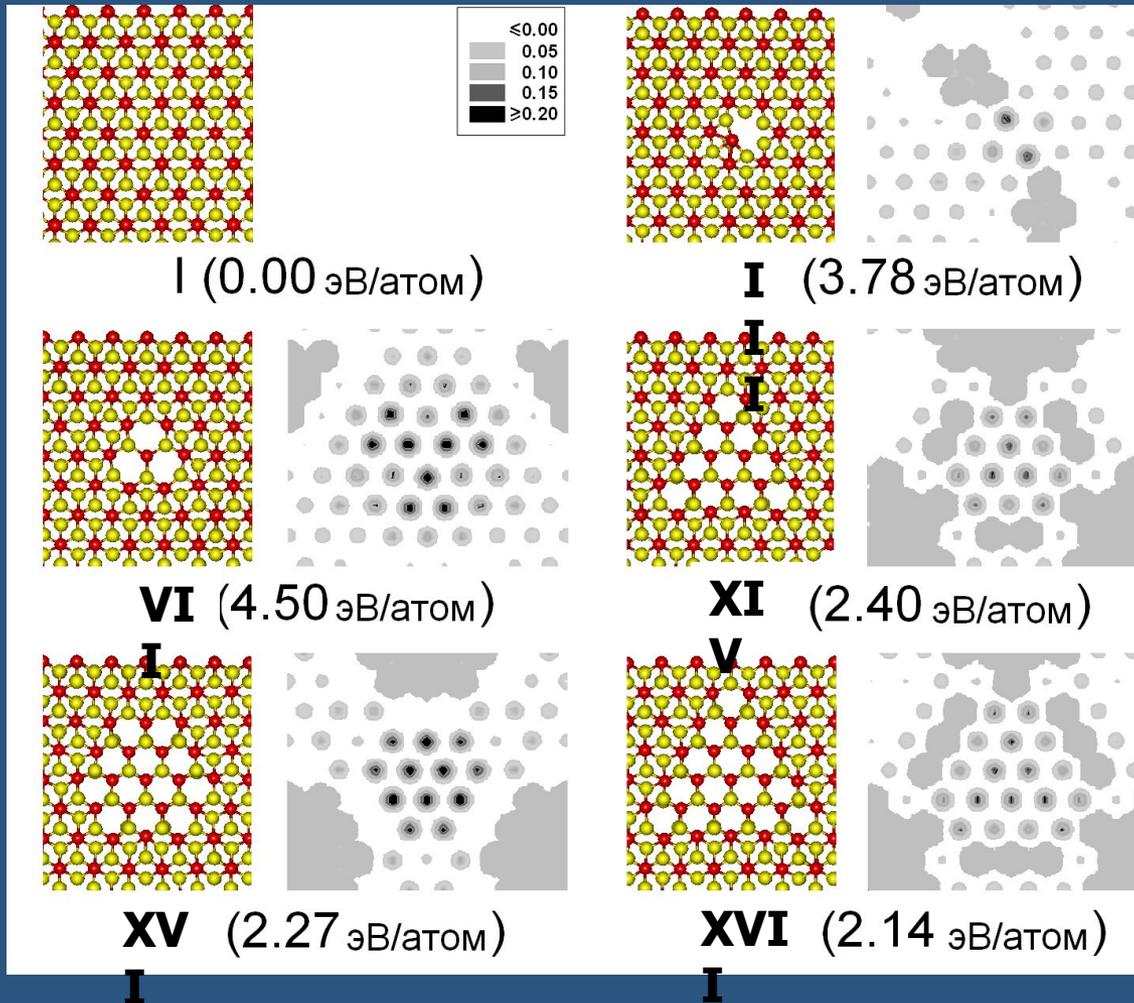
# Типы исследованных атомных дефектов 1T-TiS<sub>2</sub> и рассчитанные энергии их формирования (E<sub>df</sub>, эВ/атом), DFTB-расчеты



№	структура	E <sub>df</sub>	№	структура	E <sub>df</sub>	№	структура	E <sub>df</sub>
I		0.00	VII		4.50	XIII		3.02
II		11.15	VIII		3.64	XIV		2.40
III		3.78	IX		8.49	XV		1.78
IV		4.01	X		4.38	XVI		2.27
V		3.71	XI		2.31	XVII		2.14
VI		4.07	XII		2.09			

I - идеальный (бездефектный) монослой; группы дефектов: II – вакансия титана, III – дефект Френкеля по титану, IV – вакансия серы, V – три вакансии атомов серы, разделенных октаэдром TiS<sub>6</sub>, VI – три соседних вакансии атомов серы под атомом серы, VII – три соседних вакансии атомов серы под атомом титана, VIII – вакансия типа TiS<sub>3</sub>, IX – вакансия типа Ti<sub>3</sub>S, X-XVII – различные типы изменения координационного окружения атомов титана.

# DFTB-расчеты топологии поверхности дихалькогенида $1T$ - $\text{TiS}_2$ с различными дефектами упаковки

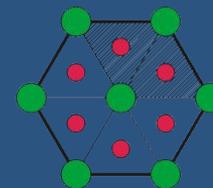
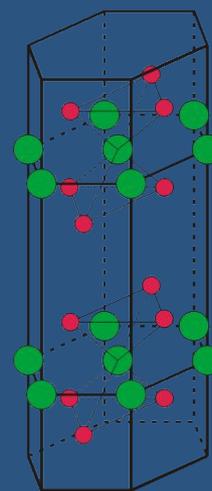
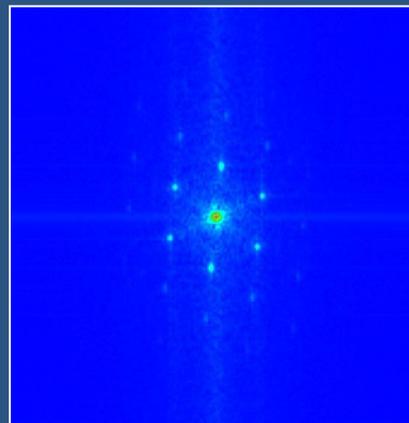
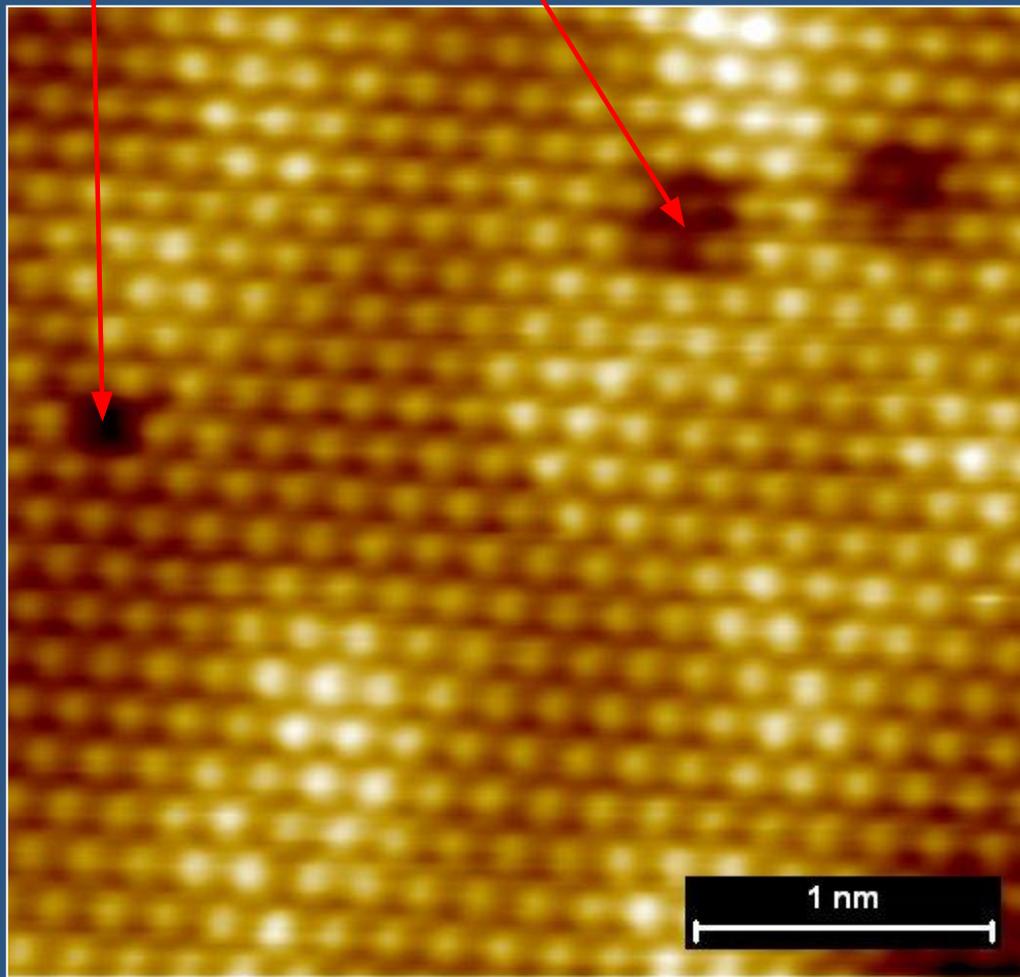


# Сканирующая туннельная микроскопия поверхности $\text{TiS}_2$



вакансия S

вакансия Ti

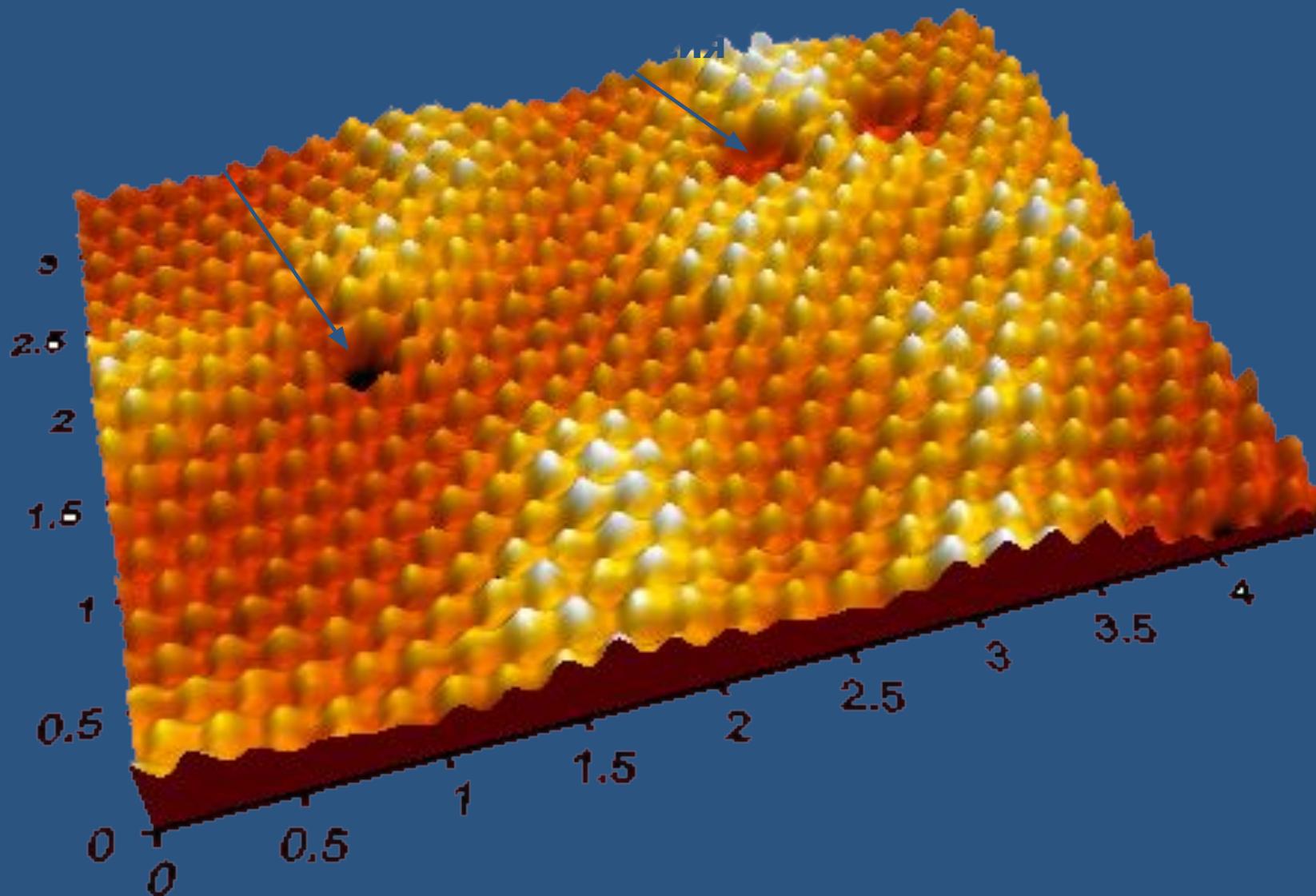


● Ti  
● S

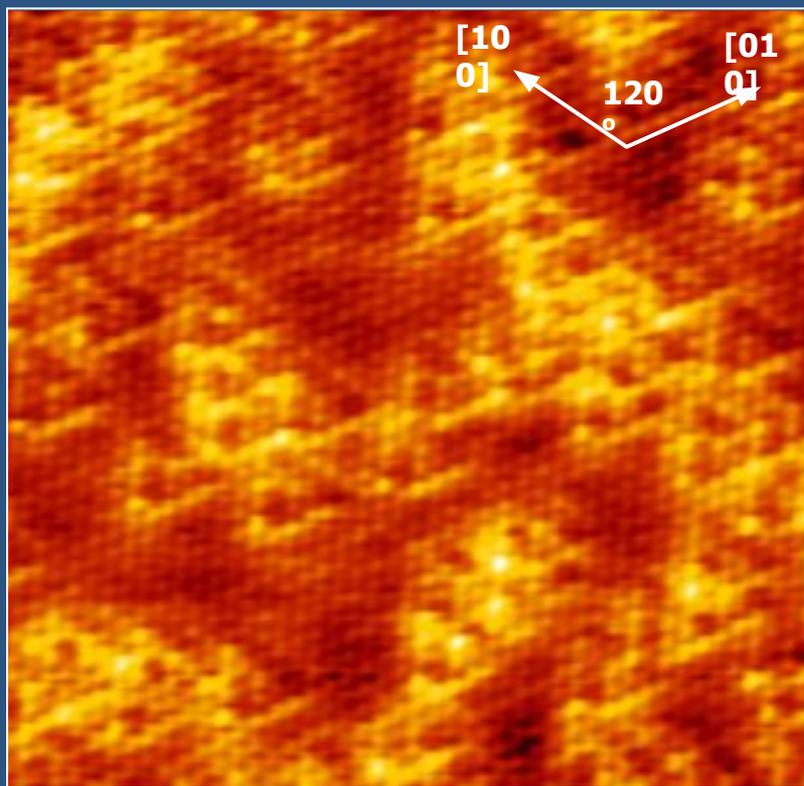
— S  
— Ti  
— S

Ван-дер-Ваальсова щель

# Сканирующая туннельная микроскопия поверхности $\text{TiS}_2$

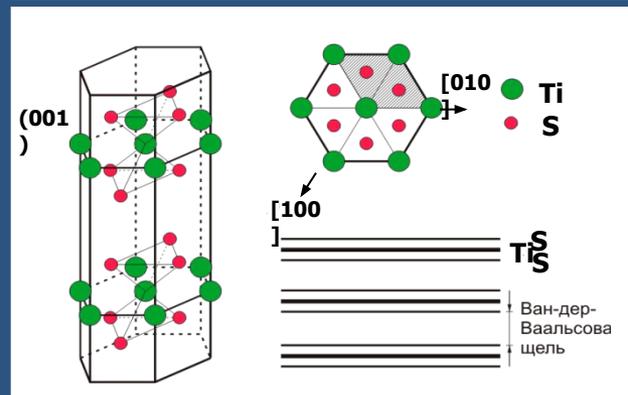
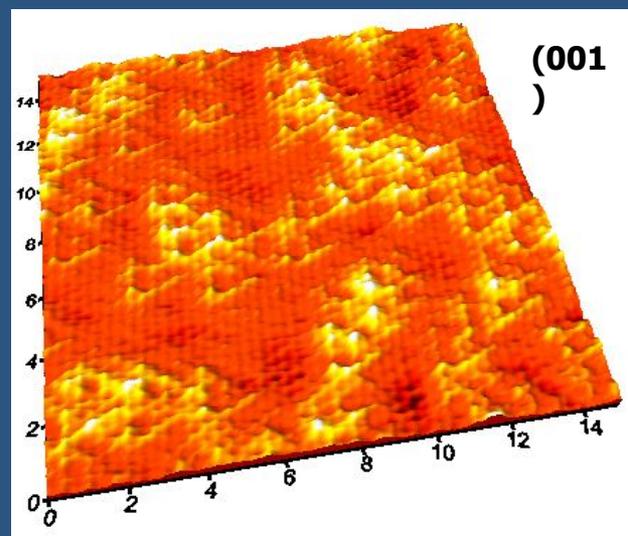


# Сканирующая туннельная микроскопия поверхности $\text{TiTe}_2$



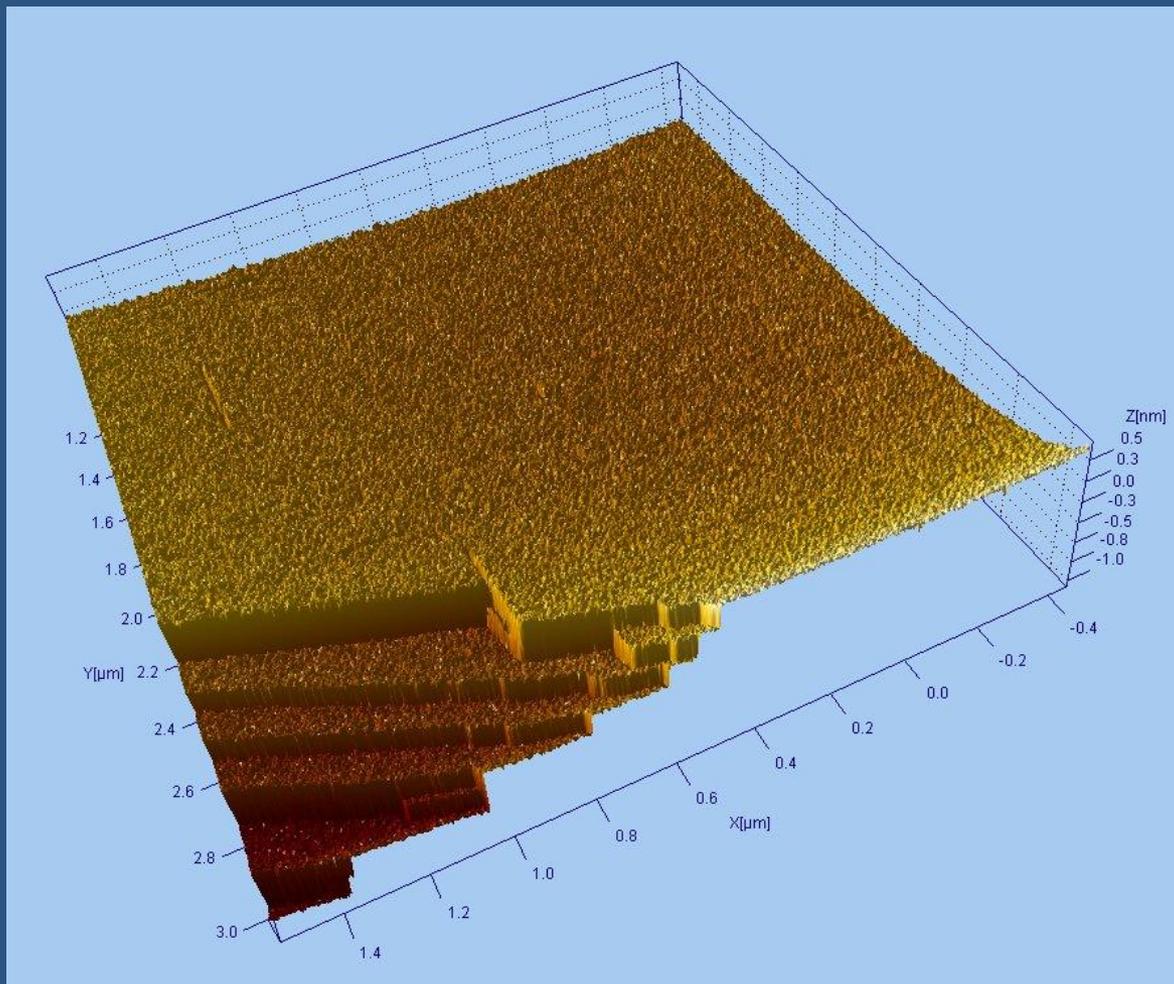
$\text{TiTe}_2$   $a \sim 3.8^\circ$   
A

1  
nm

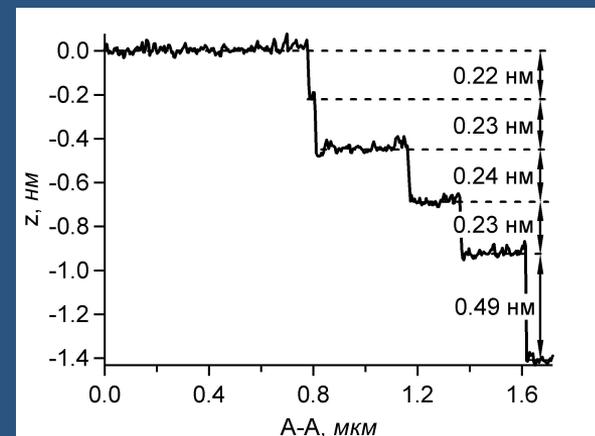
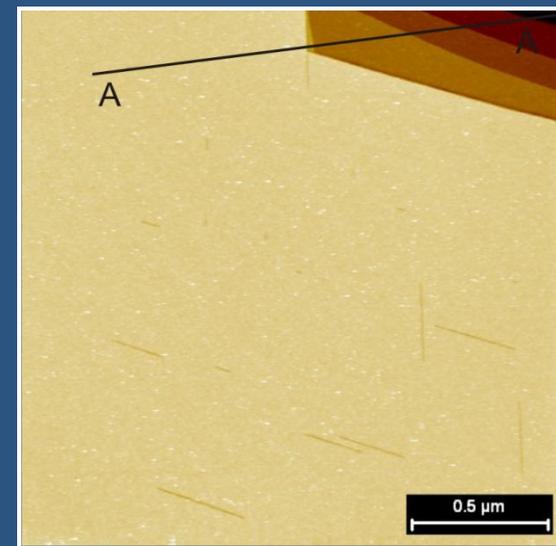




# Поверхность монокристалла Nb(110). СТМ-микроскопия



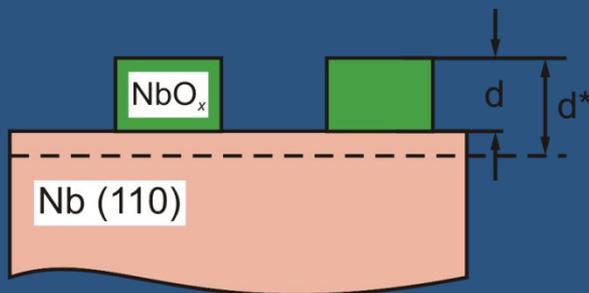
Топология чистой поверхности монокристалла Nb(110)



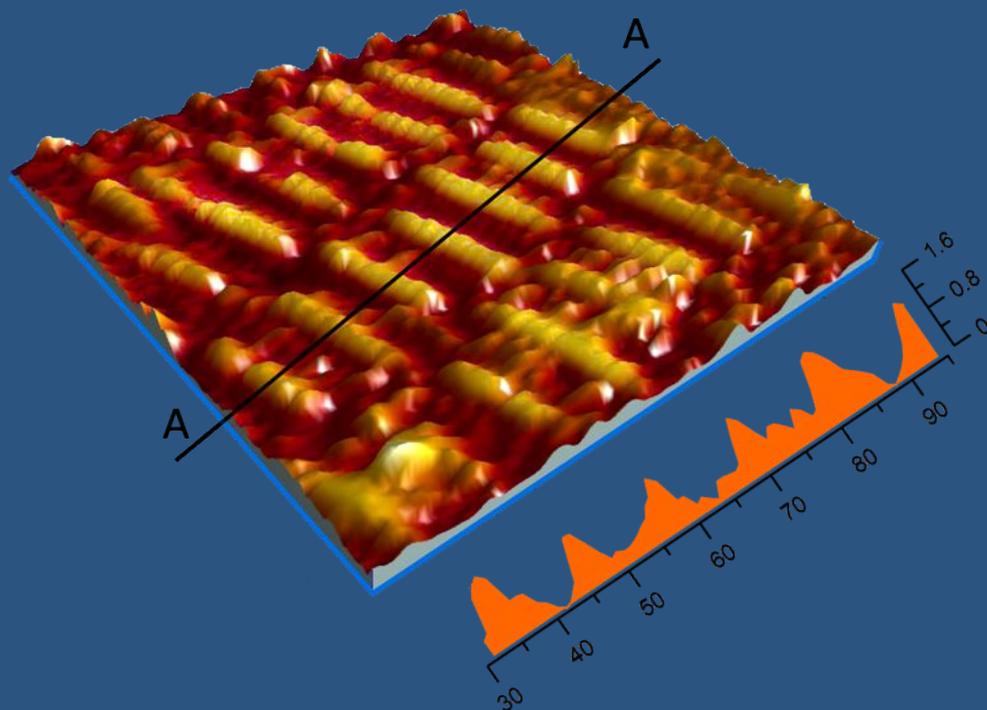
Профиль вдоль направления А-А



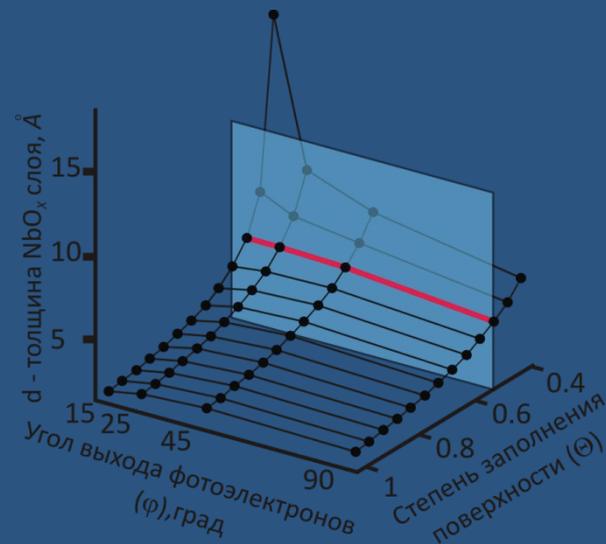
# Толщина $\text{NbO}_x$ -слоя на $\text{Nb}(110)$ , модель island-on-plane



Модель Island-on-plane\*  
NbO-слоя на Nb(110)



Сверхструктура на поверхности NbO/Nb(110)



Зависимость  $d(\Theta)$  для различных  $\phi$

- $d$  – толщина слоя  $\text{NbO}_x/\text{Nb}(110)$
- $Q$  – степень заполнения поверхности (0 – 1)
- $j$  – угол выхода фотоэлектронов (15, 25, 45 и 90)

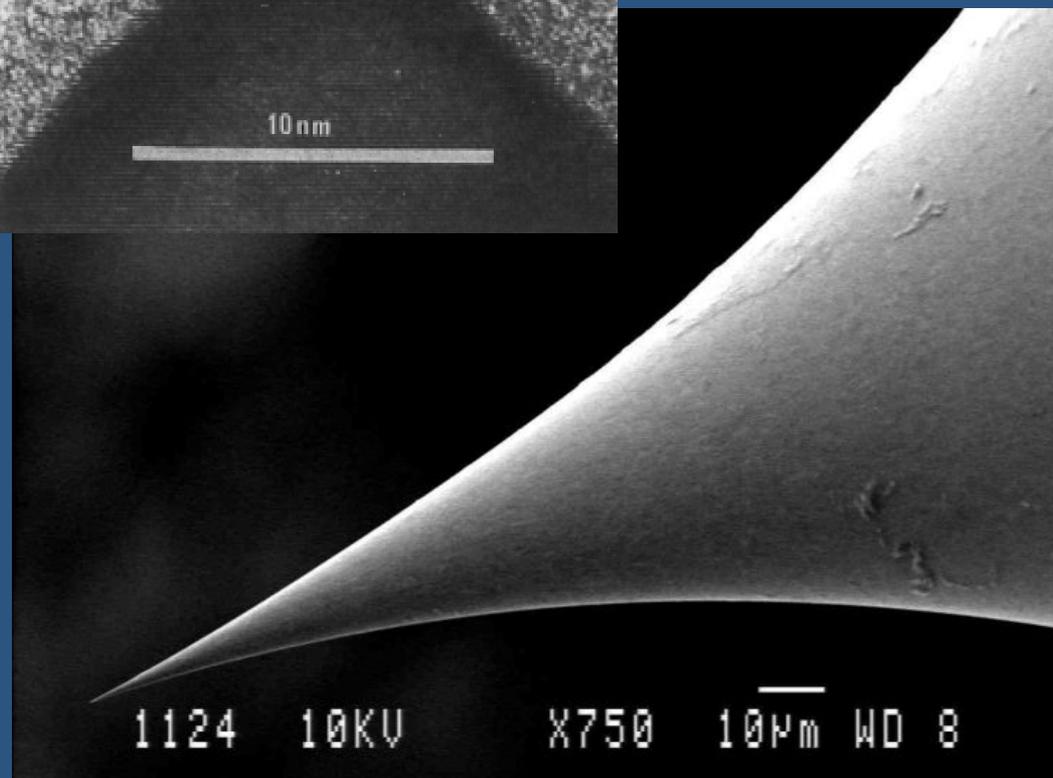
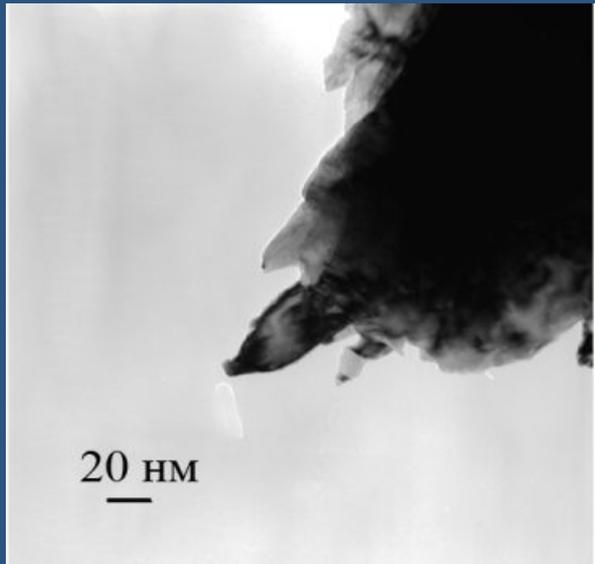
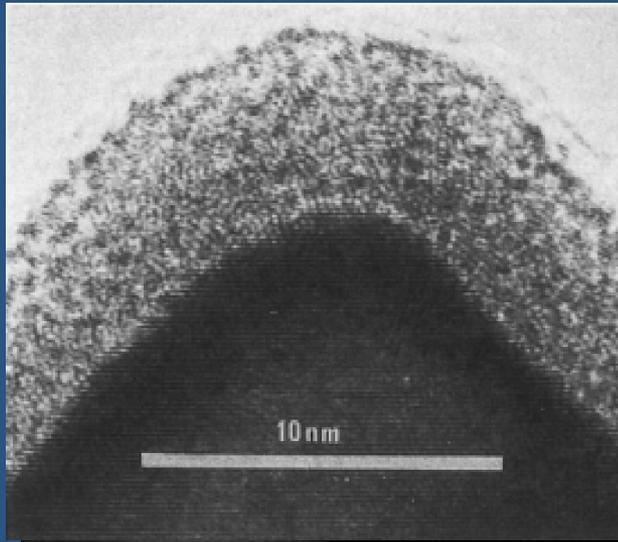
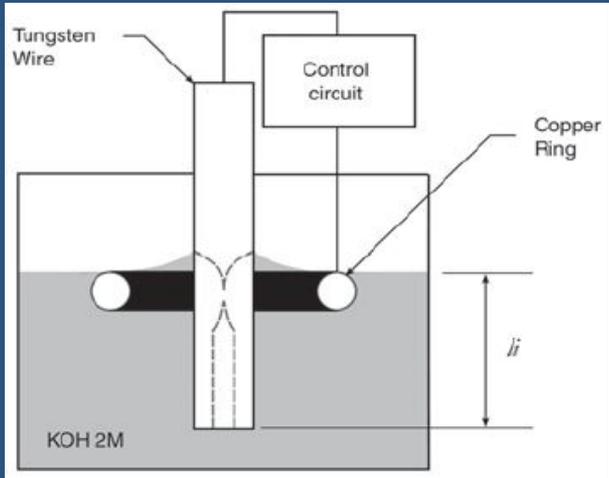
Оцененная толщина NbO-слоя  $d \approx 0.5$  нм  
при степени покрытия  $Q$  – 50%

\* XPS MultyQuant,

<http://www.chemres.hu/aki/XMOpages/XMOhome.htm>

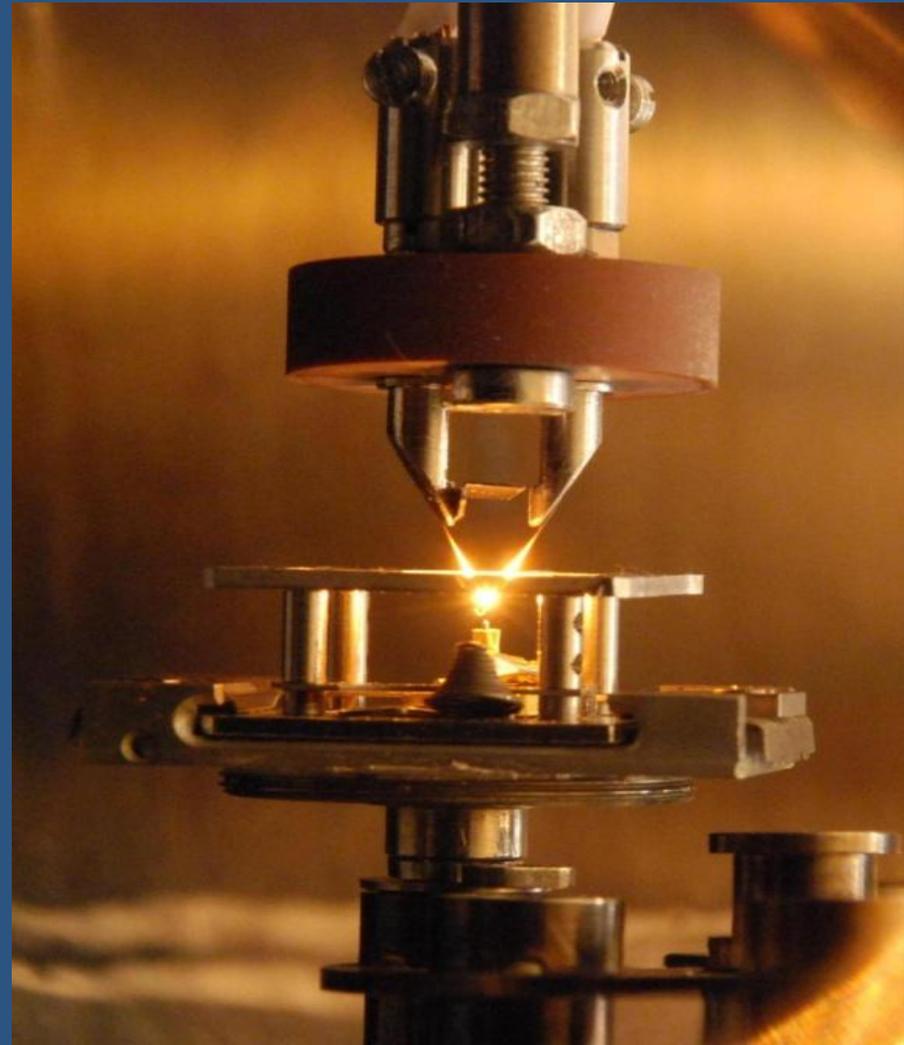
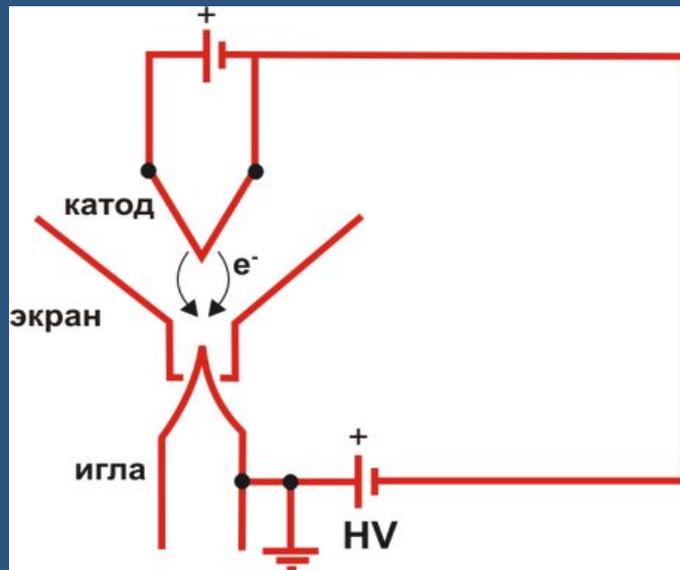


# СКАНИРУЮЩАЯ ТУНЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ (СТМ)



# СКАНИРУЮЩАЯ ТУНЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ (СТМ)

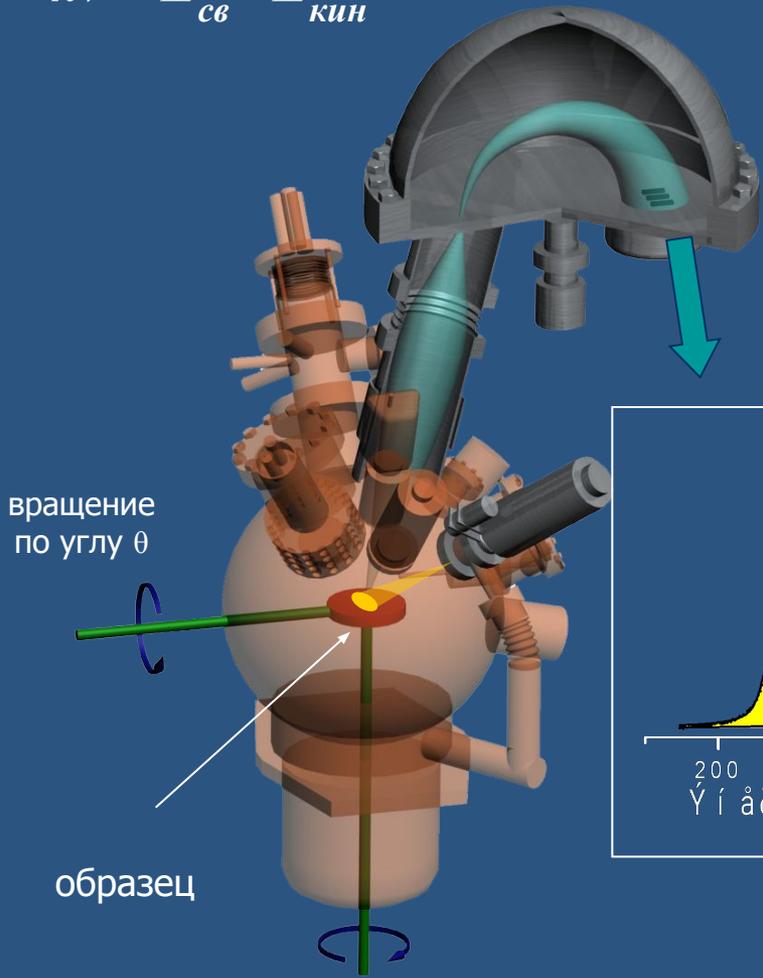
подготовка W-иглы отжигом в вакууме e-пучком





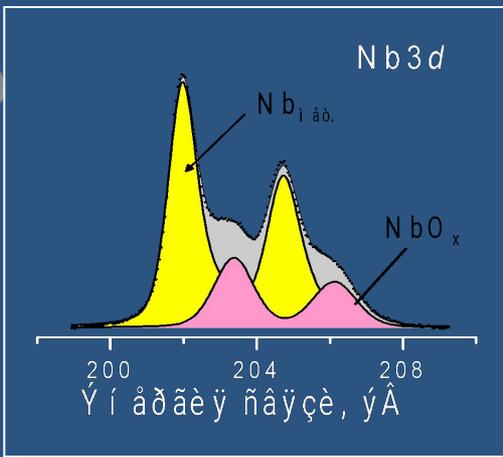
# РФЭС, РФД и СТМ - методы анализа состава и структуры поверхности твердых тел

$$h\nu = E_{св} + E_{кин}$$

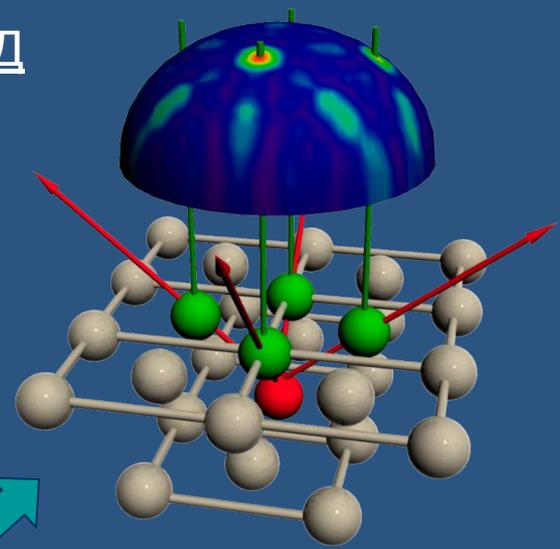


Шаговое вращение по углу φ

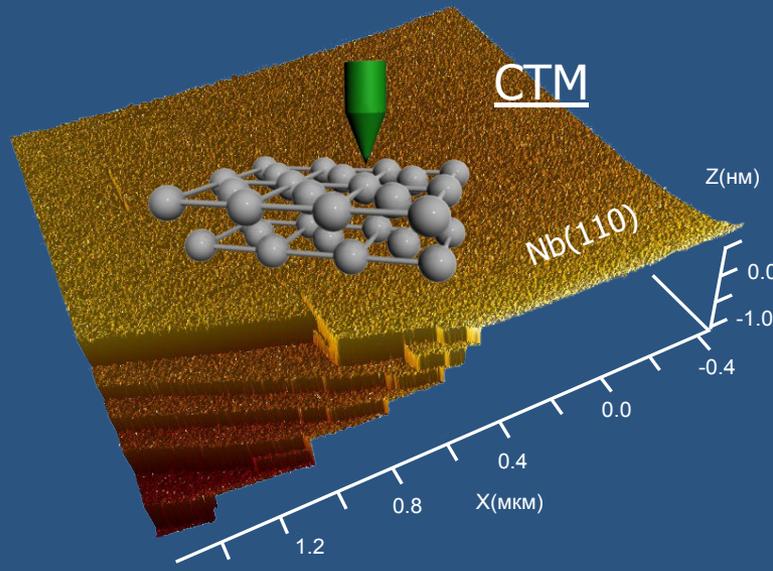
РФЭС



РФД

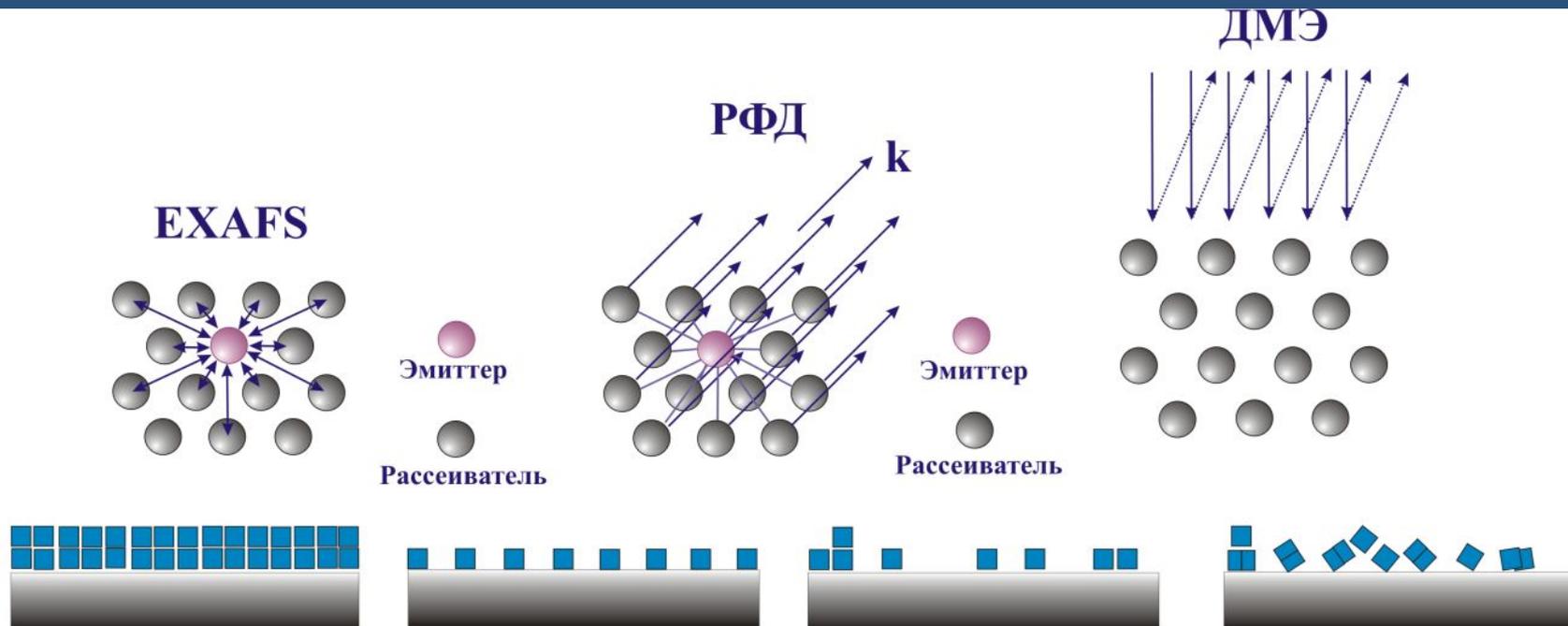


СТМ





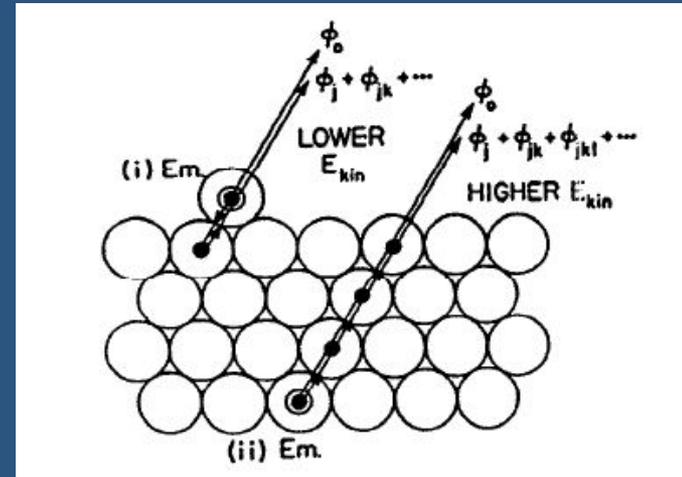
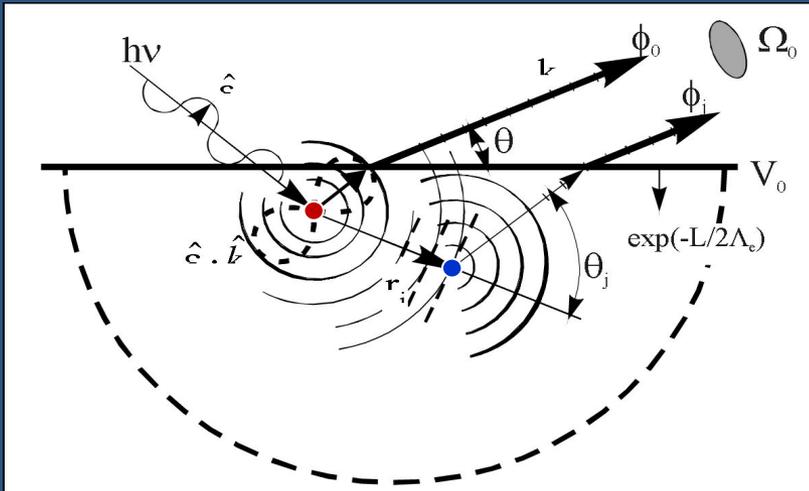
# Возможности методов EXAFS, РФД и ДМЭ при изучении структуры твердых тел



EXAFS	Да	Да	Да	Да
РФД	Да	Да	Да	Нет
ДМЭ	Да	Да	Нет	Нет



# Рентгеновская Фотоэлектронная Дифракция (РФД): рассеяние фотоэлектронов на соседних атомах



$$I(\vec{k}) = |\Psi(\vec{k})|^2,$$

$$I(\mathbf{k}) \propto |\Psi_0 + \sum_j \Psi_j|^2$$

Вариант s-оболочки с начальным  $s$  ( $l=0$ ) и единственным конечным  $p$  ( $l=1$ ) состояниями. Интенсивность фотоэлектронной дифракции:

$$I(\mathbf{k}) \propto \left| (\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}) \exp\left(-\frac{L_0}{2\Lambda_e}\right) + \sum_j \left(\hat{\varepsilon} \cdot \frac{\hat{r}_j}{r_j}\right) |f_j(\theta_j)| W_j \exp\left(-\frac{L_j}{2\Lambda_e}\right) \times \exp[i\{kr_j(1 - \cos\theta_j)\} + \varphi_j(\theta_j)] \right|^2$$

$f_j(\theta_j) = |f_j(\theta_j)| \exp[i\varphi_j(\theta_j)]$  – комплексный фактор рассеяния плоской волны  $j$ -атомом

$f_j(\theta_j)$  и  $\varphi_j(\theta_j)$  – амплитуда и фаза рассеяния

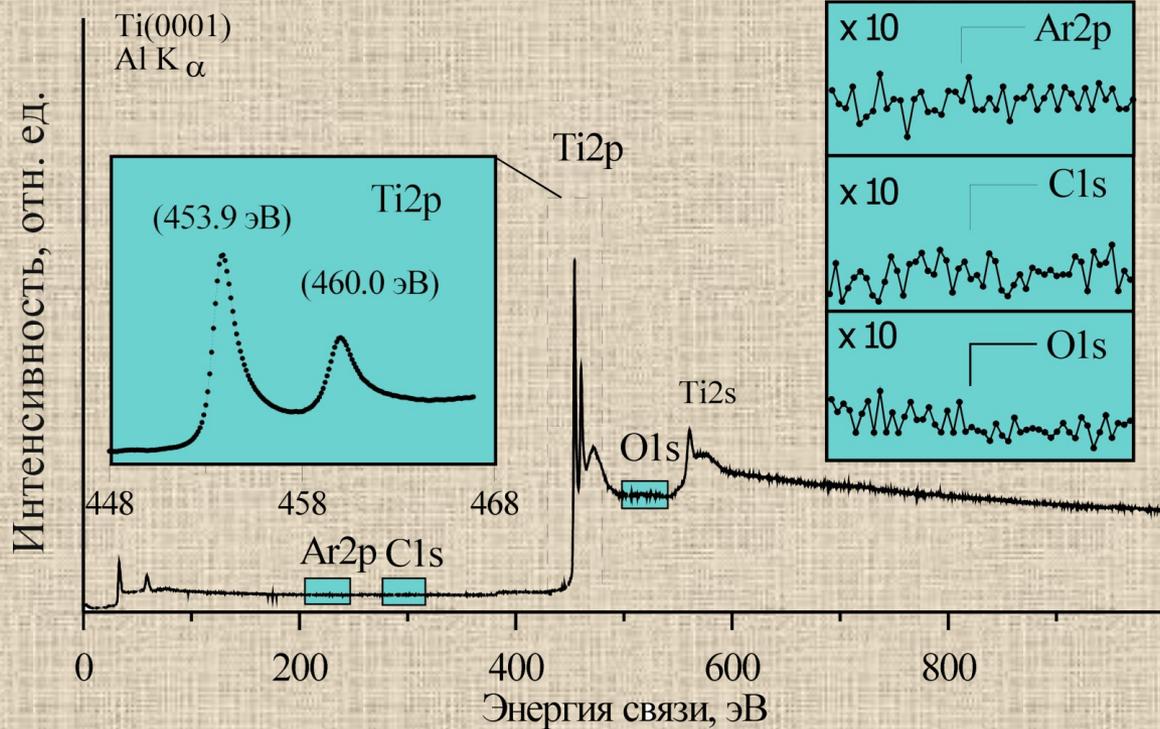
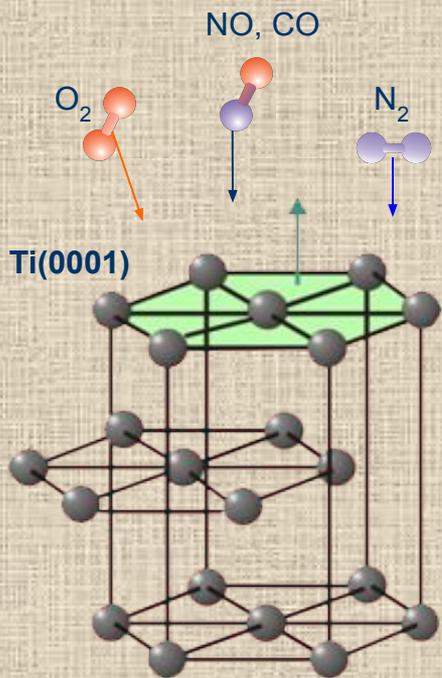
$\exp[i\{kr_j(1 - \cos\theta_j)\}]$  – фазовый множитель разности хода нерассеянной и рассеянной волн на атоме  $r_j$

$W_j$  – фактор Дебая-Валлера

$\exp(L/2\Lambda_e)$  – множитель ослабления интенсивности от неупругого рассеяния



# РФЭС+РФД поверхности Ti(0001) при диссоциативной хемосорбции газов

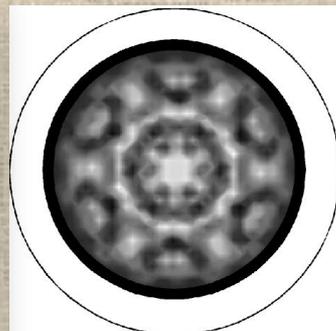
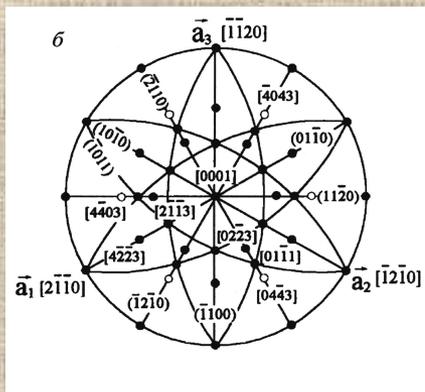




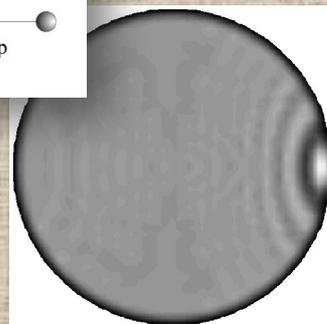
# РФД: рассеяние фотоэлектронов на соседних атомах. Приближение "in forward direction"

## Поверхность Ti(0001): эксперимент и расчеты

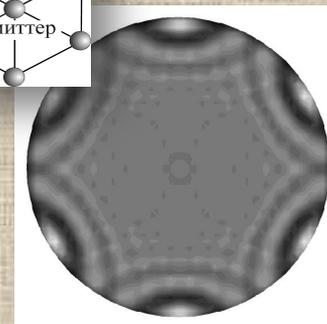
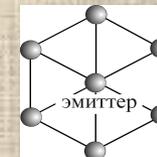
Эксперимент  
РФД Ti2p-эмиссии



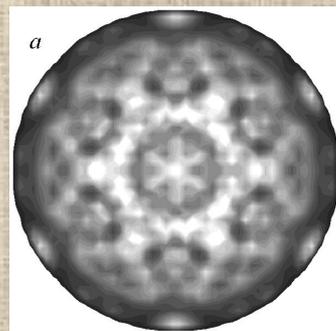
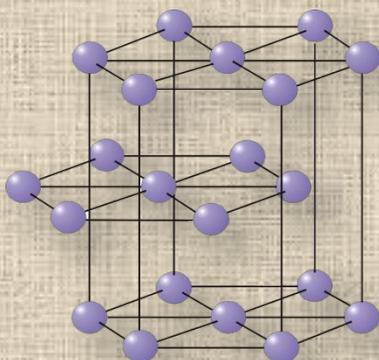
Расчет  
двухатомный кластер



семиатомный кластер

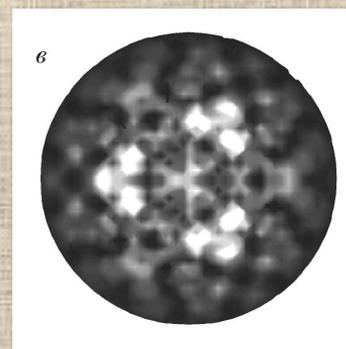


Ti(0001)

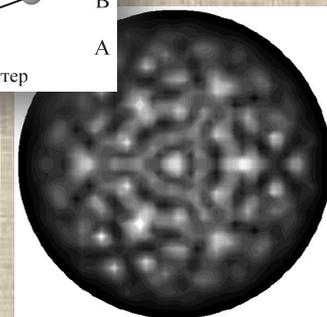
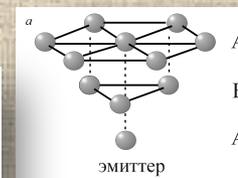


Расчет

суммарная РФД-картина  
для 7-слойного кластера,  
с двумя типами упаковки  
(ABABABA, BABABAB)



шестислойный кластер  
(ABABAB),  
один эмиттер в слое B

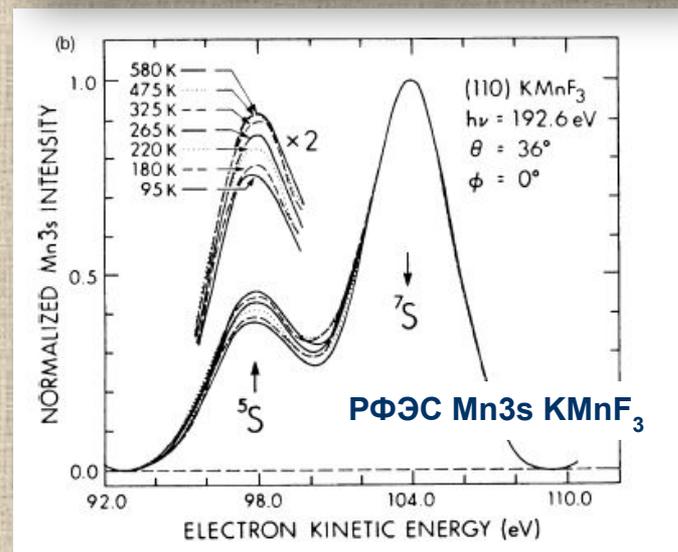
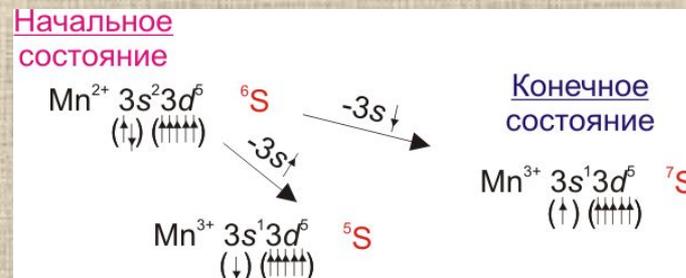


трехслойный кластер (ABA),  
65 атомов



# Области применения Фотоэлектронная Дифракции

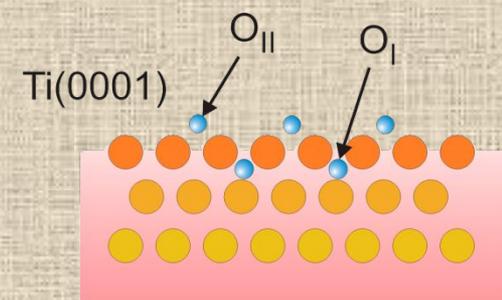
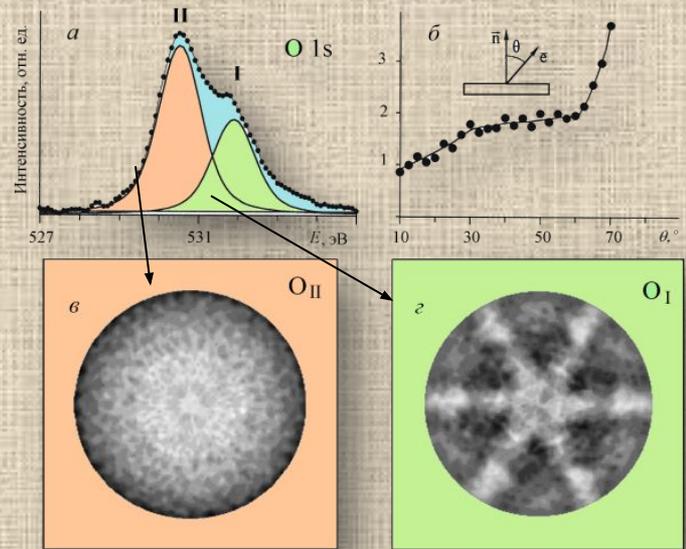
Спин-поляризованная  
фотоэлектронная дифракция для  
изучения локальной магнитной структуры.



антиферромагнетик



# Диссоциативная хемосорбция O<sub>2</sub> на Ti(0001)



# Диссоциативная хемосорбция CO на Ti(0001)

