

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ И ГОЛОГРАФИЯ КАК МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

М.В. Кузнецов, И.И. Огородников, А.С. Ворох

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620041, Екатеринбург, Первомайская 91, kuznetsov@ihim.uran.ru*

В обзоре представлено современное состояние методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД) и фотоэлектронной голографии (ФГ). Это динамично развивающиеся в настоящее время методы, ориентированные на изучение атомной структуры поверхности твердых тел, в том числе наноструктур, формирующихся на поверхности в ходе адсорбции газов, эпитаксиального роста пленок и т.д. Глубина анализа РФД и ФГ составляет единицы нанометров, что позволяет характеризовать позиции атомов, расположенных как на поверхности, так и под поверхностью. Замечательной особенностью методов РФД и ФГ является их чувствительность к сорту исследуемых атомов, а в случае высокого энергетического разрешения, выделенным химическим формам изучаемых элементов. В настоящей работе сделан краткий обзор теоретических и экспериментальных аспектов фотоэлектронной дифракции и голографии. Обсуждается накопленный экспериментальный материал, приводится библиография использования РФД и ФГ для изучения различных поверхностных структур и интерфейсов.

Ключевые слова: фотоэлектронная дифракция, фотоэлектронная голография, спектроскопия, поверхность, структура.

Оглавление.

- I. Введение.
- II. Фотоэлектронная дифракция.
- III. Фотоэлектронная голография.
- IV. Заключение.

I. Введение.

Вопросы самоорганизации атомов на поверхности твердых тел и начальные стадии фазообразования занимают одно из ведущих мест в современной химии и являются основополагающими при решении задач гетерогенного катализа, осаждения тонких пленок и покрытий, создания поверхностных наноструктур для электроники, фотоники т.д. Очевидные успехи в изучении поверхности во многом связаны с развитием физических методов анализа поверхности и теоретических подходов ее моделирования. В совокупности эти методы позволяют устанавливать химический состав и структуру поверхности, исследовать электронное строение твердых тел, получать изображения поверхности с атомарным разрешением, манипулировать атомами на поверхности и изучать процессы, протекающие на поверхности. Принято считать, что нет универсального экспериментального метода, и для полного понимания проблем поверхности следует использовать набор взаимно дополняющих методик. Например, сочетая методы дифракции медленных электронов (ДМЭ), электронной Оже-спектроскопии (ЭОС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), вторичной масс-спектрометрии (ВИМС) и сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) оказывается возможным получить комплексную информацию о структуре, составе и химическом состоянии поверхности.

В ряду перечисленных методов особое место занимает рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. РФЭС принято считать мощным методом химического анализа поверхности: с его помощью устанавливают химический состав, получают сведения о степени окисления элементов,

анализируют спектры валентных электронных состояний и т.д. Глубина анализа РФЭС определяется длиной свободного пробега фотоэлектронов (λ) в исследуемом материале и составляет единицы нанометров. Максимальная глубина анализа (d) достигается при регистрации спектров под углом нормали к поверхности, при касательных углах величина d снижается до одного-двух монослоев, что значительно повышает чувствительность метода к поверхности. Из угловых зависимостей РФЭС восстанавливается профиль распределения элементов по глубине, это направление получило название рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР). Уже на ранних стадиях применения метода РФЭС УР исследователи обратили внимание, что в угловых зависимостях фотоэмиссии от поверхности монокристаллов наблюдаются периодические структуры [1,2]. Данный феномен получил название рентгеновская фотоэлектронная дифракция (РФД). Первые наблюдения дифракции фотоэлектронов на монокристаллических образцах с помощью РФЭС УР относят к середине 1970-х гг. [3-7]. Было высказано предположение, что РФД может быть использовано для анализа структуры ближайшего окружения атомов на поверхности твердых тел. На сегодняшний день накоплен богатый опыт как в проведение РФД-экспериментов, так и в теоретическом моделировании фотоэлектронной дифракции и интерпретации экспериментальных данных. Имеется ряд замечательных обзоров по этой теме [8-22].

Рентгеновская фотоэлектронная (или Оже-) дифракция основана на эффекте упругого рассеяния фото- или Оже-электронов в поверхностных слоях и реализуется, например, в режиме записи угловых зависимостей РФЭС и Оже-спектров энергодисперсионном анализатором или непосредственно на полусферическом анализаторе дисплейного типа в узком интервале энергий фото- (Оже-) электронов. В отличие от дифракции медленных электронов (ДМЭ) и дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ) в методе рентгеновской фотоэлектронной дифракции регистрируются фотоэлектроны, эмитированные непосредственно с остовных уровней поверхностных атомов. Одним из основных преимуществ РФД является возможность выделения структурной информации о конкретном сорте поверхностных атомов и даже их отдельных химически неэквивалентных состояниях, поскольку интенсивность рассеянных фотоэлектронов определяется для конкретных значений энергий связи остовных уровней атомов.

Интенсивность вылетевших с поверхности фотоэлектронов измеряется как функция от направления эмиссии фотоэлектрона k , или как функция энергии фотона $h\nu$, используемого для выбивания электрона. Поэтому фотоэлектронная дифракция может быть реализована либо путем сканирования по полярному (θ) и азимутальному (φ) углам, либо сканированием по энергии падающего излучения. В первом случае, достаточно лабораторного рентгеновского источника с постоянной энергией $h\nu$ -фотонов. Данный вариант обеспечивает высокую кинетическую энергию фотоэлектронов и получил название рентгеновской фотоэлектронной дифракции. Для сканирования по энергии требуется синхротронное излучение (в дальнейшем мы будем обозначать этот метод как фотоэлектронная дифракция - ФД). Считается, что ФД дает более точные количественные оценки межатомных расстояний [8, 9]. В настоящем обзоре обсуждается, в основном, вариант рентгеновской фотоэлектронной дифракции со сканированием по углу.

Для извлечения структурной информации из экспериментальных РФД-картин решается обратная задача, а именно, рассчитываются теоретические РФД для модельных кластеров, описывающих поверхность, и результаты расчетов сопоставляются с экспериментом. Теория подобных расчетов хорошо развита [19] и детально не обсуждается в настоящем обзоре. В случае сложных поверхностных систем описанный подход зачастую не дает положительного результата, так как трудно подобрать искомый поверхностный кластер, основываясь только на умозрительных предположениях. В этом случае существенную помощь оказывает фотоэлектронная голография, которая позволяет решить прямую задачу реконструкции атомной структуры поверхности из РФД-картин, подобно тому, как это делается в оптике.

Фотоэлектронная голография это достаточно новое направление в РФД и в настоящее время находится в стадии развития. В 1986 году Szöke [23] выдвинув идею рассматривать дифракционную РФД-картину как голограмму, где в качестве источника когерентного излучения выступает внутренний источник – атом-эмиттер электронной волны. По аналогии с оптической голографией РФД-картина получается как результат интерференции опорной и объектной волн, где объектом является атомное окружение атома-эмиттера электрона. Длина волны электрона, используемая для голографии мала в сравнении с атомными структурами. Поэтому электронная голограмма может обеспечить детальную информацию об атомном окружении эмиттера. Широкого развития метод ФГ пока не получил, однако, по мнению авторов настоящего обзора

совместное использование фотоэлектронной голографии и теоретических расчетов РФД позволит, во-первых, более точно определить геометрию ближайшего окружения атомов, выбранных для структурного анализа и, во-вторых, визуализировать рассеивающий кластер в 3D-пространстве. В этом направлении в последние годы наблюдается заметный прогресс.

Анализ публикационной активности по теме рентгеновской фотоэлектронной дифракции (данные *Web of Science*) демонстрирует выраженный максимум в середине девяностых годов прошлого столетия (рис.1). В дальнейшем интерес к РФД снижается и в настоящее время находится на уровне примерно 40 публикаций в год. Максимум активности приходится на стадию развития РФД как “нового феномена”, в эти годы публикуются работы, посвященные теории фотоэлектронной дифракции и разработке алгоритмов математического моделирования РФД.

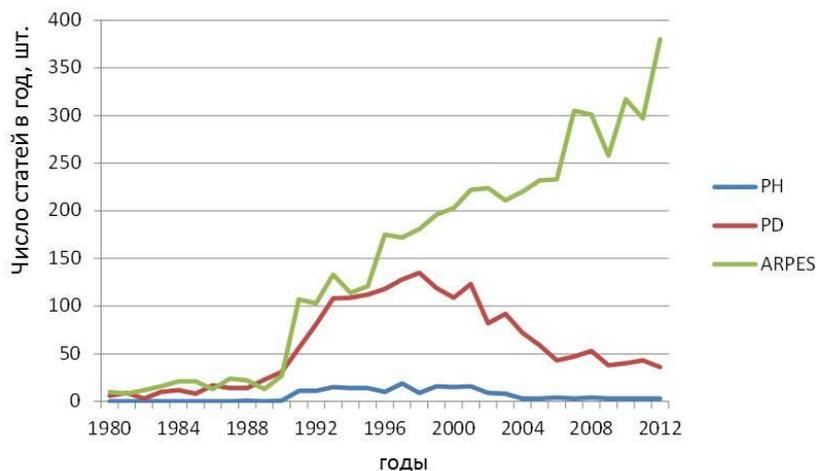


Рис.1. Публикационная активность по тематикам фотоэлектронной дифракции ("photoelectron diffraction"- PD), фотоэлектронной голографии ("photoelectron holography"- PH) и фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) по данным *Web of Science*

На сегодняшний день, пожалуй, следует признать РФД как законченный структурный метод изучения поверхности и приповерхностных слоев. С экспериментальной точки зрения РФД- и ФГ-методы органично встраиваются в семейство родственных методов, таких как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES). Вместе они дают количественную и химическую информацию о поверхностных слоях, сведения об электронной структуре поверхности и, в случае РФД и ФГ, – структурную информацию о локальном окружения атомов в поверхностных слоях с визуализацией этого окружения в 3D-пространстве. Любопытно, что РФД и ARPES как методы стартовали практически одновременно (рис.1), но в настоящее время интерес исследователей больше сосредоточен на втором из них, позволяющем детально изучать зонную структуру соединений. Действительно, ARPES как метод оказался в высшей степени востребован физиками и материаловедами - возможность экспериментально регистрировать картины дисперсии энергетических зон открывает широкие перспективы для изучения фундаментальных свойств новых материалов. Но глубина анализа ARPES составляет всего несколько поверхностных слоев и, чтобы судить о свойствах объема материала, необходимо быть уверенным в соответствии структуры и состава поверхностных слоев таковым в объеме. Для этих целей РФД и ФГ подходят идеально, поскольку с технической точки зрения они реализуются на тех же принципах и оборудовании, что и ARPES. Успехи, достигнутые в последние годы в развитии метода фотоэлектронной голографии несомненно должны поднять популярность РФД и ФГ у специалистов, занимающихся поверхностью. Развитие техники, ориентированной на ARPES-эксперименты также способствует более широкому применению методов РФД и ФГ.

Как соотносится рентгеновская фотоэлектронная дифракция с другими структурными методами анализа поверхности? Изображение поверхности с атомным разрешением сегодня можно получить с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Данный метод является, пожалуй, наиболее востребованным и популярным у исследователей, занимающихся поверхностью. В тоже время, СТМ в действительности визуализирует не атомную структуру, а плотность электронных состояний на поверхности, которая соотносится с атомной структурой. Информация о слоях, расположенных ниже поверхности, остается, по большей части, неразрешенной. Лишь в некоторых благоприятных случаях информация от второго или даже третьего слоя под поверхностью может быть выделена из экспериментальных СТМ-данных.

Дополнительно, СТМ пока недостаточно развит с точки зрения элементной чувствительности. Поэтому СТМ не следует рассматривать как конкурента другим структурным методам анализа поверхности, таким как дифракция медленных электронов (ДМЭ), дифракция отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), вторичная масс-спектрометрия (ВИМС) и наконец, обсуждаемые в настоящей работе методы фотоэлектронной дифракции и голографии. Последние выделяются, прежде всего, варьируемой глубиной структурного анализа – от адсорбционных структур на поверхности до слоев на глубине несколько нанометров, плюс химической информацией, которую другими методами пока получить не удается.

Цель настоящего обзора - критический анализ возможностей и особенностей применения методов рентгеновской фотоэлектронной дифракции и голографии. Авторы стремились собрать воедино и проанализировать информацию, полученную за последние годы учеными ряда лабораторий и пока еще разбросанную по различным журналам. Мы не ставили перед собой задачу детального описания теории фотоэлектронной дифракции и перечисления многочисленных примеров использования РФД и ФГ. Теоретические аспекты РФД подробно изложены в работах [10-19]. Что касается примеров применения РФД и ФГ, то с регулярностью в один-два года выходят обзорные статьи Woodruff [9,21,22], Fadley [10,12,14,15,17] и других авторов [19,20], посвященные этим вопросам. Общие тенденции развития РФД очевидны – они демонстрируют переход от простых модельных объектов к более сложным комплексным системам. Остается открытым вопрос: когда фотоэлектронная дифракция и голография в своем развитии перейдет из стадии интересного, но ограниченного в применении метода на уровень законченного универсального подхода для структурного анализа поверхности. Последние успехи Matsushita с коллегами [24] в развитии фотоэлектронной голографии позволяют надеяться на прогресс в этом направлении. Полагаем, что настоящий обзор окажется полезным исследователям, занимающимся фундаментальными и прикладными аспектами поверхности, даст некоторую общую, хотя еще и не завершенную картину методов РФД и ФГ, подскажет перспективные направления их практического применения.

II. Рентгеновская фотоэлектронная дифракция.

1. Физические принципы метода РФД. Основные физические процессы, определяющие интенсивность фотоэлектронной дифракции, иллюстрируются рис. 2 [15]. При облучении поверхности фотонами определенной энергии с остовных уровней атомов выбиваются фотоэлектроны. Фотоэлектрон распространяется, как сферическая волна вокруг атома-эмиттера и может быть рассеян на ближайшем соседнем атоме, где будут генерироваться вторичная волна, исходящие от соседнего атома. Обе волны – прямая волна от атома-эмиттера и упругая рассеянная от соседнего атома складываются и интерферируют. Они имеют одинаковую длину волны и фиксированные фазы. Если атомы на поверхности расположены упорядоченно, то в 2π -пространстве над образцом формируется интерференционная картина, складывающаяся из суммы актов рассеяния фотоэлектронов с одинаковой энергией. С помощью анализатора электронов интерференционная картина записывается как функция угла эмиссии и/или как функция кинетической энергии электрона. Для того чтобы наглядно проследить взаимосвязь структурных параметров и интенсивности ФД, рассмотрим наиболее простую модель однократного рассеяния плоских волн в поверхностных слоях (*SSC-PW*) [14,15].

Изменение интенсивности фотоэлектронов I от направления эмиссии \mathbf{k} (волнового вектора электрона) определяется интерференцией нерассеянной волны ϕ_0 и волн ϕ_j , упруго рассеянных на j -ых атомах, окружающих атом-эмиттер:

$$I(\mathbf{k}) = |\phi_0(\mathbf{k}) + \sum_i \phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i)|^2 \quad (1)$$

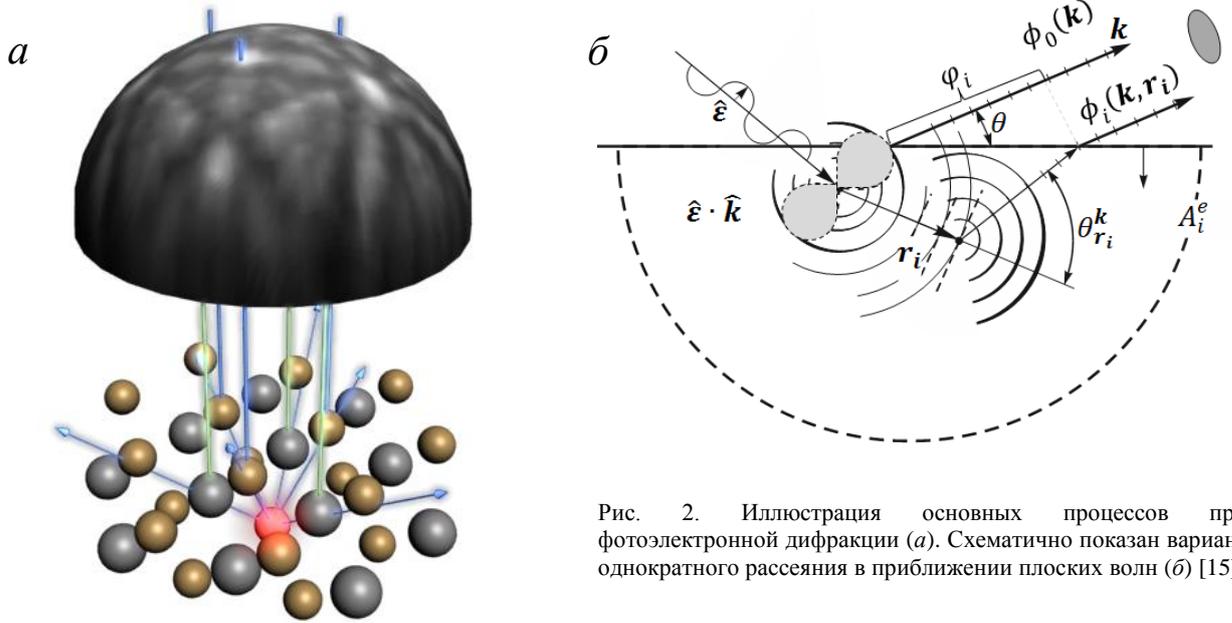


Рис. 2. Иллюстрация основных процессов при фотоэлектронной дифракции (а). Схематично показан вариант однократного рассеяния в приближении плоских волн (б) [15]

В простейшем варианте фотоэмиссии с s -оболочки (см. рис.2) с начальным s ($l_i = 0$) и единственным конечным p ($l_f = 1$) - состояниями дипольный матричный элемент фотоэмиссии пропорционален скалярному произведению единичных векторов поляризации падающего излучения $\hat{\varepsilon}$ и соответствующих направлений инжектированных фотоэлектронов $\hat{k} = \mathbf{k}/k$ и $\hat{r} = \mathbf{r}_i/r_i$. Соответственно, нерассеянная волна определяется как

$$\phi_0 = A_0^e(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}) \quad (2)$$

и рассеянная как

$$\phi_i = A_i^e W_i(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{r}_i) f_i(\theta_{r_i}^k) \exp[i(kr_i - \mathbf{k}r_i + \varphi_i(\theta_{r_i}^k))/r_i] \quad (3)$$

где A_0^e и A_i^e – экспоненциальные множители ослабления интенсивности за счет неупругого рассеяния атома-эмиттера и i -го атома-рассеивателя; W_i – фактор Дебая-Валера, учитывающий динамические атомные смещения в твердом теле; $f_i(\theta_{r_i}^k) = |f_i(\theta_{r_i}^k)| \exp[i\varphi_i(\theta_{r_i}^k)]$ – комплексный фактор рассеяния плоской волны j -атомом из окружения эмиттера, $|f_i(\theta_{r_i}^k)|$ и $\varphi_i(\theta_{r_i}^k)$ – амплитуда и фаза атомного рассеяния, $\theta_{r_i}^k$ – угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{r}_i . Учитывая, что $\mathbf{k}r_i = kr_i \cos \theta_i$, фазовая компонента рассеянной волны определяется как $\phi_i \sim \exp[i\{kr_i(1 - \cos \theta_{r_i}^k) + \varphi_i(\theta_{r_i}^k)\}]/r_i$.

Преобразуя уравнение (1), получаем:

$$I(\mathbf{k}) = |\phi_0(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k})|^2 + 2\text{Re} \sum_i (\phi_0^*(k) \cdot \phi_i(k, r_i, \theta_{r_i}^k)) + 2\text{Re} \sum_{i,j} (\phi_i^*(k, r_i, \theta_{r_i}^k) \cdot \phi_j(k, r_i, \theta_{r_i}^k)), \quad (4)$$

Первое слагаемое $|\phi_0(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k})|^2$ соответствует распределению интенсивности фотоэмиссии в отсутствие какого-либо рассеяния на соседних атомах. Информация о пространственном распределении атомов относительно эмиттера заключена во втором слагаемом. Третье слагаемое описывает эффект дифракции рассеянных волн на других атомах и содержит информацию о пространственном распределении атомов относительно друг друга.

Из уравнения (4) вытекают два основных направления РФД-исследований, варьирующих зависимость интенсивности $I(\mathbf{k})$ либо от значения, либо от направления волнового вектора. В первом варианте для структурного анализа используется зависимость экспоненциального члена $\exp[i\{kr_i(1 - \cos \theta_{r_i}^k)\}]$ от скалярной величины $k = |\mathbf{k}|$. Для этого в эксперименте применяется перестраиваемый рентгеновский источник и фотоэлектронная интенсивность записывается как функция кинетической энергии фотоэлектронов при фиксированном угле наблюдения [25,26]. Такие эксперименты часто называют РФД со сканированием по энергии. Эксперименты этого

типа обычно возможны только на синхротронных центрах, поскольку здесь рентгеновское излучение может варьироваться в диапазоне от десятков эВ до нескольких кэВ. Этот вариант РФД в настоящем обзоре рассматриваться не будет.

Второй вариант получения структурной информации основан на изменении направления волнового вектора при фиксированной его величине. Направление вектора относительно атомного окружения описывается зависимостью экспоненциального члена $\exp[i\{kr_i(1 - \cos\theta_{r_i}^k)\}]$ от угла $\theta_{r_i}^k$. Поскольку направление волнового вектора совпадает с радиус-вектором, идущем от эмиттера к детектору, то изменение угла $\theta_{r_i}^k$ реализуется, как правило, через поворот образца относительно детектора, поэтому такие эксперименты называют РФД со сканированием по углу. В случае двумерного детектора электронов достаточно реализовать поворот образца вокруг нормали. В качестве падающего излучения используется и синхротронные и лабораторные источники рентгеновского излучения. Ниже мы подробно рассмотрим экспериментальные схемы именно для РФД с угловым разрешением.

Кроме того, анализ уравнения (4) позволяет анализировать РФД-данные как голограмму путем выделения фазовой компоненты РФД-картины. Принцип, положенный в основу голографического метода, и схемы его реализации в случае РФД-эксперимента будут подробно рассмотрены в разделе, посвященном рентгеновской фотоэлектронной голографии.

Итак, из уравнения (4) следует, что распределение интенсивности фотоэмиссии отражает пространственную геометрию ближайшего окружения выбранного атома эмиттера. При наличии определенной закономерности в расположении атомов поверхностного кластера относительно данного эмиттера эти вклады дают осциллирующую составляющую в зависимости интенсивности от волнового вектора. Измеряемая в РФД-эксперименте интенсивность фотоэмиссии является суперпозицией интенсивностей $I(\mathbf{k})$ от отдельных некогерентных атомов-эмиттеров, каждый из которых имеет свое локальное окружение. Следовательно, дифракционные эффекты, связанные с рассеянием на ближайшем окружении, наиболее ярко проявляются в системах с упорядоченным расположением атомов-эмиттеров и атомов-рассеивателей, например поверхностей монокристаллов, ультратонких эпитаксиальных пленок, адсорбированных слоев на монокристаллах и т.д. Эти объекты являются основными для РФД-метода. В таких системах нормализованная анизотропия пространственной эмиссии фотоэлектронов $(I_{\max} - I_{\min})/I_{\max} = \Delta I/I_{\max}$ превышает $\sim 50-70\%$. На рис.3 представлен пример экспериментальной и теоретически рассчитанной 2π -проекций фотоэмиссии $I(\mathbf{k})$, полученные для совершенной монокристаллической поверхности Cu(111) [27].

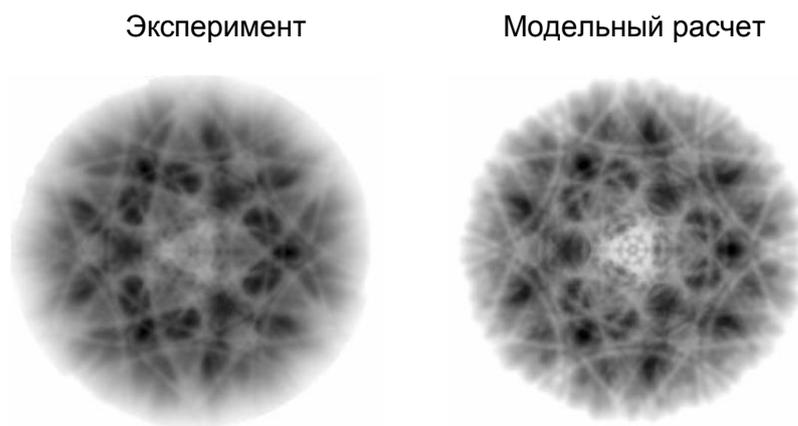


Рис.3. Стереографические РФД-проекции фотоэмиссии с Cu3p-уровней для поверхности Cu(111): экспериментальная проекция, полученная с помощью тороидального анализатора (BESSY II, Берлин) при энергии возбуждающего синхротронного излучения 600 эВ (слева); теоретический расчет РФД Cu3p для поверхности Cu(111) с использованием EDAC-кода в приближении многократного рассеяния электронов (справа) [27]

Интересно сравнить рентгеновскую фотоэлектронную дифракцию с другими родственными методами анализа структуры: дифракцией медленных электронов (ДМЭ), EXSAFS-методом (рис.4). Отметим, что EXSAFS – объемный метод: в качестве падающего излучения здесь используется рентгеновские кванты, анализируется также рентгеновское излучение. EXSAFS позволяет изучать структуру ближайшего окружения выбранного сорта атомов и используется в исследованиях монокристаллов, поликристаллических и аморфных образцов, растворов и т.д. Основное преимущество EXSAFS – универсальность, недостаток – необходимость синхротронного излучения и сложности в обработке и интерпретации экспериментальных данных. Другой

мощный метод – дифракция медленных электронов (ДМЭ) (рис.4). Здесь используется монохромный пучок медленных электронов (до 100 эВ), который, падая на поверхность, рассеивается обратно и несет информацию о структуре поверхности. Данный метод характеризует дальний порядок структуры поверхности и не несет химической информации, т.е. не выделяет структурные позиции атомов разного сорта. К достоинствам ДМЭ следует отнести *on-line* режим получения структурной информации и хорошую математическую основу для интерпретации дифракционных изображений. Таким образом, фотоэлектронная дифракция, с одной стороны, имеет существенный минус по сравнению с ДМЭ – большую продолжительность РФД-эксперимента. Но, с другой стороны, РФД имеет неоспоримое преимущество – возможность анализировать структурные позиции атомов выделенного сорта и, более того, устанавливать позиции атомов одного сорта, находящихся в разных химических состояниях. Другими словами, РФД является редким методом, позволяющим получать как структурную, так и химическую информацию о поверхности.

Благодаря чувствительности к геометрии ближнего окружения, структурный РФД-анализ возможен, помимо совершенных монокристаллических граней, также для другого рода объектов. Это поверхностные кластеры с однотипной (не обязательно периодической) структурой и ориентацией (см. рис. 4). Их размеры могут быть чрезвычайно малы, не более 10 Å. Подобные кластеры возникают на ранних стадиях роста эпитаксиальных пленок [28-30]. Другим характерным примером являются молекулярные адсорбционные слои, где адсорбированные молекулы не образуют упорядоченной поверхностной сверхструктуры, но располагаются в определенных позициях относительно атомов первого слоя подложки [9,21,22]. Структурный анализ столь малых атомных поверхностных комплексов и кластеров является приоритетом только метода РФД.

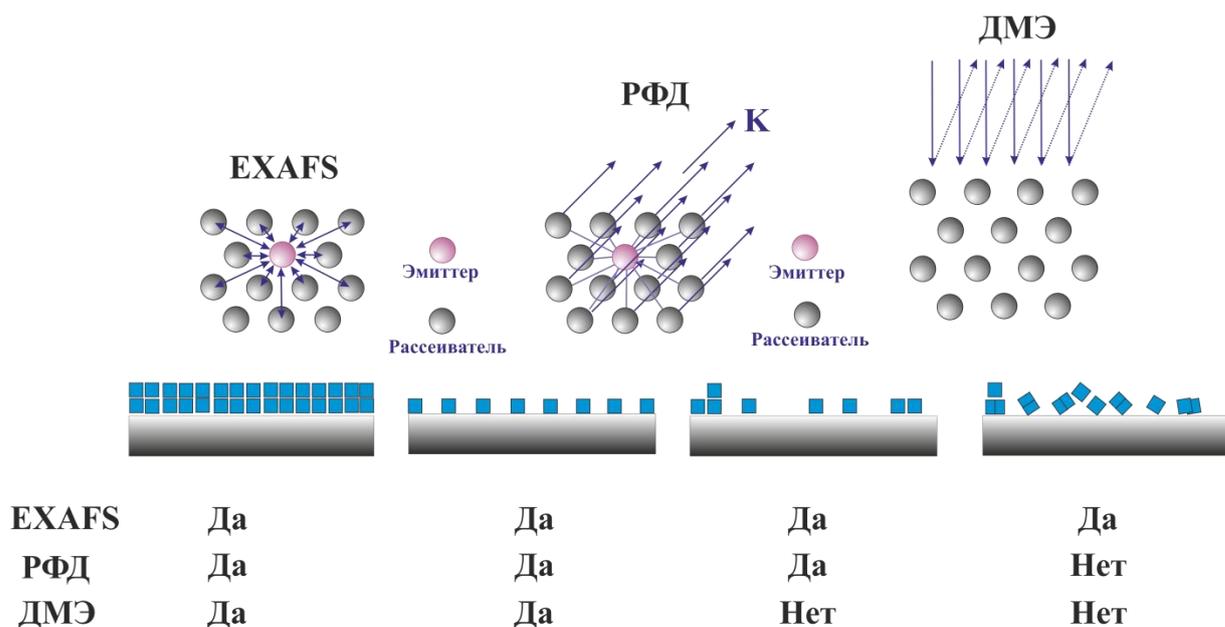


Рис.4. Возможности методов EXAFS, РФД и ДМЭ при изучении структуры твердых тел

Структурный анализ поликристаллических и аморфных поверхностных слоев (крайний правый случай на рис.4) не реализуется в методе РФД, поскольку пространственная геометрия ближнего окружения (в системе координат поверхность образца - фотоэмиссионная волна k) в зависимости от положения атома-эмиттера в данных объектах изменяется случайным образом. В этом случае сумма всех возможных ориентаций рассеивающих кластеров с однотипной (или близкой) структурой не содержит осциллирующую составляющую, зависящую от фазового множителя $\exp[i\{kr_i(1 - \cos \theta_{r_i}^k)\}]$. Очевидно, для определения структурных параметров поверхностных кластеров методом РФД необходимы объекты, содержащие достаточное количество эмиттеров выбранного сорта атомов с однотипной пространственной геометрией

ближнего окружения, либо таковые с ограниченным числом структурно-неэквивалентных позиций атомов-эмиттеров [20].

2. РФД-эксперимент. Для получения экспериментальных дифракционных картин в варианте РФД со сканированием по углу используют различные подходы. Самый простой может быть реализован на лабораторном спектрометре с полусферическим электростатическим анализатором электронов (рис.5а) [31-33]. В данной схеме положение рентгеновского источника и анализатора электронов относительно образца фиксировано, для получения полной 2π -дифракционной проекции достаточно организовать вращение образца по азимутальному (ϕ) и полярному (θ) углам и уменьшить телесный угол сбора фотоэлектронов (Ω). Последнее авторы [31,32] добиваются выключением фокусирующих линз анализатора - в этом случае угол сбора определяется расстоянием от образца до анализатора (~ 600 мм) и размером входной щели анализатора (3 мм), в результате удается уменьшить угол сбора электронов с ~ 25 до $\sim 1^\circ$. Описанный способ прост и позволяет без труда менять режим РФЭС с усреднением по углу на методику РФД с высоким угловым разрешением. Однако данная схема имеет ряд серьезных недостатков, в частности, интенсивность фотоэмиссии при выключенных фокусирующих линзах снижается примерно на два порядка. В результате повышается уровень фона в спектре и снижается такой экспериментальный параметр, как отношение сигнал/шум.

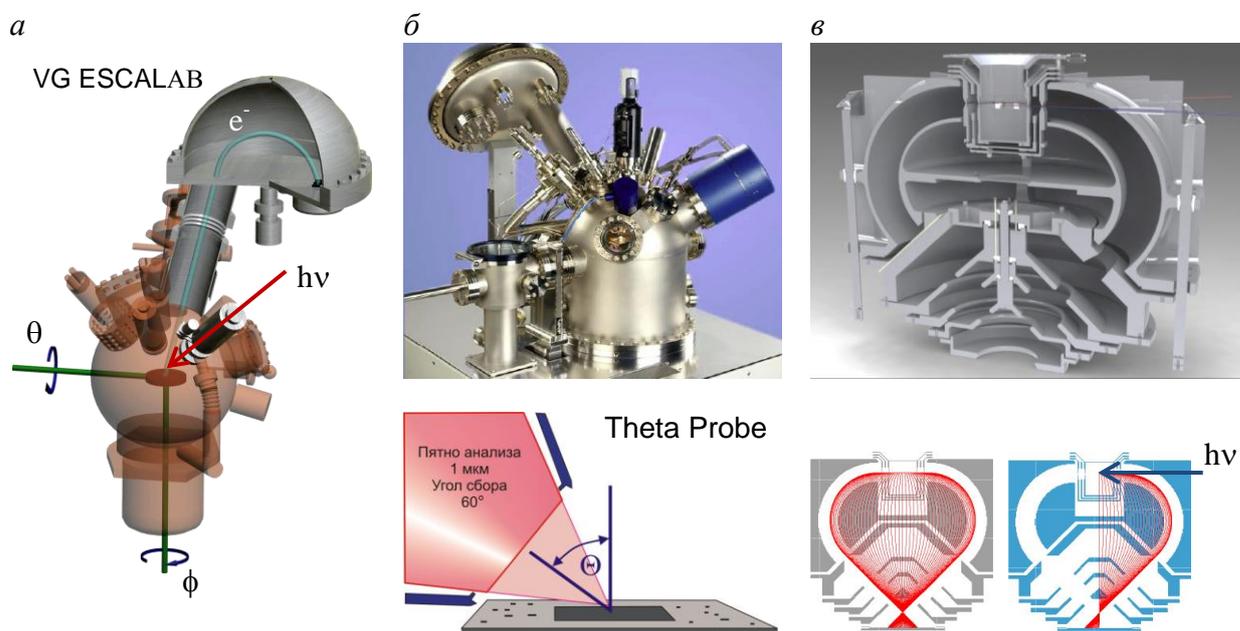


Рис.5. Варианты спектрометров для записи РФД-картин со сканированием по углу: *а* – лабораторный электронный спектрометр VG Escalab МК II; *б* – специализированный электронный спектрометр Theta Probe (Thermo Scientific) для исследования угловых зависимостей РФЭС; *в* – схема тороидального электронного спектрометра для проведения ARPES и РФД-исследований [27]

РФД-эксперимент проводят следующим образом. При фиксированном полярном угле θ осуществляется сканирование по азимутальному углу ϕ от 0° до 360° с шагом $\Delta\phi$, например, 2.5° (в случае известной симметрии кристалла диапазон сканирования может быть уменьшен). Затем полярный угол изменяется (также на 2.5°) и сканирование по азимутальному углу повторяется, диапазон исследуемых полярных углов обычно составляет $0-75^\circ$ относительно нормали к поверхности. В случае РФД с разрешением химических (или магнитных) состояний угловое вращение образца совмещается с записью РФЭС спектров интересующего элемента в каждой точке (θ, ϕ) . В результате получается массив, примерно, из 4000 спектров. Каждый спектр разлагается на составляющие, ответственные за неэквивалентные формы элемента, определяется интенсивность каждой полосы, и строятся массивы интенсивности отдельных химических состояний $I(\theta, \phi)$. Далее создаются 2π -дифракционные проекции неэквивалентных состояний выделенных элементов.

Более эффективный вариант РФД-эксперимента использовался в работе [33]. Здесь перед фокусирующими линзами устанавливался ячеистый коллиматор, представляющий собой набор

тонкостенных трубок малого диаметра или многоканальную пластину. Поскольку эмиссия фотоэлектронов происходит практически со всей площади образца, то коллиматор дает ограничение телесного угла без катастрофического снижения интенсивности сигнала.

В настоящее время созданы специализированные электронные спектрометры, ориентированные на анализ именно угловых зависимостей РФЭ-спектров. Примером такого прибора является спектрометр Theta Probe (Termo Scientific) (рис.5б). Здесь с помощью модифицированной системы линз записывается массив электронных спектров в диапазоне полярных углов 60° с разрешением менее 1° . Для получения дифракционной картины достаточно провести сканирование только по азимутальному углу на 360° . При этом, однако, центральный участок РФД-картины от 0° до 20° будет отсутствовать.

Большой интерес для РФД-эксперимента представляют тороидальные анализаторы электронов, позволяющие получать двумерное распределение фотоэмиссии (рис.5 в). Такие анализаторы работают, например, на одной из линий синхротронного излучения в центре BESSY II (Берлин) [27,34], а также на линии BL25SU японского синхротрона SPring-8 [35]. Особенностью данного прибора является способность записывать полные 2π -картины фотоэмиссии электронов в диапазоне полярных углов $0-90^\circ$ и азимутальных $0-360^\circ$. На рис.6 показан пример экспериментального скана фотоэмиссии на тороидальном анализаторе, сделанный на поверхности (111) Bi_2Te_3 для электронов, эмитированных с $\text{Bi}4f$ -уровней.

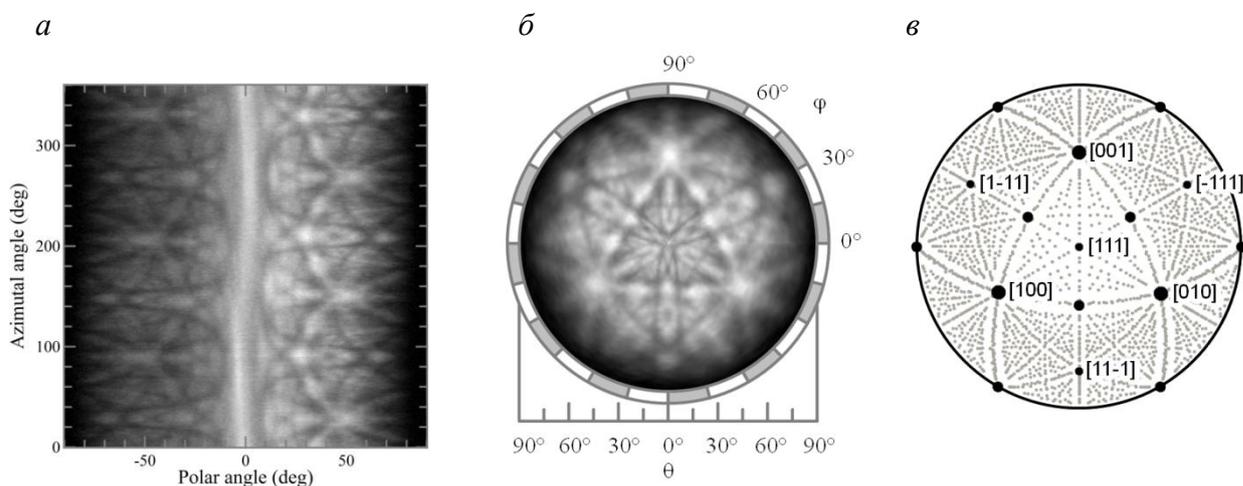


Рис.6. Экспериментальный скан РФД-картины $\text{Bi}4f$ поверхности (111) Bi_2Te_3 , полученный на тороидальном анализаторе на синхротронном центре BESSY II (а) и созданная на его основе стереографическая проекция XPD $\text{Bi}4f$ (111) Bi_2Te_3 , кинетическая энергия фотоэлектронов 742 эВ (б); стереографическая проекция для плоскости (111) Bi_2Te_3

Заметим, что время записи скана с угловым разрешением в 1° составляет примерно 1 час, за это время образец делает полный оборот вокруг нормали к поверхности по азимутальному углу. Таким образом, продолжительность эксперимента сопоставима с записью спектра в традиционной РФЭС-спектроскопии. При последующей обработке экспериментальный скан трансформируется в более близкую для понимания стереографическую проекцию. По мнению авторов обзора, такого рода приборы являются, на сегодняшний день, наиболее удобным и точным инструментом получения РФД-картин.

3. РФД структурный анализ. Из экспериментальных данных по рентгеновской фотоэлектронной дифракции извлекают сведения о структуре исследуемых поверхностных слоев. Методология структурного РФД-анализа на сегодняшний день хорошо развита и описана в работах [17,19,20]. Можно выделить три качественных уровня анализа экспериментальных РФД-данных исходя из глубины проработки, точности и универсальности. Первый наиболее простой подход основан на определении симметрии дифракционной картины и углов основных максимумов рассеяния в РФД-картине. Такой подход в ряде случаев дает вполне адекватное представление о структуре поверхности. Следующий уровень подразумевает проведение количественных теоретических расчетов РФД на модельных кластерах, описывающих поверхность. Используемые теоретические модели допускают ряд приближений, влияющих на точность конечного результата и скорость

расчетов. Оптимизация структурных параметров проводится на основе R -фактора сходимости теоретических и экспериментальных РФД-данных. Наконец, третий уровень основан на решении прямой задачи восстановления структуры рассеивающего кластера вокруг атома-эмиттера из РФД-данных с использованием формализма фотоэлектронной голографии. Этот подход не является более точным по сравнению с теоретическими расчетами, однако позволяет сделать первый “стартовый” шаг в определении геометрии рассеивающего кластера и оценить межатомные расстояния. В действительности, оба подхода - голография и модельные расчеты необходимы для установления параметров структуры поверхности, особенно если речь идет о сложных случаях, где имеют место релаксационные эффекты или структурные превращения на поверхности.

Кратко рассмотрим основные особенности рентгеновской фотоэлектронной дифракции и вытекающие отсюда возможности и ограничения структурного анализа поверхности методом РФД [20]. Важной особенностью РФД является зависимость комплексного фактора атомного рассеяния $f_i(\theta_{r_i}^k) = |f_i(\theta_{r_i}^k)| \exp[i\varphi_i(\theta_{r_i}^k)]$ в уравнении (4) от кинетической энергии фотоэлектрона $E_{кин}$ и угла рассеяния θ_j . Как показывают расчеты амплитуды атомного рассеяния $|f_i(\theta_{r_i}^k)|$ [36,37], в области кинетических энергий фотоэлектронов $E_{кин} \geq 1000$ эВ угловая зависимость величины $|f_i(\theta_{r_i}^k)|$ оказывается существенно анизотропной (рис.7). Значения амплитуды атомного рассеяния, отличные от нуля, соответствуют узкому интервалу углов $\theta_{r_i}^k$ вблизи направления на рассеивающий атом; эффекты обратного рассеяния практически отсутствуют. Таким образом, в этой области энергий интерференционные эффекты волн, рассеянных на ближайшем окружении, становятся пренебрежимо малы, и максимумы интенсивности фотоэмиссии наблюдаются лишь в направлениях прямого рассеяния ($\theta_{r_i}^k \approx 0^\circ$), соответствующих направлениям r_i на окружающие эмиттер атомы. Дополнительно в прямом направлении и при малых углах рассеяния незначительным становится сдвиг фазы рассеяния.

Отмеченный эффект получил название - приближение *in forward direction* (в прямом направлении). В ряде случаев оно может быть использовано для структурного анализа, так как картины распределения основных максимумов интенсивности фотоэлектронов здесь практически полностью отражают геометрию ближайшего окружения эмиттера. Особенно часто приближение *in forward direction* применяется для определения симметрии и параметров связей в адсорбционных молекулярных системах.

Еще одно применение приближения *in forward direction* связано с анализом межатомных расстояний в поверхностных слоях монокристаллов, а также при изучении эпитаксиальных пленок. Для монокристаллических поверхностей РФД-картины полностью соответствуют стереографическим проекциям (рис.6б) [17,39,40]. Анализируя экспериментальную картину РФД можно определить в несложных случаях тип структуры, кристаллографическую ориентацию и оценить параметры решетки. Плодотворным оказывается использование приближения прямого рассеяния и стереографических проекций при изучении фазовых превращений монокристаллических поверхностей, особенно в случаях, характеризующихся строгими ориентационными межфазными соотношениями, а также структурных закономерностей роста эпитаксиальных нанослоев. В рамках приближения прямого рассеяния для упорядоченных адсорбционных систем возможно качественно решить вопрос о локализации атомов адсорбата.

Однако, как правильно отмечает Westphal [19], данный вариант фотоэлектронной дифракции (приближение *in forward direction*) опирается на нулевой порядок интерференции (рис.7б), который в принципе не зависит от длины волны электрона. То есть он не является подлинной дифракцией, поскольку максимумы высоких порядков в рассмотрение не берутся.

Так как приближение *in forward direction* работает только при высоких кинетических энергиях электронов, отмеченный подход получил развитие в лабораториях, оснащенных спектрометрами с одним или двумя фиксированными энергиями фотонов, например источниками Mg $K\alpha$ (1253.6 эВ) и Al $K\alpha$ (1456.6 эВ). При столь высоких энергиях возбуждающих $h\nu$ -фотонов кинетическая энергия электронов, вылетевших с внутренних уровней, составляет 300 эВ и выше и, следовательно, удобно пользоваться преимуществами приближения прямого рассеяния.

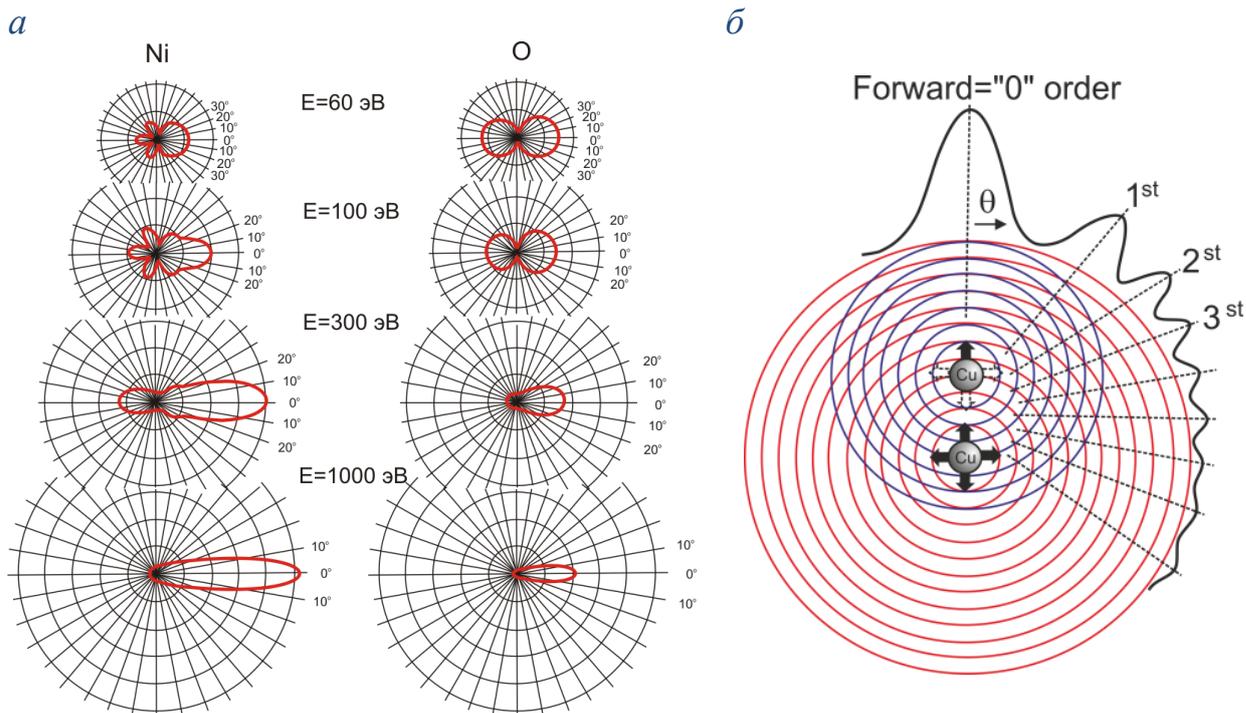


Рис.7. Угловое распределение амплитуды рассеяния электрона $|f(\theta)|$ на атомах Ni и O при энергиях электрона 60-1000 эВ. Угол 0° соответствует направлению прямого рассеяния [37] (а). Картина интерференции, генерируемая двумя идеальными сферическими волнами от атома Cu-эмиттера и одного атома Cu-рассеивателя со сдвигом фазы рассеивания равным нулю [38]. В варианте высокой кинетической энергии электрона пик нулевого порядка наиболее сильный. Максимумы первого порядка и выше усиливаются в случае низких энергии фотоэлектронов (б)

В качестве примера использования приближения *in forward direction* для анализа направлений молекулярных связей на поверхности сошлемся на работу [41], где РФД-методом исследовалась адсорбция CO на Fe(001). Для адсорбционной системы CO/Fe(001) было известно, что молекула CO связывается с поверхностью металла через углерод. На рис.8в показана схема расположения CO на Fe(001). Поскольку атомы кислорода находятся выше атомов углерода, фотоэмиссия с кислорода не дает каких-либо эффектов прямого рассеяния. Электроны, вылетевшие с атомов углерода, напротив, рассеиваются и дают сигнал в направлении связи C-O. На рис. 8а и б приведены зависимости отношения сигналов C1s/O1s от полярного угла для двух выделенных направлений азимута $[1\bar{1}0]$ и $[100]$, и зависимость интенсивности C1s для азимутального угла $\theta=35^\circ$. Видно, что в направлении азимута $[100]$ наблюдается сильная анизотропия C1s/O1s от полярного угла с максимумом при $\theta=35^\circ$ относительно поверхности.

При фиксированном полярном угле $\theta=35^\circ$ в зависимости интенсивности C1s от азимутального угла, в свою очередь, наблюдаются два интенсивных максимума при азимутах $[100]$ и $[010]$. Анализ полученных зависимостей однозначно указывает на ближайшее расположение атомов углерода к поверхности монокристалла и ориентацию молекулы CO в плоскости (010) под углом наклона к поверхности Fe(001), равным $35 \pm 2^\circ$. Аналогичный прием приближения прямого рассеяния использован для систем CO/Ni(001) [42] и NO/Ni(100) [43]. В качестве примера РФД-анализа ориентации более сложных молекул отметим исследования геометрии хемосорбции формиата на поверхности TiO₂(110) [44].

Необходимым условием использования приближения *in forward direction* является атом-эмиттер, расположенный ниже атома, на котором рассеивается электронная волна. В случае адсорбционных систем, где на поверхности адсорбирована не молекула, а один атом, в качестве эмиттера может выступать атом первого верхнего слоя кристалла. Данный подход реализуем, если для атомов верхнего слоя в фотоэлектронных спектрах обнаруживаются собственные состояния и можно выделить спектр от атомов на поверхности на фоне интенсивного сигнала от матрицы кристалла.

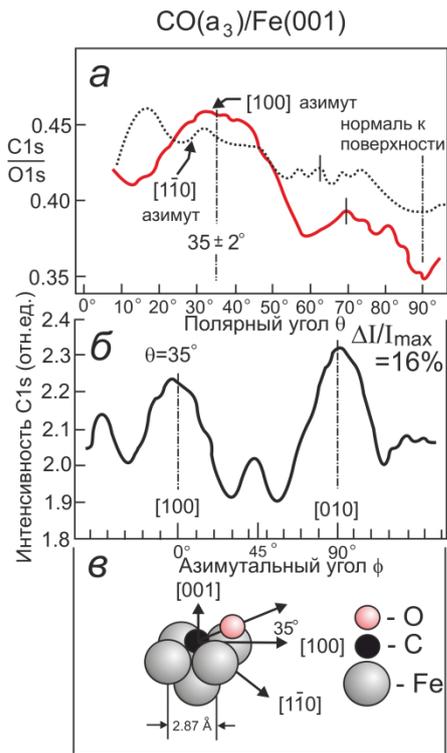
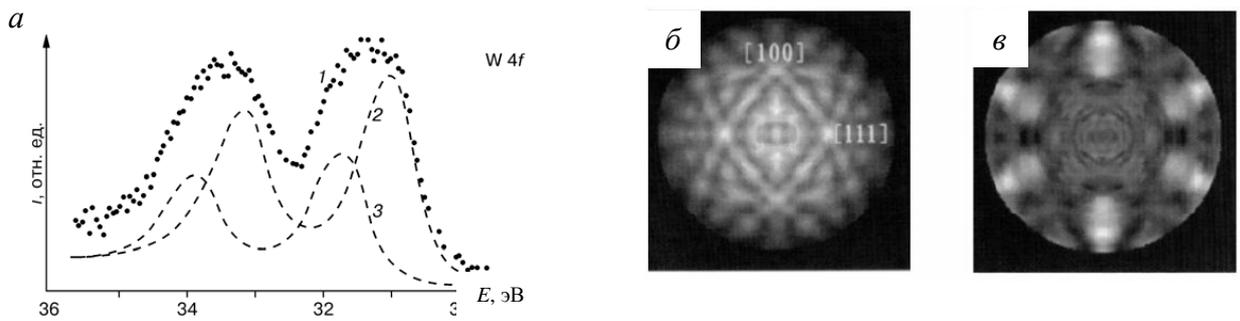


Рис.8. РФД исследование адсорбции CO на Fe(001) [41]: *a* – отношение интенсивности C1s/O1s от полярного угла; *б* – зависимость интенсивности C1s от азимутального угла; *в* – модель адсорбции CO на Fe(001)

Характерным примером подобного подхода выступает работа [45], где локализация надповерхностного адсорбированного слоя (1×1)-O/W(110) установлена методом РФД с разрешением химических состояний в спектре вольфрама W4f (рис. 9). Авторам [45] удалось выделить 2π-проекцию для фотоэлектронов W4f только первого верхнего слоя атомов вольфрама, химически связанных с атомами кислорода. Используя, в частности, приближение *in forward direction* были проанализированы экспериментальные 2π-проекции фотоэлектронов W4f для поверхностных атомов вольфрама и определены структурные параметры локализации упорядоченных атомов кислорода.



2

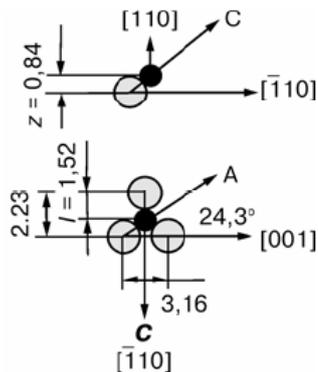


Рис.9. РФД-исследование поверхности (1×1)-O/W(110): *a* – экспериментальный РФЭС W4f-спектр вольфрама (*I*) с выделенными состояниями от первого поверхностного W-монослоя, химически связанного с атомами кислорода (2), и объема монокристалла (3). РФД-картины фотоэлектронов W4f: (*б*) – объемная составляющая; (*в*) – составляющая от первого монослоя вольфрама, связанного с кислородом; (*г*) – схема локализации атомов кислорода на поверхности W(110) [45]

Помимо адсорбционных систем в рамках приближения прямого рассеяния можно изучать монокристаллические поверхности, эпитаксиальные пленки и подповерхностные интерфейсные структуры. Напомним, что в соответствии с данным приближением угловые положения максимумов интенсивности рассеяния отражают геометрию ближнего порядка для заданного атома-эмиттера и совпадают с наиболее плотноупакованными направлениями и плоскостями в кристалле, проходящими через позиции этого атома-эмиттера. Если для одного химического состояния существуют атомы-эмиттеры с неэквивалентной геометрией ближнего порядка, то суммарная картина РФД, являющаяся суперпозицией интенсивностей рассеяния для всех эмиттеров, отражает весь набор плотноупакованных направлений и плоскостей для атомов данного сорта. Сопоставление 2π РФД-проекций распределения интенсивности фотоэлектронов со стереографическими проекциями позволяет определять кристаллографическую ориентацию монокристаллической поверхности. Наиболее просто эта задача решается для однокомпонентных структур или структур, где все эмиттеры независимо от их химического состояния обладают однотипной геометрией ближнего порядка. Тогда достаточно единственной картины РФД даже в случае многокомпонентной системы. Примеры подобного подхода продемонстрированы в целом ряде работ для монокристаллов Cu(001), Cu₃Au(001) [39,46], Ru(0001), Ni(001) [12], Ni(110) [16], Ti(0001) [40].

В приближении рассеяния *in forward direction* невозможно однозначно определить структурный тип монокристаллической поверхности, поскольку не выявляются эффекты рассеяния, связанные с различием в типе атомов в структурно-эквивалентных позициях (т.е. с упорядочением), с малыми искажениями в параметрах решетки и т.д. Однако анализ экспериментальных картин РФД в рамках данного приближения дает информацию о геометрии ближнего порядка и геометрии структуры поверхностного слоя в случае несложных структур с известным составом и может быть полезен для их идентификации.

В качестве примера в работе [47,19] рассмотрена поверхность гцк-кристаллов. В общем случае из трех слоев атом-эмиттер локализован во втором подповерхностном слое. Геометрическое окружение атомов показано на рис.10. В случае, например, кристалла Ni(111) электроны, вылетевшие с эмиттера, рассеиваются на соседних атомах, расположенных вокруг эмиттера [47]. При высоких кинетических энергиях максимумы рассеяния совпадают с направлениями от эмиттера на атомы окружения. Позиции этих атомов относительно эмиттера можно определить через межплоскостные расстояния и углы θ и ϕ , как:

	θ (°)	ϕ (°)
Первое окружение	35.5	0, 120, 240
Второе окружение	54.7	60, 180, -60
Третье окружение	20	60, 180, -60
Четвертое окружение	35.5	0, 120, 240

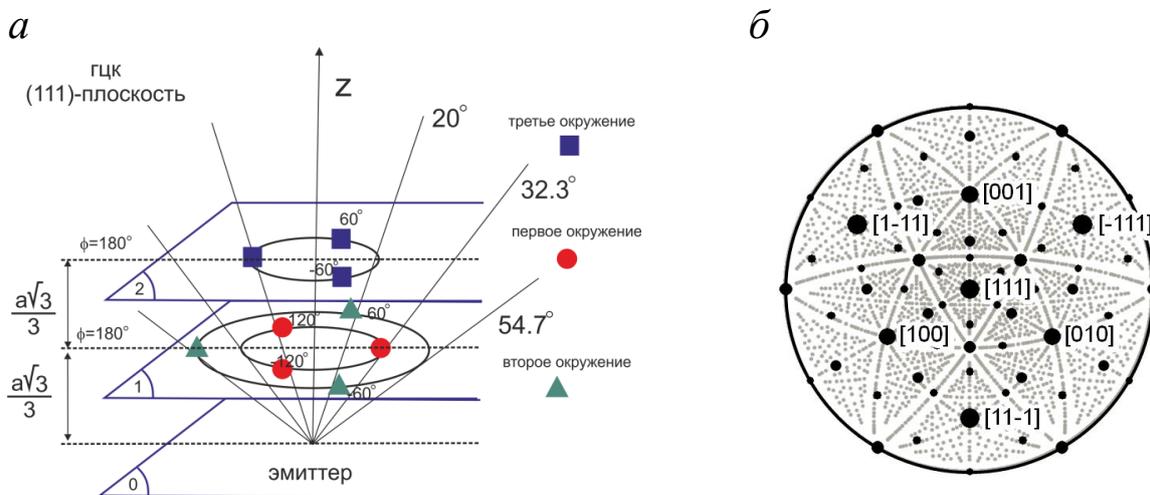


Рис.10. Схема трех поверхностных слоев поверхности (111). Атом-эмиттер расположен во втором слое под поверхностью. Атомы первого и второго окружения находятся в слое над эмиттером, атомы третьего окружения расположены на поверхности [47]

Четвертое ближайшее окружение может быть найдено при таких же направлениях, что и первое ближайшее окружение. Эксперимент и расчеты фотоэлектронной дифракции для эмиссии с $Ni2p_{3/2}$ -уровней никеля поверхности $Ni(111)$ обсуждаются в работе [47] с использованием схемы, показанной на рис.10. Достаточно определить азимутальные и полярные углы основных рефлексов в экспериментальной РФД-картине, чтобы подтвердить или опровергнуть простую картину прямого рассеяния для дифракции нулевого порядка при высоких кинетических энергиях на поверхности (111).

В настоящее время первичный анализ дифракционных картин в приближении *in forward direction* можно проводить с помощью компьютерных программ, которые строят стереографические проекции для модельных кластеров, описывающих поверхность без учета дифракционных эффектов. Пример такой проекции для $Ni(111)$ показан рис.10б. Удобство такого подхода состоит в возможности маркировать (цветом или размером) рефлексы на стереографической проекции, отвечающие за те или иные атомы-рассеиватели первого, второго и т.д. порядка окружения эмиттера. В случае многокомпонентных кристаллов или сложных адсорбционных систем такой вариант первичного анализа РФД-картин видится полезным.

Вернемся к уравнению (4) и зависимости комплексного фактора атомного рассеяния $f_i(\theta_{r_i}^k) = |f_i(\theta_{r_i}^k)| \exp[i\varphi_i(\theta_{r_i}^k)]$ в уравнении от кинетической энергии фотоэлектрона $E_{кин}$ и угла рассеяния θ_j . Выше мы обсудили эффект *in forward direction*, который проявляется при кинетических энергиях фотоэлектронов $E_{кин} \geq 1000$ эВ. В диапазоне высоких кинетических энергий фотоэлектронов работает также приближение фотоэмиссии с *s*-оболочки [39, 48-50], когда не учитывается тип конечных состояний эмитированного электрона (l_f) и их взаимодействие, и дипольный матричный элемент может быть опущен. Таким образом, в этой области энергий интерференционные эффекты волн, рассеянных на ближайшем окружении, становятся пренебрежимо малы.

В качестве предельного случая использования фотоэлектронов высоких энергий отметим последние работы Fadley с коллегами [17,51]. Для возбуждения фотоэмиссии здесь применяют жесткое рентгеновское синхротронное излучение с энергией фотонов 5-20 кэВ, либо излучение лабораторных источников, например $Cr K\alpha_{1,2}$ ($E_{hv}=5,417$ keV). Глубина анализа при этом возрастает в 2-3 раза и составляет 10 нм и более, что очень важно при исследовании интерфейсов, тонкопленочных структур и т.д. При столь высоких энергиях эмитированных фотоэлектронов эффекты прямого рассеяния на ближайших атомах не просто доминируют, они полностью определяют структуру РФД-изображений. Этот метод подучил название *Hard X-ray photoelectron diffraction* (HXPД). За счет увеличения длины свободного пробега в HXPД растет число атомных слоев, с которых происходит эмиссия и начинают сказываться эффекты Брэгговского рассеяния от плоскостей кристалла. В этом смысле дифракцию фотоэлектронов лучше рассматривать как процесс многократного Брэгговского рассеяния, который приводит к появлению полос интенсивности Кикучи. Анализ теоретического моделирования HXPД [17] показывает, что данный метод обещает быть очень чувствителен к типу элемента и позициям атомов в решетке (например, позиций замещения или позиции в междоузлиях), а также релаксации решетки.

С уменьшением кинетической энергии фотоэлектронов ниже 1000 эВ возрастает роль интерференционных эффектов в прямом и обратном рассеянии (см. рис.7), а также углового момента начального и конечного состояний эмитированного фотоэлектрона. Для анализа экспериментальных картин РФД в этом случае необходимо проводить полные количественные расчеты интенсивности фотоэмиссии $I(\mathbf{k})$.

Чтобы продемонстрировать, как меняются РФД-картины в зависимости от кинетической энергии представим наши собственные результаты для поверхности Bi_2Te_3 (111). На рис.11 показаны экспериментальные и модельные РФД для электронов с $Bi4f$ -состояний висмута при разных кинетических энергиях: начиная от 202 эВ и заканчивая 742 эВ. Энергия связи ($E_{св.}$) $Bi4f$ -состояний висмута составляет ~ 160 эВ, для изменения кинетической энергии электронов варьировалась энергия фотонов синхротронного возбуждающего излучения. Видно, что при высоких кинетических энергиях фотоэлектронов РФД-картина выглядит четкой – в них выделяются рефлексы, отражающие основные направления плотной упаковки атомов в решетке теллурида Bi_2Te_3 . В области низких энергий (≤ 500 эВ) картина усложняется: усиливаются

эффекты рассеяния 1-го, 2-го и более порядков, а также эффекты рассеяния в обратном направлении. Анализ таких картин с позиции *in forward direction* становится невозможным и, как уже отмечалось, требуется проведение модельных расчетов РФД.

Bi4f Кинетическая энергия электронов

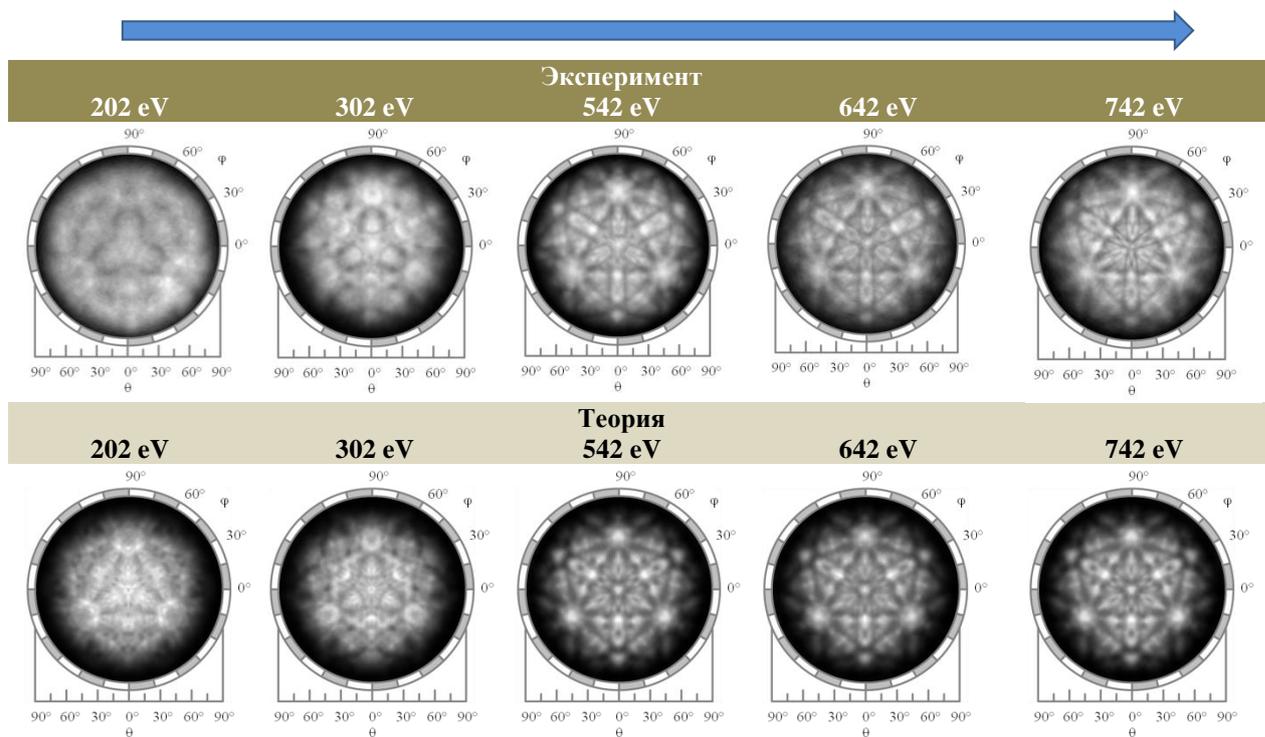


Рис.11. Поверхность Bi_2Te_3 (111). Экспериментальные и теоретически рассчитанные (*MSC-SW*) картины XPD $\text{Bi}4f$ ($E_b \sim 160$ eV) при разных кинетических энергиях фотоэлектронов в диапазоне 202-742 eV. Эксперимент выполнен на тороидальном анализаторе (BESSY II), расчеты проведены в EDAC-коде

Интерес к РФД в области средних и низких кинетических энергий электронов очень высок. Усиление эффектов обратного рассеивания востребовано, например, при изучении адсорбции газов, когда в качестве источника фотоэмиссии выбирается атом адсорбата и анализируется дифракционная картина, образованная за счет рассеяния на атомах подложки. Ослабление максимума прямого рассеяния и усиление интерференционных эффектов 1-го, 2-го и выше порядков (см. рис.7б) создает почву для реализации метода фотоэлектронной голографии. С экспериментальной точки зрения РФД при низких кинетических энергиях интересен, кроме всего прочего, из-за высокой интенсивности синхротронного излучения в этой, что положительно влияет на статистику РФД-данных.

4. Численное моделирование фотоэлектронной дифракции. Количественные расчеты РФД необходимы для того, чтобы понять природу максимумов фотоэлектронной дифракции и сравнить экспериментальные результаты с теоретическими предсказаниями относительно той или иной структурной модели. На начальном этапе развития теоретических расчетов РФД использовалась модель однократно рассеянных плоских волн (*SSC-PW*), которую мы описали выше уравнениями (1)-(4). Данный подход применялся до середины 1980-х гг., главным образом, для исследования адсорбционных систем металл-газ, а также различных монокристаллических поверхностей [14,52-53]. Достигалось неплохое качественное соответствие между экспериментом и теорией, но отмечалось завышение анизотропии в направлениях прямого рассеяния и расхождение в тонкой структуре пиков. Серьезные отличия расчетов в приближении *SSC-PW* от эксперимента были выявлены для адсорбционной системы $(2 \times 2)\text{S}/(001)\text{Ni}$, тем самым обозначив ограничения данного приближения для количественного структурного анализа поверхности.

Возможности и недостатки применения приближения *SSC-PW* для РФД-исследования подробно рассмотрены в обзоре [14]. В частности, было обращено внимание на область невысоких

кинетических энергий ($E_{кин} < 300$ эВ), где оказывается неудовлетворительным приближение s -фотоэмиссии. Ограничение s -приближения при интерпретации фото- и Оже-дифракции подтверждено большим числом экспериментальных и теоретических работ [39,46,50,54,55]. Так в экспериментах на монокристаллах при малых кинетических энергиях Оже-электронов ($E_{кин} = 65$ эВ) были обнаружены серьезные расхождения в значениях интенсивности прямого рассеяния с их теоретическими аналогами, полученными в рамках s -приближения $SSC-PW$. Вместо ожидаемых максимумов интенсивности рассеяния наблюдались минимумы [54,55]. Анализ всей совокупности данных показал, что причина наблюдаемых эффектов заключается не только в значениях кинетических энергий, но и в характере источника волны (т.е. в начальном и конечном угловых моментах эмитированного электрона (l_i)) [39,50]. Более современные расчеты в приближении однократного рассеяния сферических волн ($SSC-SW$) подтвердили, что тип конечного состояния эмитированного фотоэлектрона (тип волны — s, p, d, f, g или h) определяет вид дифракционной картины при низких кинетических энергиях $E_{кин} < 100$ эВ (рис. 12) [39]. В области высоких значений кинетической энергии точное описание начального и конечного состояний фотоэлектронной волны также предпочтительно, особенно в случае прецизионных структурных РФД-исследований [49,56].

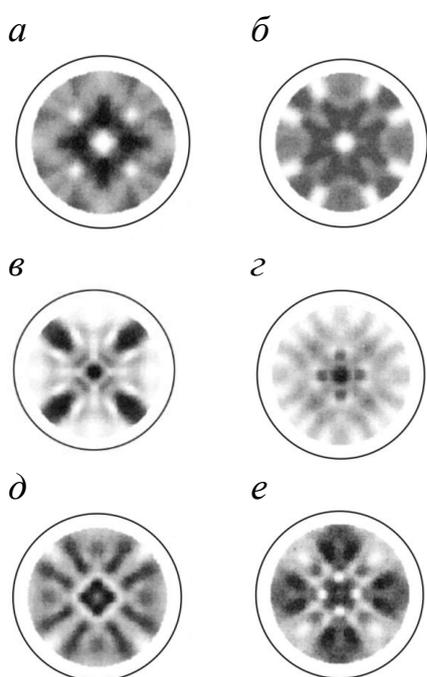


Рис.12. Рассчитанные 2π -проекции дифракции электронов ($E_{кин}=60$ эВ) на поверхности Cu(001) в приближении однократного рассеяния сферических волн ($SSC SW$). При низких кинетических энергиях тип волны электрона ($a - s$ -тип, $b - p$, $v - d$, $z - f$, $d - g$, $e - h$) сильно влияет на вид дифракционной 2π -картины [39]

Таким образом, моделирование РФД в приближении рассеяния плоских волн ($SSC-PW$) не дает хорошего результата в количественном структурном анализе, особенно в области низких кинетических энергий фотоэлектронов. К настоящему времени разработан ряд реалистических квантово-механических моделей, описывающих рассеяние фотоэлектронов сферическими волнами в приближении однократного и многократного рассеяния [57-60] - так называемые методы рассеяния сферических волн ($SSC-SW, MSC-SW$). Среди современных методов описания РФД наибольшее распространение получили матричный метод разделенных функций Грина (метод Rehr-Albers) [48,49,60] и приближение магнитно-квантовых чисел с разложением в ряды Тейлора (метод TS-MQNE) [57,59]. Оба метода аппроксимируют рассеивающую систему кластером индивидуальных атомов, что хорошо соответствует локальному характеру формирования дифракционных эффектов в поверхностных слоях. Одним из преимуществ кластерных методов является возможность моделирования отдельных структурных дефектов как топологического, так и композиционного характера. Вместе с тем, как и все квантово-химические подходы, эти методы не учитывают среднестатистический характер распределения структурных дефектов. Основные положения метода Rehr-Albers (R-A) для определения фотоэлектронной дифракции в приближении однократно рассеянных сферических волн ($SSC-SW$) даны в работе [48].

Численные расчеты РФД в аппроксимации сферических волн, даже в приближении однократного рассеяния *SSC-SW*, существенно улучшают возможности структурного анализа упорядоченных адсорбционных и эпитаксиальных структур на поверхности. Именно для этих систем часто оказывается возможным пренебречь эффектами многократного рассеяния и установить тип решетки, образуемой адатомами, позиции адатомов на поверхности, оценить геометрические параметры адсорбционных систем и эпитаксиальных слоев [28,41,61-65]. Приближение однократного рассеяния эффективно при анализе РФД-картин, полученных за счет интерференции обратнорассеянных электронов, эмитированных с атомов адсорбата, когда последние расположены на поверхности. В таких экспериментах предпочтительно изучать РФД с использованием низких кинетических энергий фотоэлектронов. Подобный анализ, выполненный в работе [66] для адсорбционной системы $c(2\times 2)S/Ni(001)$ позволил определить геометрию поверхностной структуры: положение z адсорбционного слоя $c(2\times 2)S$ над поверхностью монокристалла $Ni(001)$ и первое межслоевое расстояние d_{12} для грани $Ni(001)$. Приближение однократного рассеяния *SSC-SW*, таким образом, хорошо работает, когда исследуются процессы, протекающие непосредственно на поверхности и модельный кластер, описывающий систему, невелик по своим размерам.

В качестве примера моделирования в приближении однократного рассеяния электронов приведем результаты недавних исследований упорядочения эндоэдральных фуллеренов $Dy_3N@C80$ на поверхности $Cu(111)$ [67]. На рис.13 показаны СТМ-изображения поверхности $Dy_3N@C80/Cu(111)$ и результаты РФД-анализа, включающего эксперимент и модельные расчеты фотоэмиссии с уровней $C1s$ -углерода и $N1s$ -азота. Поскольку атомы углерода формируют скелет фуллерена, а азот, напротив, расположен в центре системы, дифракционные картины отражают “взгляд” на фуллерен снаружи и изнутри в зависимости от того, какой атом (С или N) выбран в качестве атома-эмиттера. Кинетическая энергия фотоэлектронов составляла более 400 эВ, поэтому в дифракционных картинах доминируют эффекты прямого рассеяния. Тот факт, что РФД-картины для $C1s$ и $N1s$ существуют и дают четкие максимумы рассеяния свидетельствует о высокой степени порядка адсорбированных фуллеренов на поверхности $Cu(111)$. РФД-расчеты, выполненные в приближении *SSC-SW* позволили авторам построить геометрическую модель $Dy_3N@C80/Cu(111)$ и определить межатомные расстояния.

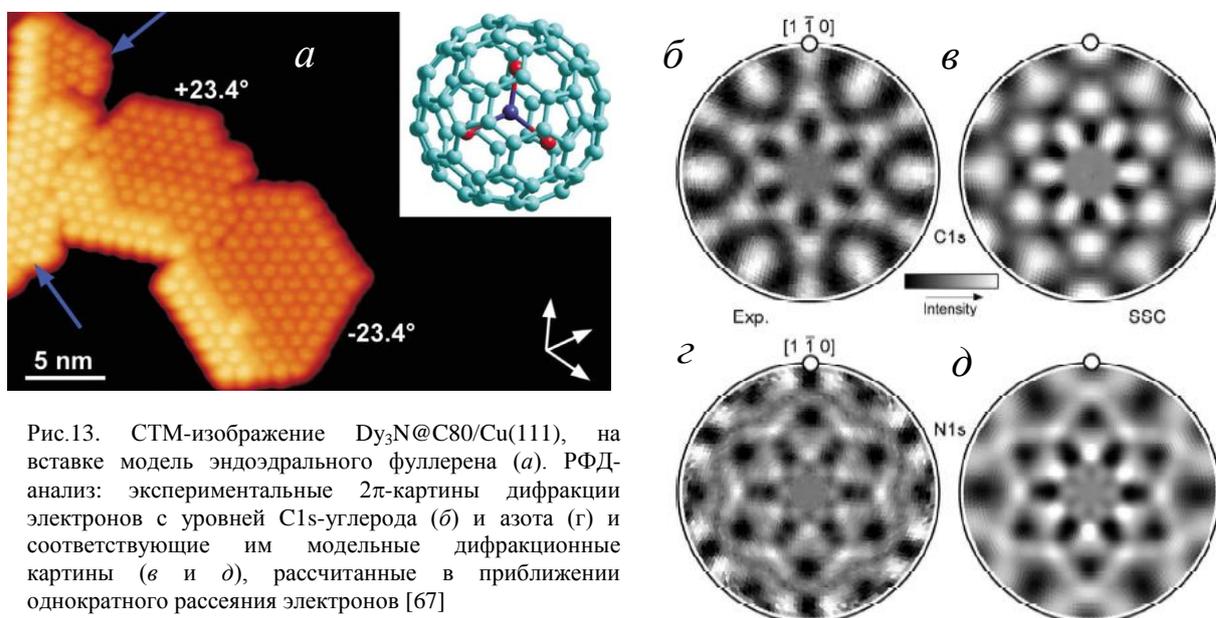


Рис.13. СТМ-изображение $Dy_3N@C80/Cu(111)$, на вставке модель эндоэдрального фуллерена (а). РФД-анализ: экспериментальные 2π -картины дифракции электронов с уровней $C1s$ -углерода (б) и азота (г) и соответствующие им модельные дифракционные картины (в и д), рассчитанные в приближении однократного рассеяния электронов [67]

В более сложных случаях рекомендуется использовать приближение многократного рассеяния электронов (*MSC-SW*). Например, при исследовании поверхности монокристаллов, где РФД-картина формируется за счет фотоэмиссии из десяти и более поверхностных слоев, и модельные кластеры содержат набор атомов-эмиттеров и несколько слоев рассеивающих атомов, обязательно требуется рассмотрение эффектов многократного рассеяния. Благодаря

многократному рассеянию, как показано в ряде основополагающих экспериментальных [68] и теоретических работ [37,48,69-71], происходит заметное ослабление пиков прямого рассеяния, связанных с ближайшим окружением эмиттера, и возникает дополнительная тонкая структура дифракционной картины. На рис.14 представлены результаты теоретических расчетов многократного рассеяния для Al 2s-электронов ($E_{кин}=1336$ эВ), выполненные методом R-A [48]. Можно видеть, что эффекты многократного рассеяния возникают уже для двух рассеивающих атомов в цепочке. Считается, что для того чтобы полностью описать этот эффект в расчетах достаточно учесть 6-8 актов рассеяния.

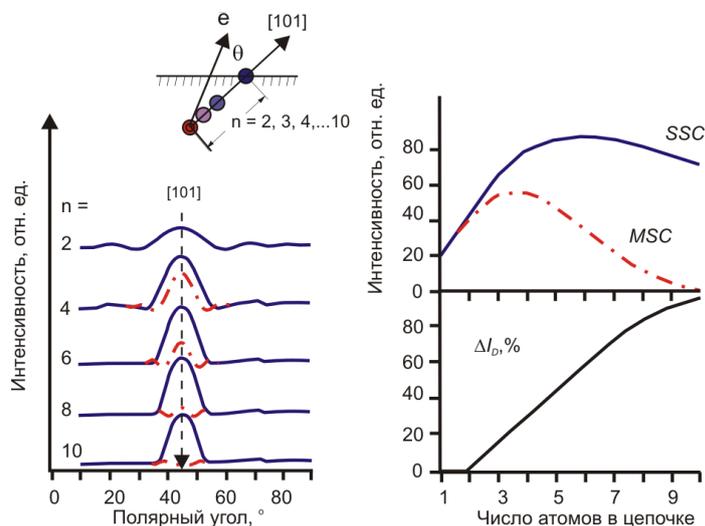


Рис.14. Сопоставление результатов расчетов однократного и многократного рассеяния на примере дифракции фотоэлектронов Al 2s ($E_{кин}=1336,0$ эВ) на линейной Al[101]-цепочке атомов алюминия. В качестве эмиттера выбран крайний Al-атом (отмечен на вставке) [48]

Роль многократного рассеяния учитывалась в РФД-анализе эпитаксиальных слоев и молекулярных адсорбционных систем. На примере ряда систем Cu/Ru(0001) [72,73]; (1×1)-O/W(110) [45]; NH₃/Ni(111) [74]) показано, что для точного определения геометрических параметров в поверхностных эпитаксиальных и адсорбционных слоях предпочтительно использовать расчетные алгоритмы, работающие в приближении многократного рассеяния. Из множества исследований, выполненных в этом направлении в последние годы, выделим работы [75-82]. Так в [75] показано, что интенсивность эмиссии из состояния Ag3d_{5/2} значительно падает вдоль плотноупакованных слоев NiO(001), осажденных на подложке Ag(001). Структурный анализ эпитаксиальных пленок MnO на Ag(001) также показал, что для плотноупакованных структур типа NaCl интерпретация РФД-данных в рамках модели "прямого рассеяния" недостаточна [76], тогда как переход к модели многократного рассеяния повышает точность оценки в 3-5 раз и указывает на наличие тетрагональных искажений при толщине пленки менее 5 нм [77]. Авторы [78], исследуя эпитаксиальные слои La_{0.7}X_{0.3}MnO (где X=Ca,Sr,Ce) на SrTiO₃, обнаружили формирование сетчатых структур из искаженных тетраэдров MnO₆. Путем РФД-анализа фотоэмиссии из атомов-допантов исследователи установили, что Sr и Ca занимают определенные структурные позиции в решетке, а позиции атомов Ce произвольны.

В случае нетривиальных поверхностных систем исследователи сталкиваются с ситуацией, когда чем более качественно выполнен РФД-расчет, тем сложнее его согласовать с экспериментальными данными. Так при исследовании ультратонкой пленки TiO₂ на поверхности Pt(111), авторы [79] не смогли по данным РФД однозначно определить структуру TiO₂-кластеров. В то же время, чувствительность метода расчета MSCD к локальному окружению атома-эмиттера позволила авторам [80] обнаружить диссоциацию ультратонкой пленки Fe, осажденной на кристаллическую поверхность Ag(001), на множество разориентированных кластеров.

Применив подход MSC-SW при анализе РФД-данных фотоэмиссии с состояний O1s и Pb4f_{7/2}, авторы [81] определили направление роста анизотропной ферроэлектрической пленки PbTiO₃ на поверхности Nb-SrTiO₃, что практически невозможно сделать иными методами при толщине пленки ~6 нм. Уникальный РФД-эксперимент с разрешением химических состояний углерода и расчеты в рамках приближения MSC-SW позволили авторам [82] установить, что первые два монослоя графена, эпитаксиально осажденных на поверхности 6H-SiC(0001), образуют один общий буферный монослой с ячеистой структурой.

В последние годы благодаря усовершенствованию математического аппарата метода *MSC SW* большинство структурных исследований РФ-дифракции выполняется именно с использованием этого подхода. Так на рис.11 наряду с экспериментальными данными приведены теоретические РФД-картины $Vi4f$ поверхности Vi_2Te_3 (111), выполненные в рамках приближения многократного рассеяния электронов. Видно, что эксперимент и теория показывают очень хорошее согласие между собой. Некоторые отличия в области низких кинетических энергий связаны скорее со статистикой эксперимента, чем с точностью модельных расчетов. Отличное совпадение наблюдается в РФД-картинах эксперимента и теории для поверхности $Cu(111)$ (см. рис.3) [27]. Здесь опыты проводились на уникальном тороидальном анализаторе, а расчеты - в рамках приближения многократного рассеяния.

В целом, можно заключить, что, на сегодняшний день, как эксперимент, так и расчеты РФД выполняются на высоком уровне. Из наиболее популярных *MSC SW*-программ выделим *EDAC* (Electron Diffraction in Atomic Clusters) [83] и *MSCD* (Multiple Scattering Calculation of Diffraction) [84]. При проведении модельных расчетов, например в *EDAC*-коде, в рассмотрение берутся геометрия эксперимента, тип поляризации синхротронного излучения, размер и форма моделируемого кластера, число учитываемых актов рассеяния, длина свободного пробега электрона в исследуемом материале, кинетическая энергия и энергетический уровень электрона, с которого моделируется эмиссия. Вводятся также такие параметры, как внутренний потенциал и температура Дебая [36].

Сравнение экспериментальных и теоретических РФД-картин проводится на основе, так называемого, *R*-фактора расходимости. Чем данный параметр ниже, тем лучше согласуются теория и эксперимент и, следовательно, модельный кластер наиболее точно описывает изучаемую поверхность. Существует несколько вариантов расчета *R*-фактора. Наиболее часто *R*-фактор вычисляют по формуле [85]:

$$R = \frac{1}{n} \sum_n \sum_m |I_{n,m}^{exp} - I_{n,m}^{th}| / \sum_m |I_{n,m}^{exp}|, \quad (5)$$

где n и m – номера азимутальной и полярной угловой зависимостей, соответственно.

Альтернативный вариант рассмотрен в работе [66,86], здесь *R*-фактор предлагается рассчитывать согласно уравнению:

$$R' = \sum_n |\chi_n^{exp} - \chi_n^{th}| / \sum_n |\chi_n^{exp}|. \quad (6)$$

Здесь нормализованная угловая анизотропия определяется, как $\chi_n = |I_n^{max} - I_n^{min}| / I_n^{max}$ и n – номер азимутальной угловой зависимости.

Наконец, в работах Woodruff et al. [87] *R*-фактор определяется, как:

$$R'' = \sum_n (\chi_n^{th} - \chi_n^{exp})^2 / \sum_n [(\chi_n^{th})^2 - (\chi_n^{exp})^2] \quad (7)$$

где $\chi(\theta, \varphi) = (I(\theta, \varphi) - I_0(\vartheta)) / I_0(\vartheta)$, $I_0(\vartheta) = \frac{1}{N} \sum_i^N I(\theta, \varphi_i)$. Помимо перечисленных, имеются другие варианты определения *R*-фактора [88,89]. Любой из предложенных способов расчета *R*-фактора может быть применен для сопоставления экспериментальных и теоретических картин РФД, выбор определяется скорее методическими аспектами построения стереографических проекций и типом решаемой задачи.

Процедура численной оценки степени совпадения теоретических дифракционных картин с экспериментальными выводит РФД на новый качественный уровень как метод структурного анализа поверхности. С помощью *R*-фактора становится возможным оптимизировать геометрические параметры модельных кластеров, описывающих поверхность и различные структуры на ней.

В качестве примера такого рода оптимизации приведем результаты исследований поверхности кристалла $1T-TiSe_2$ [90]. Известно, что $1T-TiSe_2$ имеет слоистую структуру, состоящую из трехслойных блоков $Se-Ti-Se$, разделенных Ван-дер-Ваальсовой щелью (рис.15e). Данный класс слоистых соединений (сульфиды, селениды, теллуриды) удобен для экспериментального исследования, поскольку их кристаллы легко колются в условиях вакуума вдоль Ван-дер-Ваальсовой щели, образуя структурно совершенные и химически чистые

поверхности. На этих объектах поводится множество исследований, в частности, ARPES-эксперименты, с помощью которых изучают зонную структуры соединений. При этом остается открытым вопрос: насколько структура поверхность кристалла после скола соответствует таковой в его объеме.

На кристалле дихалькогенида $1T\text{-TiSe}_2$ были проведены СТМ и РФД-эксперименты, а также квантово-химические расчеты [90,91]. На рис.15а приведены экспериментальные и теоретические дифракционные 2π -картины фотоэмиссии $\text{Ti}2p$ -титана и эмиссии оже-электронов $\text{Se}(LMM)$ -селена с поверхности $1T\text{-TiSe}_2$. Расчеты выполнены в приближении многократного рассеяния электронов $MSC\text{-}SW$: рассмотрены варианты существования в решетке $1T\text{-TiSe}_2$ структурных дефектов, релаксационного сжатия (растяжения) поверхностных слоев и ван-дер-Ваальсовой щели, а также отклонение геометрии поверхности $1T\text{-TiSe}_2$ от базовой плоскости (001). Для расчетов авторы [90] использовали программу *EDAC* на основе $MSC\text{-}SW$ -приближения для выделенного кластера [83]. Отмечается, что данная программа позволяет выполнять расчеты на больших кластерах размером вплоть до нескольких тысяч атомов с использованием итерационных методов для быстрой сходимости результатов. Размер и форма кластера определяются величиной $R_{max} \geq |r_i - r_0| + (z_{surf} - z_j)$ [83]. В работе [90] для моделирования РФД использован кластер параболической формы, он выбирался примерно в 1.5 раза больше длины свободного пробега электрона с энергией ~ 1300 эВ в TiSe_2 (рис.15б). Здесь r_i и r_0 – радиус-векторы i -ого рассеивающего атома и эмиттера соответственно; z_{surf} и z_j – координаты в направлении нормали к поверхности и i -ого рассеивающего атома соответственно. Количество атомов в кластере варьировалось от ~ 300 до ~ 1000 атомов в зависимости глубины атома-эмиттера относительно поверхности кристалла.

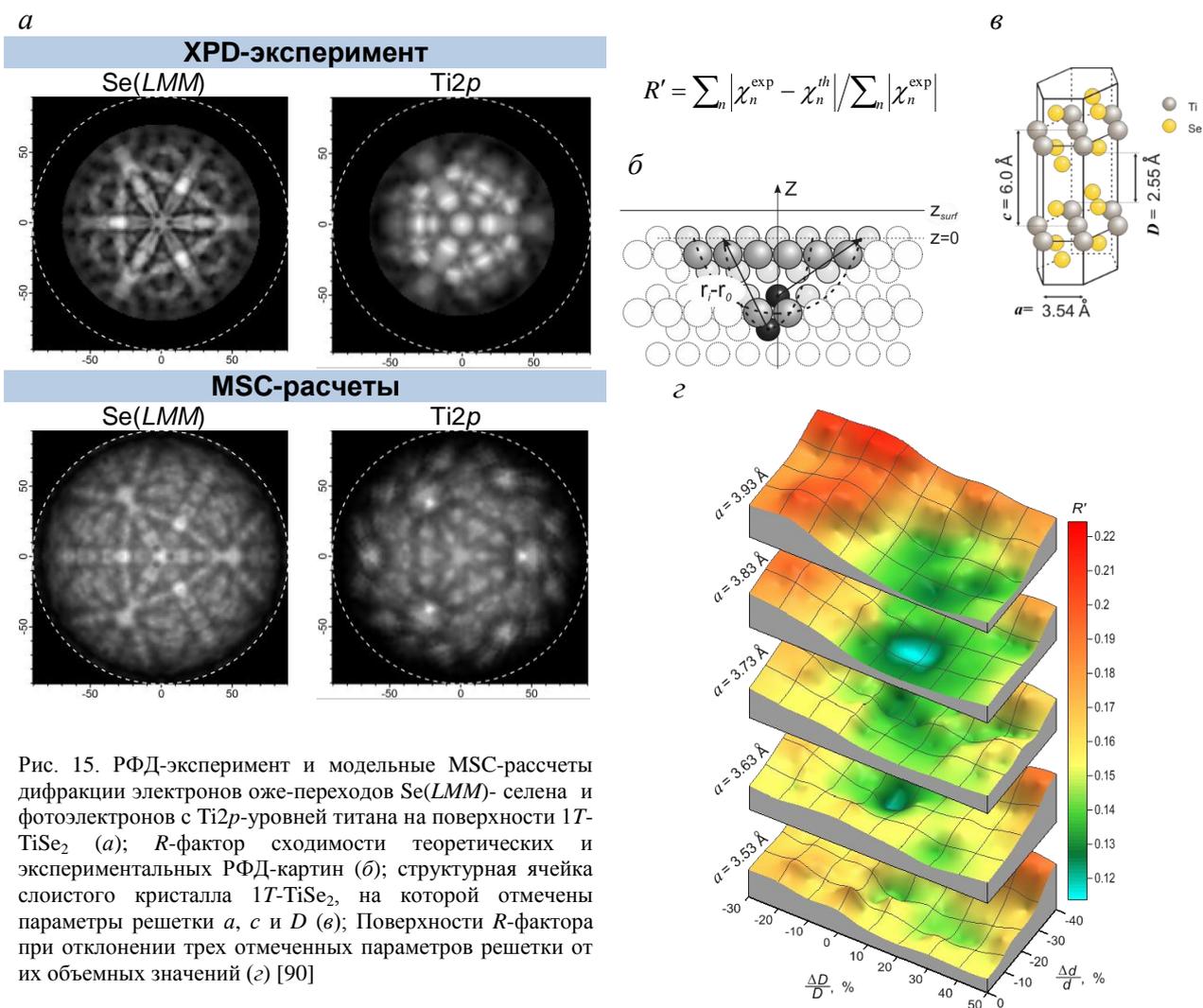


Рис. 15. РФД-эксперимент и модельные MSC -расчеты дифракции электронов оже-переходов $\text{Se}(LMM)$ -селена и фотоэлектронов с $\text{Ti}2p$ -уровней титана на поверхности $1T\text{-TiSe}_2$ (а); R -фактор сходимости теоретических и экспериментальных РФД-картин (б); структурная ячейка слоистого кристалла $1T\text{-TiSe}_2$, на которой отмечены параметры решетки a , c и D (в); Поверхности R -фактора при отклонении трех отмеченных параметров решетки от их объемных значений (г) [90]

В общем случае для согласования теории и эксперимента следует провести сложный многопараметрический анализ с оптимизацией геометрии модельного кластера и поиском глобального минимума R -фактора. Это весьма трудоемкая задача. Авторы [90] ограничились рассмотрением нескольких геометрических параметров решетки дихалькогенида: варьировалась ширина ван-дер-Ваальсовой щели между первым и вторым блоками Se-Ti-Se (D), межслоевая релаксация внутри первого верхнего блока (d) и параметр a_0 решетки дихалькогенида. В качестве “стартовой” точки выступали параметры для объема кристалла, затем они варьировались в большую и меньшую сторону на достаточно большую величину. Для каждой точки из трех параметров (всего около 560 точек) рассчитывалась дифракционная картина Se(LMM)-селена и R -фактор ее расходимости с экспериментом. В результате были построены квазиповерхности R -фактора для набора параметров a_0 решетки кристалла (рис.15z).

Глобальный минимум на этих R -поверхностях отвечает наиболее точному совпадению экспериментальной и теоретической РФД-картин и указывает на оптимальные параметры структуры поверхности. Однако, как хорошо видно на рис.15z, авторы [90] получили не один, а два равноценных минимума и поэтому однозначность результата была поставлена под вопрос. Причина такого результата кроется в упрощенной модели, описывающей поверхность. Оба минимума R -фактора свидетельствуют о значительном отклонении параметров решетки в поверхностных слоях кристалла от объемных значений. Однако, при моделировании в расчет принимались лишь линейные искажения решетки и оптимизация ограничивалась тремя параметрами. Если учесть, что в описанном примере рассматривается достаточно простой модельный случай чистой поверхности монокристалла, возникают вопросы относительно реальности оптимизации структуры на основе РФД-данных для более сложных систем, например, многоатомных адсорбированных молекул на поверхности, эпитаксиальных слоев и др., особенно, если на поверхности в ходе адсорбции или эпитаксии возникают дополнительные релаксационные эффекты.

Очевидно, что при решении обратной задачи восстановления структуры поверхности из данных РФД жизненно необходимы “стартовые” сведения о геометрии рассеивающего кластера, на основании которых в дальнейшем проводится процедура оптимизации с использованием R -фактора. К счастью такая возможность в методе рентгеновской фотоэлектронной дифракции имеется. Она основана на прямом восстановлении структуры рассеивающего кластера из РФД-картины с использованием формализма голографии. Этот метод получил название фотоэлектронной голографии (ФГ) и далее мы кратко остановимся на истории его развития, основных направлениях и перспективах.

III. Фотоэлектронная голография.

Идея визуализации атомов и кристаллической решетки, лежащая в основе микроскопии с атомным разрешением (электронной, зондовой, туннельной и др.), не может быть реализована в полной мере по причине двумерности проекций атомной структуры, получаемых микроскопическими методами. Микроскопия, как и фотография, запечатлевает только интенсивность отраженного (или в просвечивающей микроскопии – прошедшего) излучения. Аналогичным образом в дифракционном эксперименте может быть записана только амплитудная часть рассеянной волны, что также даёт двумерную информацию о строении обратного пространства. Только измерения дифракции или микроскопии во всевозможных направлениях могут дать трехмерную реконструкцию кристаллической решетки. Непосредственная визуализация трехмерной атомной структуры представляет собой нетривиальную задачу. Впервые идею восстановления оптического изображения атомной структуры по данным дифракции выдвинул Wolfke в 1920 г. [92]. В окончательном виде разработка принципа визуализации принадлежит Dennis Gabor (Денеш Габор) [93], предложившего в 1948 г. оригинальный метод повышения разрешающей способности электронных микроскопов. Подчеркивая цельность получаемого изображения метод был назван – голография (от греч. *holos* – "целое" и *grapho* – "писать").

Способ визуализации атомов, предложенный Габором, состоял из двух стадий. Первым шагом, на многослойной фотопластинке записывалась картина интерференции двух электронных пучков – опорного, не взаимодействующего с веществом, и предметного, рассеивающегося на

атомной структуре. Вторым шагом, полученная голограмма увеличивалась в несколько тысяч раз и облучалась монохроматическим излучением (длина волны которого также увеличена в тысячи раз относительно электронного пучка). Дифракция света на многослойной пленке формировала детальное изображение трехмерной кристаллической структуры. Появление высококогерентного источника света в виде лазера в 60-ые гг. не только позволило реализовать принцип Габора в полной мере в области визуализации атомной структуры, но и сделало голографию популярным техническим и художественным приемом.

Принцип атомной голографии, предложенный Габором, был транслирован на структурные методы, в которых используется когерентное излучение – будь то рентгеновское или нейтронное излучение, или электронный пучок. Цель голографии – воспроизведение атомного строения в трехмерном пространстве, поэтому в качестве предметной волны ϕ_i рассматривается волна, рассеянная на атомной структуре. Опорной волной ϕ_0 , как правило, является та же самая волна, не претерпевшая рассеяния на атомной структуре. Результат интерференции этих волн содержит голографическую информацию.

На сегодняшний день существует множество вариантов атомной голографии. При этом практически все из них ориентированы на получение только структурной информации. Даже при самой детальной визуализации оказывается затруднительным различить сорт атома. Фотоэлектронная голография и близкие ей методы, где, как уже отмечалось, роль источника опорной и предметной волн фото- или Оже-электрона играет выделенный атом, позволяет проводить реконструкцию окружения атомов определенного сорта, а также различить окружение атомов одного сорта, находящихся в разных химических состояниях (рис.16) [94]. Этот факт определяет фотоэлектронную голографию как единственный голографический метод, содержащий химически значимую информацию.

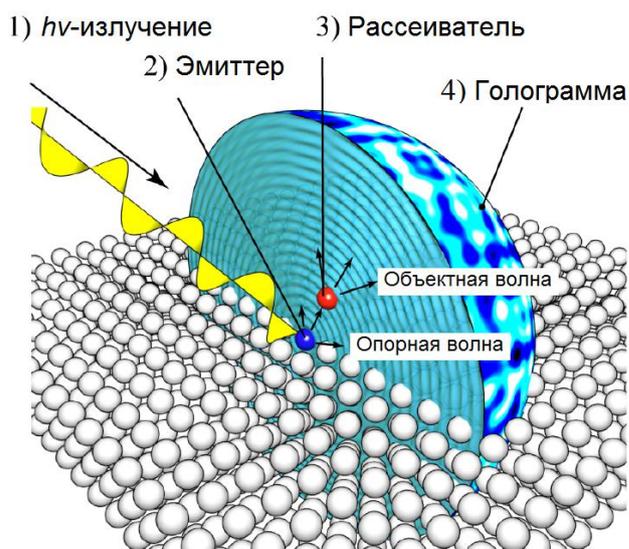


Рис.16. Схема, демонстрирующая фотоэлектронную голографию [94]

Необходимо отметить, что в последние несколько лет активно развивается направление аттосекундной фотоэлектронной голографии, которая ориентирована на визуализацию процесса ионизации выше пороговой (*above threshold ionization*) атомов и молекул путем их облучения мощным инфракрасным лазером на свободных электронах. Как и в рассматриваемом нами методе, в качестве источника опорной и предметной волны выступает атом-эмиттер фотоэлектрона. Подробно голографический подход к аттосекундной спектроскопии атома Хе продемонстрирован в работе [95]. Ниже мы будем говорить о фотоэлектронной голографии, базирующейся только на данных фотоэлектронной дифракции.

Идея использовать в качестве источника когерентного излучения атом вещества, рассеивающий падающее излучение, позволила Bartell и Ritz [96] получить голографическое изображение атомов аргона и неона. Эти исследователи обнаружили первую проблему атомной голографии с внутренним источником – множество идентичных источников создает множество голограмм при одновременной записи. При восстановлении такой смешанной голограммы возникало смешанное изображение окружений всех атомов. По этой причине большинство голографических исследований велось на одноэлементных монокристаллах, где атомы с

эквивалентными позициями имеют идентичное окружение, и, следовательно, их голограммы будут совпадать.

Предложение в качестве внутреннего источника излучения рассматривать атом-эмиттер фотоэлектрона было озвучено Szöke в 1986 г. [23]. До того момента картины фотоэлектронной дифракции не рассматривались как голографические, по причине технического различия в записи информации. В случае использования Габором электронного пучка голограмма есть результат однократной записи на фотопластине, увеличив которую можно восстановить изображение с помощью оптического лазера. Тогда как в случае РФЭС-спектроскопии, дифракционная картина представляет собой упорядоченный набор множества спектральных измерений, соответственно восстановление голограммы невозможно оптическим методом, но только посредством численной обработки.

Исходя из идеи Szöke [23], предметом голографии является атомное окружение точечного "лазера", генерирующего высококогерентную опорную волну. Следовательно, в уравнении (4) интенсивность фотоэмиссии $I(\mathbf{k})$ описывается суммой, в которой первое слагаемое $|\phi_0(\hat{\mathbf{e}} \cdot \hat{\mathbf{k}})|^2 \equiv I_0(\mathbf{k})$ характеризует интенсивность опорной волны, второе слагаемое $2Re \sum_i (\phi_0^*(k) \cdot \phi_i(k, r_i, \theta_{r_i}^k))$ – результат интерференции опорной и предметной волн и третье слагаемое $2Re \sum_{i \neq j} (\phi_i^*(k, r_i, \theta_{r_i}^k) \cdot \phi_j(k, r_j, \theta_{r_j}^k))$ описывает результат самоинтерференции предметных волн. Непосредственно голографическая информация заключена только во втором слагаемом. Пренебречь третьим слагаемым можно в случае, когда $|\phi_0(k)| \gg |\phi_i(k, r_i, \theta_{r_i}^k)|$, тогда голограмма $\chi(\mathbf{k})$ задается уравнением:

$$\chi(\mathbf{k}) = I(\mathbf{k}) - I_0(\mathbf{k}) \cong 2Re \sum_i (\phi_0^*(k) \cdot \phi_i(k, r_i, \theta_{r_i}^k)) \quad (8)$$

J.J.Barton (Дж. Бартон) в 1988 году показал, что с помощью быстрого двумерного Фурье-преобразования из картины РФД можно получить изображение структуры поверхности. Первую реконструкцию Бартон провел из расчетной картины дифракции для S1s-фотоэмиссии в $c(2 \times 2)S/Ni(001)$ [97]. Полученное таким образом изображение (рис. 17) выявило высокую интенсивность вблизи действительных позиций атомов ближайшего окружения эмиттера, что позволило идентифицировать занимаемую адсорбатом позицию. Однако, точность определения координат атомов в окружении эмиттера получалась крайне невысокой.

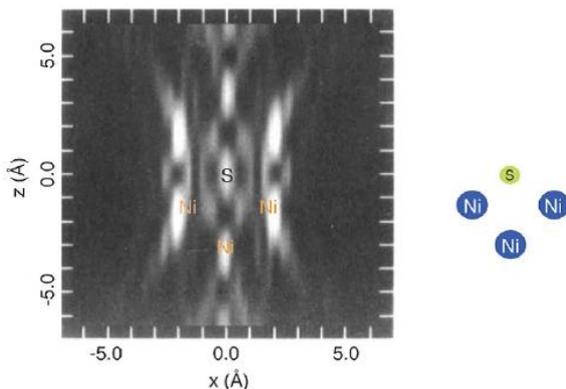


Рис. 17. Сечение голографической реконструкция, полученной из теоретической фотоэлектронной голограммы для S1s-фотоэмиссии на поверхности $c(2 \times 2)S/Ni(001)$ в плоскости, перпендикулярной поверхности и проходящей через эмиттер (слева), и заданный в расчетах модельный кластер, представленный в том же масштабе (справа) [97]

Для повышения точности определения позиций атомов был предложен ряд алгоритмов, основанных на коррекции анизотропного характера коэффициента рассеяния [98-101]. Недостатком такого подхода является то, что пики прямого рассеяния и дифракционные кольца, которые содержат информацию о структуре поверхности, частично перекрываются, и после подавления пиков прямого рассеяния часть информации об атомной структуре теряется. Позднее был предложен алгоритм *SWIFT* (scattered wave included Fourier transform) [102], естественным образом учитывающий как анизотропию объектных волн, так и форму опорной волны. Данное обстоятельство приобретает особое значение в случае дифракции Оже-электронов. Пример использования *SWIFT*-интеграла для реконструкции структуры двухслойной пленки Cu(111) из работы [99] приведен на рис.18.

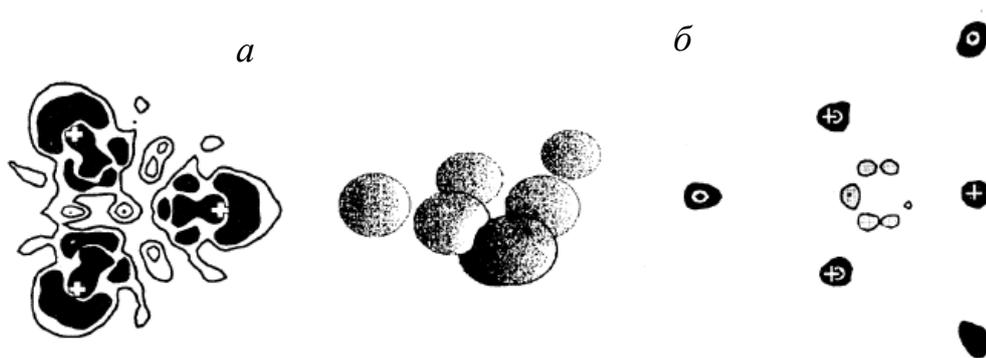


Рис. 18. Изображения голографической реконструкции картины дифракции на поверхности двухслойной пленки Cu(111). Реконструкция с помощью простого Фурье-интеграла (а) и *SWIFT*-интеграла (б). Белыми крестиками отмечены точные позиции атомов. В центре приведено изображение части кластера (эмиттера и верхнего слоя атомов) [99]

Дж. Бартон показал [103], что эффекты многократного рассеяния, самоинтерференции и сопряженного голографического изображения можно значительно ослабить, если использовать комбинацию записанных при различной кинетической энергии голограмм. Такой подход позволяет решить классическую проблему сопряженного голографического изображения, наблюдавшуюся еще в оригинальной работе Габора [93]. Это направление получило название дифференциальной голографии. Оно было подхвачено несколькими группами, занимающихся фотоэлектронной дифракцией [99-102]. Другой вариант голографического эксперимента, получивший название “*near-node*”, был разработан группой J. Osterwalder, T. Greber и др. [104-106]. Значительный вклад в развитие и популяризацию фотоэлектронной голографии как метода внесли С. Fadley с коллегами [107]. Об этих и некоторых других методах ФГ мы расскажем чуть подробнее.

Необходимость вычитания опорной волны из данных РФД-дифракции и породила два основных направления фотоэлектронной голографии – “*near-node*” и дифференциальной голографии. Wider и др. [104] реализовали геометрию записи дифракционных картин вблизи нодальной плоскости выходящей *p*-волны (*near-node*). В этом случае, вектор поляризации падающего излучения почти перпендикулярен к направлению эмиссии фотоэлектрона, что согласно уравнению (2) $|\phi_0(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k})|^2 \approx 0$, т.к. $\cos(\hat{\varepsilon} \cdot \hat{k}) \approx 0$. Благодаря тому, что при эмиссии с *s*-оболочки фотоэлектрон имеет *p*-образную форму, рассеяние в прямом, боковом и обратном направлениях, в варианте *near-node* происходит более равномерно. На рис.19 показан пример использования подхода *near-node* для ФГ-эксперимента на поверхности Al(111) [105]. Показаны два крайних варианта: в первом реализуется традиционный РФД-режим с сильными эффектами прямого рассеяния в направлениях плотной упаковки атомов; во втором – вариант *near-node*, когда интенсивность максимумов прямого рассеяния сведена к минимуму. На основе дифракционных (голографических) картин проведена процедура 3D-реконструкции и в случае режима *near-node* получен значительно более качественный результат. Ограничения ФГ варианте *near-node* связаны с необходимостью синхротронного источника и специализированного экспериментального прибора, а также объектами исследования, поскольку для данного подхода предпочтительно работать с электронными уровнями *s*-типа. На сегодняшний день данным методом исследованы системы Al(111) [105] и Cs-ICO-Ru(0001) [106].

Другой подход в реализации ФГ-эксперимента, позволяющий снизить вклад от прямого рассеяния предложен авторами [107,108]. Метод основан на разности двух дифракционных картин, полученных при близких значениях энергии падающего излучения. Новый способ получил название “дифференциальная фотоэлектронная голография” (ДФГ) и хорошо описан в работе [107].

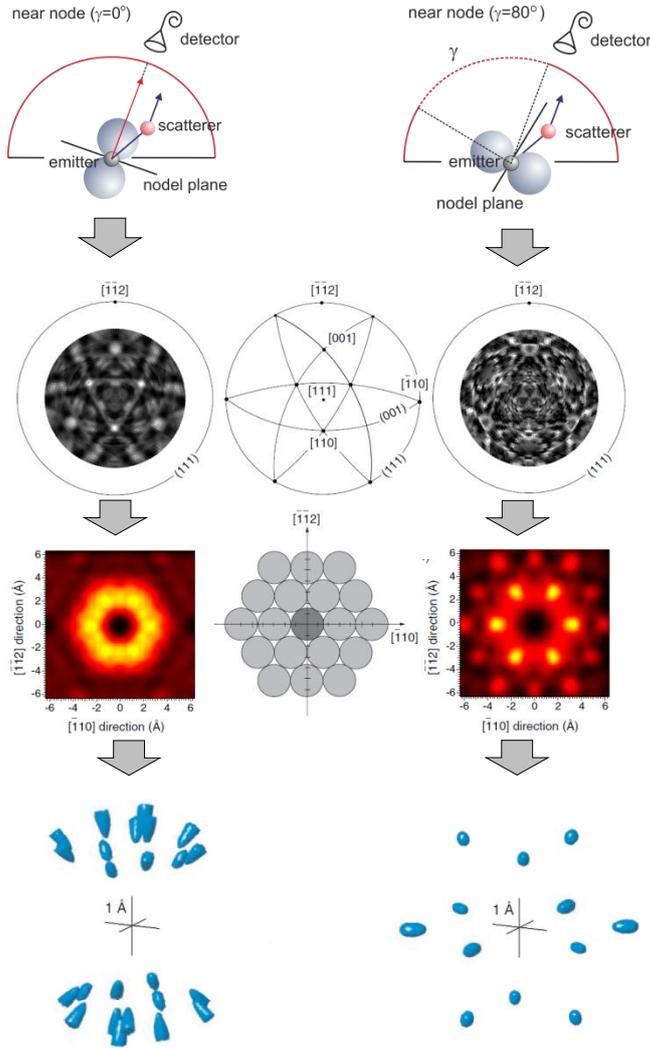


Рис. 19. Фотоэлектронная голография поверхности Al(111) с использованием схемы *near-node* [105]. Слева и справа представлены два варианта дифракционного эксперимента, когда в РФД-картине доминируют эффекты прямого рассеяния (слева) и когда удается их нивелировать, используя схему эксперимента *near-node*. Во втором случае удастся значительно повысить точность реконструкции 3D-изображения атомной структуры поверхности

В основе этого подхода лежит замена функции нормализованной интенсивности χ в уравнении (8) ее производной относительно величины волнового вектора фотоэлектрона \mathbf{k} , или, что более удобно, числовым различием между двумя χ для отличающихся на небольшую величину энергий ($\delta\chi = \chi(\mathbf{k} + \delta\mathbf{k}) - \chi(\mathbf{k})$). При таком подходе эффекты прямого рассеяния могут быть сильно подавлены т.к. $I_0(\hat{\mathbf{k}}[k + \delta k]) \cong I_0(\hat{\mathbf{k}}[k - \delta k])$. Метод ДФГ был применен к экспериментальным и теоретическим голограммам фотоэмиссии Cu3p от Cu(001) и результирующая 3D-картина получилась значительно более качественной, чем исходная [107].

Принцип дифференциальной фотоэлектронной голографии следующий: записывается уравнение для голограммы однократного рассеяния χ для пары эмиттер-рассеиватель, разнесенной на расстояние вектора \mathbf{r} [108]:

$$\chi(\mathbf{k}) = (I - I_0)/I_0 \approx 2|f(k, \theta_r^k)|/r \cos[kr(1 - \cos\theta_r^k) + \varphi(k, \theta_r^k)] \quad (9)$$

где I_0 – интенсивность фотоэмиссии без рассеяния на атомах, φ – фаза рассеяния. Если δk маленькое, так что $\delta|f|/|f| \ll 1$, где $\delta|f|$ – изменение амплитуды рассеяния $|f|$, разница двух голограмм при $k_{\pm} = k \pm \delta k/2$ может быть записана в виде простого уравнения:

$$\delta\chi(\mathbf{k}) = \chi(k_+ \hat{\mathbf{k}}) - \chi(k_- \hat{\mathbf{k}}) \approx -\frac{2|f_{eff}|}{r} \sin[kr(1 - \cos\theta_r^k) + \bar{\varphi}(k, \theta_r^k)] \quad (10)$$

где направление $\hat{\mathbf{k}}$ – определяется углами θ и ϕ , “эффективная” амплитуда рассеяния вычисляется как $|f_{eff}| = 2|f| \sin[\delta kr(1 - \cos\theta_r^k)/2 + \delta\varphi/2]$, $\bar{\varphi}$ – средняя величина φ для k_{\pm} . В области прямого рассеяния ($\theta_r^k \rightarrow 0$), величина $|f_{eff}|$ получается очень невысокой и приближается к нулю

в пределе $\delta\varphi \rightarrow 0$. Если δk также мал, то $|f_{eff}|$ пропорциональна r . В результате, дифференциальная фотоэлектронная голография позволяет не только снизить эффекты прямого рассеяния, но также улучшает качество изображения наиболее удаленных от эмиттера атомов. Однако средняя величина $\bar{\varphi}$ все еще остается в уравнении (10) и это может быть причиной небольших сдвигов в положении атомов на 3D-реконструкции [107].

К чему на практике приводит такой подход. На рис.20а показаны две амплитуды рассеяния: обычная $|f|$ и “эффективная” для случая дифференциальной ФГ $|f_{eff}|$ как функции угла θ_r^k для пары ближайших соседей Cu-Cu с расстоянием между атомами $r=2.56 \text{ \AA}$ [107]. Пример приведен для случая кинетической энергии фотоэлектрона 295 эВ.

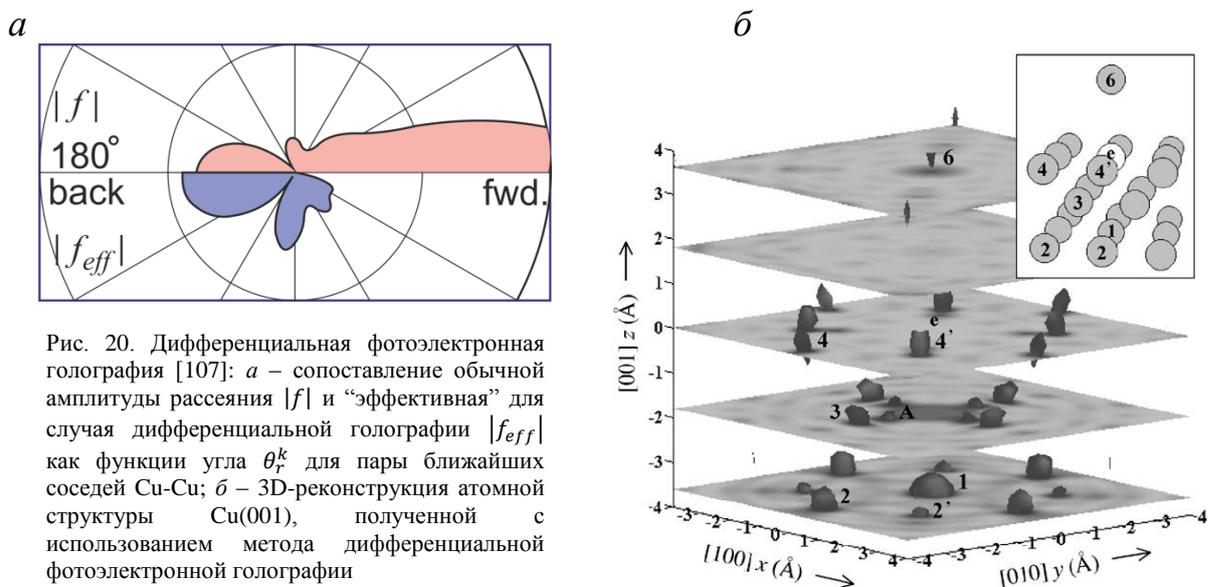


Рис. 20. Дифференциальная фотоэлектронная голография [107]: а – сопоставление обычной амплитуды рассеяния $|f|$ и “эффективная” для случая дифференциальной голографии $|f_{eff}|$ как функции угла θ_r^k для пары ближайших соседей Cu-Cu; б – 3D-реконструкция атомной структуры Cu(001), полученной с использованием метода дифференциальной фотоэлектронной голографии

Хорошо видно, что “эффективная” амплитуда рассеяния теряет сильный максимум в прямом направлении и несколько усиливается в обратном. Что важно, $|f_{eff}|$ становится чувствительна к области углов 30-90°. При более низких кинетических энергиях (в работе [107] рассматривается случай 81 эВ) “эффективная” амплитуда рассеяния в боковых направлениях ослабевает и становится сложно обнаружить атом, расположенный в угловом секторе прямого рассеяния.

Яркий пример использования варианта дифференциальной фотоэлектронной голографии представлен авторами [107] для поверхности Cu(001) (рис.20б). Видно, что качество трехмерной картины получается высоким. Атом-эмиттер обозначен буквой “e” и находится в “0”-ой плоскости картины. Остальные атомы располагаются под ним и сбоку. Получается, что метод ДФГ реконструирует атомную структуру под и в плоскости атома эмиттера и в меньшей степени отражает ситуацию над ним. Это удобно при исследовании поверхности монокристаллов. В случае изучения адсорбции атомов или молекул на поверхности в качестве эмиттера, видимо, следует выбирать атом адсорбата. Тогда он сам и структура подложки под ним будут хорошо идентифицированы.

Поскольку в ДФГ-эксперименте необходимо варьировать кинетическую энергию фотоэлектрона, данный подход требует использование синхротронного источника излучения, что в некоторой степени ограничивает его применение. Недавно, эксперименты ДФГ для монокристаллов Cu(100) и TiO₂(110) были выполнены на лабораторном спектрометре с применением оригинального комбинированного анода Mg K α (1253.6 эВ) и Al K α (1456.6 эВ) [109,110]. На основе РФД-картин Cu3p для двух кинетических энергий была построена разностная голограмма и на ее основе проведена 3D-реконструкция атомной структуры. В принципе, такой подход не совсем отвечает схеме классического ДФГ-эксперимента, где энергия фотонов изменяется незначительно. В то же время, можно только приветствовать расширение экспериментальной базы для фотоэлектронной голографии, в частности, проведение экспериментов на лабораторных приборах.

Другие направления фотоэлектронной голографией, в частности, спин-поляризованная ФГ и исследования эффектов циркулярного дихроизма в ФГ обсуждаются в работах [111-113]. Здесь мы предлагаем обратить внимание на относительно новом направлении в фотоэлектронной голографии, которое обещает стать универсальным. Речь идет об алгоритме *SPEA-MEM* (scattering pattern extraction algorithm with maximum entropy method).

Как уже было сказано, восстановление из фотоэлектронной голограммы 3D-изображения по классической схеме (см. уравнение 8) получается неточным из-за эффекта прямого рассеяния и фазового сдвига в области прямого рассеяния, которые препятствуют простому Фурье-анализу. Несмотря на достижения методов, созданных для устранения нежелательных эффектов, реконструкция из моноэнергетической голограммы до сих пор остается довольно сложной задачей.

Исследовательская группа из Японии (Т. Matsushita и др. [24,114-116]) предложила новый алгоритм, основанный на использовании матриц рассеяния и метода максимума энтропии, который достаточно универсален и может быть использован, в частности, для анализа фотоэлектронных голограмм. Главным достоинством такого подхода является возможность обработки единственной голограммы, что неизбежно, в частности, при Оже-голографии [114]. В основе данного алгоритма лежит предположение о дискретном строении создаваемого изображения. Иначе говоря, идеальная реконструкция должна визуализировать не непрерывный объект, а точечные позиции атомов. Это позволяет описывать рассеяние на каждом атоме заданной матрицей рассеяния (scattering pattern), которая содержит в себе информацию о том, как будут располагаться интерференционные кольца при заданном угле от атома-эмиттера на атом-рассеиватель (рис.21). Матрицы рассеяния рассчитываются в рамках программы SPEA (scattering pattern extraction algorithm) и определяются сортом рассматриваемого атома-рассеивателя [24].

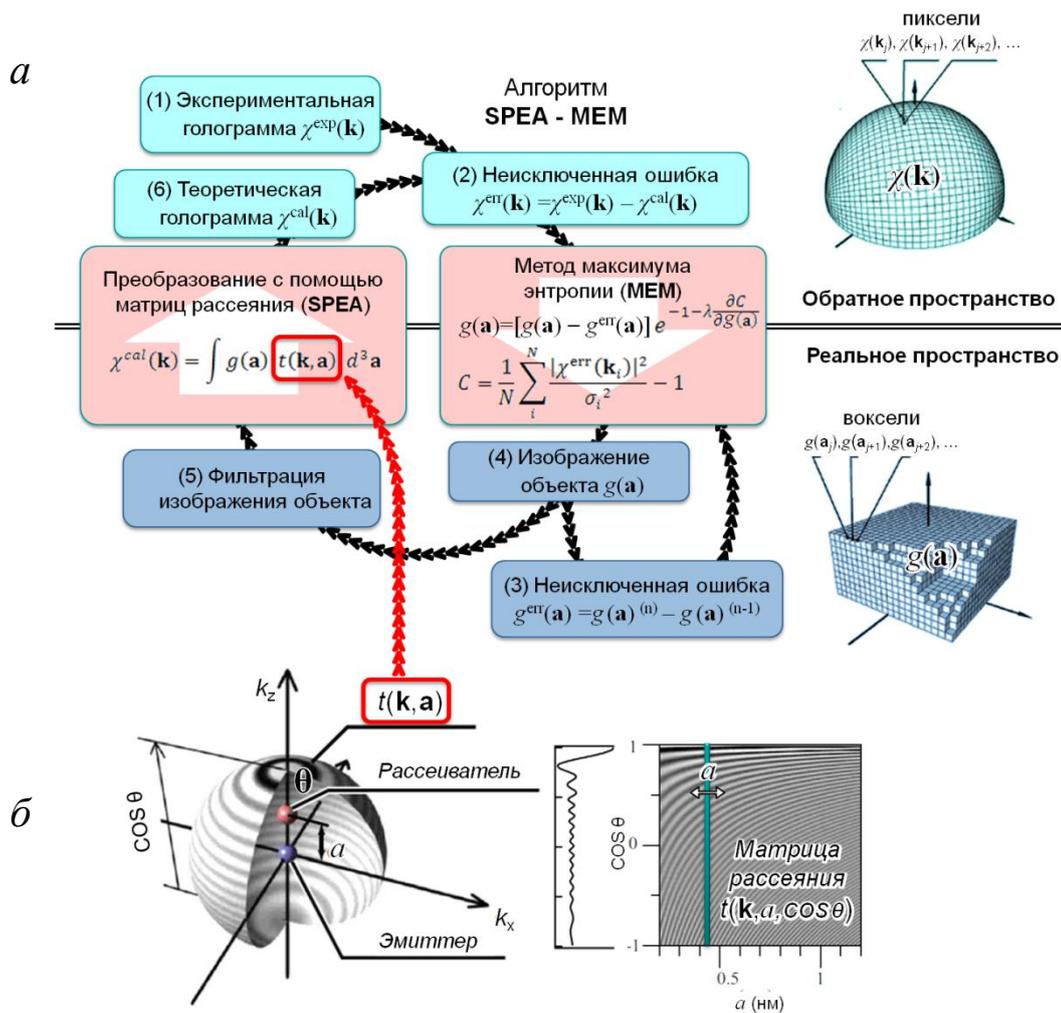


Рис. 21. Метод SPEA-MEM: а - алгоритм SPEA-MEM; б - геометрия функции рассеяния электрона с кинетической энергией 818 эВ на атоме меди [24,115,116]

Очевидный факт дискретности атомной структуры, будучи введен в алгоритм SPEA-MEM, позволяет рассматривать РФД-картину как голограмму даже при наличии максимумов прямого рассеяния. Если при традиционном Фурье-преобразовании РФД-картины мы наблюдаем размытые полосы в направлениях прямого рассеяния (см. рис.17), то требование к дискретности пространства позволяет различать в этих полосах атомные позиции. Второе предположение, положенное разработчиками в основу алгоритма, заключается в трансляционной симметрии атомов, которую можно выбрать как трехмерной, так и латеральной [115]. Это предположение усиливает эффекты, связанные с рассеянием в боковом направлении и повышает точность реконструкции. Процедура преобразования из обратного в прямое пространство базируется на переводе двумерного элемента РФД-картины (голограммы) – пикселя в трехмерный элемент прямого пространства – воксель (рис.21). Итерационный метод максимума энтропии (MEM – maximum entropy method) основан на максимальном соответствии экспериментальной голограммы (РФД-картины) с голограммой, рассчитанной от реконструированного изображения внутри программного кода [116]. Наиболее подробно алгоритм SPEA-MEM и многочисленные области его применения описан в работе [24].

Подход SPEA-MEM значительно дружелюбнее к пользователю, чем голографические методы, реализованные ранее. В то же время он также не лишен недостатков, например, артефактов – необъяснимых максимумов интенсивности на 3D-картинах атомной структуры. Кроме того, если интересующий нас атом в решетке находится в нескольких неэквивалентных позициях, 3D-реконструкция суммирует в себе информацию от всех структурных позиций, что сильно затрудняет интерпретацию. В этом случае 3D-реконструкцию экспериментальной голограммы полезно сопоставлять с аналогичной реконструкцией расчетной РФД-картины от модельного кластера. Такой подход позволяет маркировать артефакты 3D-реконструкции, а действительные максимумы связать позициями тех или иных атомов в решетке.

В качестве примера вернемся к работе, в которой изучалась поверхность 1T-TiSe₂ [90] (см. рис.14). Напомним, что при оптимизации параметров структуры данной поверхности с использованием *R*-фактора расходимости авторы столкнулись с неоднозначностью полученного результата, когда на *R*-поверхностях присутствует не один, а два глобальных минимума (рис.15). Какое из двух решений более правильное? С помощью SPEA-MEM была реконструирована структура атомного окружения селена и титана на поверхности 1T-TiSe₂ [90,117] и определены структурные позиции атомов. Оказалось, что решетка поверхностных слоев диселенида сильно искажена. Два верхних блока (сэндвича) Se-Ti-Se толщиной $d \sim 3.5$ Å разделены Ван-дер-Ваальсовой щелью $D \sim 3.7$ Å, параметр a_0 равен ~ 3.85 Å. В структурных блоках на поверхности кристалла обнаружено смещение атомов Ti в направлении оси [001]: в верхнем блоке Ti-слой смещен вниз на ~ 0.55 Å; а во втором блоке, напротив, вверх на ~ 0.25 Å. Таким образом, голографическая реконструкция дает результат, близкий к одному из решений на рис.15, а именно, минимуму *R*-фактора при $a_0 = 3.83$ Å. В тоже время, 3D-реконструкция, пусть и с невысокой точностью, предсказывает смещения Ti-слоев внутри структурных блоков Se-Ti-Se, данный вариант не брался в расчет в “стартовой” модели при оптимизации структуры с помощью *R*-фактора. Получается, что прямое восстановление структуры из РФД-голограмм полезно проводить на начальном этапе анализа РФД-голограмм, далее на его основе строится “стартовая” модель и проводится оптимизация структуры на основе *R*-фактора.

Остается проблема “наложения” 3D-реконструкций от нескольких неэквивалентных позиций атомов и артефакты, возникающие при проведении процедуры реконструкции. Обе эти проблемы можно сгладить и даже исключить, если параллельно с реконструкцией экспериментальных РФД-голограмм проводить аналогичную процедуру на теоретических РФД, рассчитанных для модельных кластеров. На рис.22 показан пример для поверхности 1T-TiSe₂ [117].

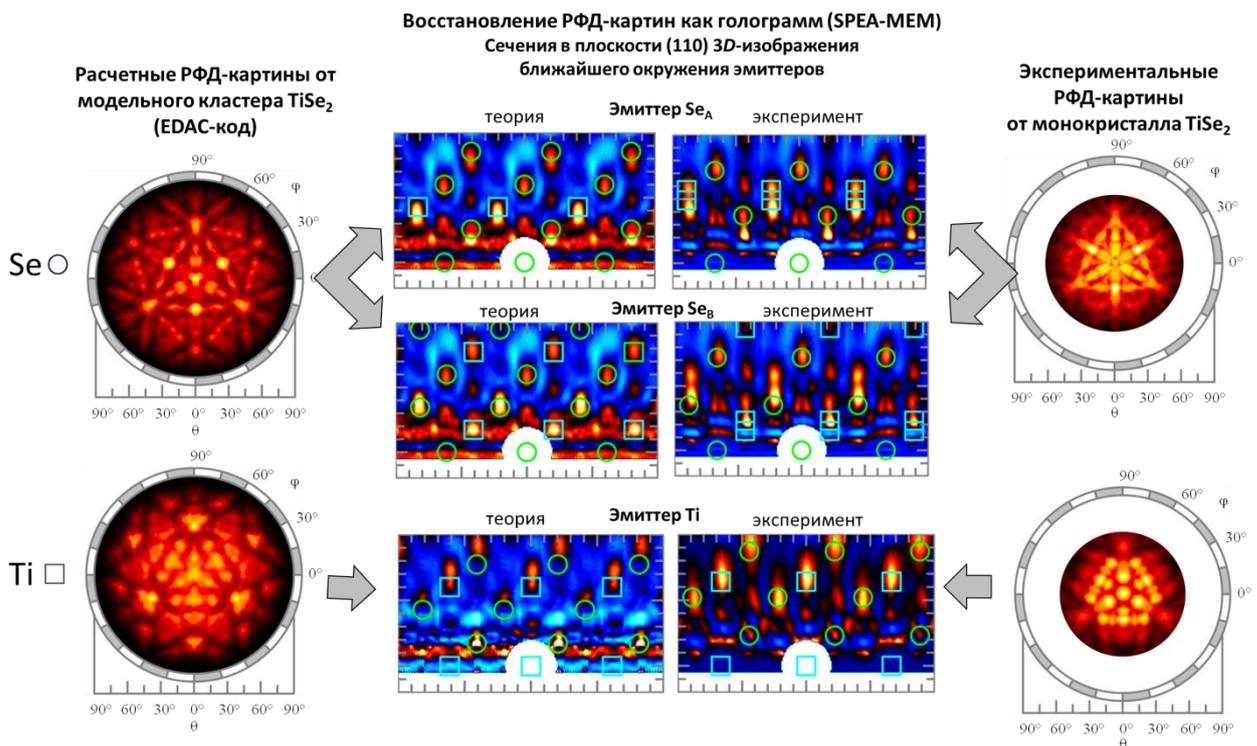


Рис. 22. Анализ картин реконструкции РФД-голограмм Se(*LMM*) и Ti2*p* для поверхности 1*T*-TiSe₂, полученных методом SPEA-MEM [117]. Слева и справа показаны соответственно теоретические и экспериментальные РФД-голограммы для селена (вверху) и титана (внизу). В центре представлены сечения в плоскости (110) реконструкции структуры ближайшего окружения атомов селена и титана в TiSe₂. Кружками отмечены позиции атомов селена, квадратами – позиции атомов титана

Наличие у кристалла поверхности приводит к естественной асимметрии системы: имеется 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 результате в слоистой структуре дихалькогенида титана 1*T*-TiSe₂ имеется две неэквивалентные позиции атомов селена. Атомы Se располагаются соответственно в верхнем и нижнем слоях трехслойных блоков Se-Ti-Se. Всего анализу подвергается два верхних блока. Атомы титана с обеих сторон окружены слоями селена и, в первом приближении, имеют единственную позицию. Поэтому 3*D*-реконструкция для атомов титана получается четкой и однозначной. В случае селена она, напротив, включает информацию от двух вариантов окружения Se: в верхнем и нижнем слоях. Модельные расчеты РФД с последующим восстановлением 3*D*-картины структуры по алгоритму SPEA MEM помогли авторам [90] исключить из рассмотрения артефакты и приписать оставшиеся максимумы на реконструкции с позициями титана и селена атомов в решетке 1*T*-TiSe₂.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем обзоре обсуждается современное состояние уникального метода анализа поверхности – рентгеновской фотоэлектронной дифракции (РФД). По мнению специалистов в этом вопросе за последние десятилетия метод РФД превратился из перспективного “феномена” в надежный инструмент, позволяющий извлекать из эксперимента структурную и химическую информацию о поверхности. Поскольку с технической точки зрения РФД неотделим от таких популярных методов как РФЭС и ARPES, в совокупности мы имеем линейку родственных методов для всестороннего исследования поверхности на глубину несколько нанометров.

Отличительными особенностями РФД при сопоставлении с другими структурными методами, такими, как ДМЭ и СТМ являются высокая химическая чувствительность к состоянию

поверхности и глубина анализа, составляющая десять и более поверхностных слоев. Причем под химической чувствительностью здесь понимается не просто возможность определять сорт атома и устанавливать структуру его ближайшего окружения; при достаточном разрешении спектрометра удастся выделять разные химические формы элемента и проводить структурный анализ для каждой из них. В РФД развивается две основные ветви - РФД со сканированием по углу с ее высокой чувствительностью к определению направлений связи и РФД со сканированием по энергии, очень удобной для определения атомных расстояний. В данном обзоре обсуждается первая из перечисленных ветвей. Связано это, в первую очередь, с более широкой “средой обитания” варианта РФД с угловым разрешением: эксперименты можно проводить как на лабораторных спектрометрах, где источник имеет фиксированную энергию фотонов, так и на синхротронных центрах с варьируемой энергией фотонов. Эксперименты РФД с разрешением по энергии требуют перестраиваемый источник излучения, и могут выполняться только на синхротронных центрах.

В случае углового варианта РФД в качестве конечного результата получают 2π -картины, представленные в виде стереографических проекций. Для каждого элемента на поверхности или его спектрально выделенного состояния формируется своя 2π -картина. Вид картины отвечает структурной позиции элемента, но при этом сильно зависит от условий эксперимента, в первую очередь, энергетического уровня анализируемого элемента, с которого изучается фотоэмиссия, и кинетической энергии фотоэлектрона. Подбирая эти два параметра можно усиливать или, напротив, ослаблять структурную чувствительность метода к атомному окружению над атомом-эмиттером или под ним. Как следствие, РФД-метод очень вариабелен к кругу решаемых задач, начиная от анализа геометрии адсорбированных на поверхности молекул и заканчивая изучением интерфейсных слоев, расположенных под поверхностью.

С технической точки зрения РФД-эксперимент сегодня хорошо реализуем, и позволяет записывать 2π -картины с высоким угловым разрешением за короткое время в широком диапазоне энергий фотонов. Для извлечения из экспериментальных 2π -картин структурной информации требуется решить обратную или прямую задачу, в результате чего реконструируется $3D$ -картина ближайшего атомного окружения атома-эмиттера. Структурный анализ РФД прошел длинный путь развития и, на сегодняшний день, также как и эксперимент находится на очень достойном уровне. С точки зрения степени глубина анализа РФД-картин существуют варианты. В ряде случаев структура адсорбированных молекул на поверхности легко интерпретируются из картин РФД с угловым разрешением даже без привлечения численных методов. В других более сложных случаях требуется обстоятельный структурный анализ данных. Для этого решается обратная задача, а именно, проводятся теоретические расчеты РФД для различных модельных структур. Использование R -фактора при сравнении экспериментальных данных с моделями позволяет устанавливать межатомные расстояния с точностью в несколько сотых Ангстрем. На сегодняшний день имеется несколько универсальных компьютерных программ, позволяющих с хорошей точностью рассчитывать интенсивности фотоэлектронной дифракции. Выделим программы *EDAC* (Electron Diffraction in Atomic Clusters) и *MSCD* (Multiple Scattering Calculation of Diffraction).

При переходе от простых поверхностных систем к более сложным и комплексным наступает момент, когда имеющиеся технические средства или модельные подходы не дают положительного результата. На ранних стадиях развития РФД изучались, в основном, чистые поверхности металлов и адсорбция простых молекул, в последствие состав монокристаллических поверхностей и адсорбата становился все более сложным, далее пришел интерес к интерфейсам и различным упорядоченным структурам на поверхности, релаксационным эффектам и т.д. В результате исследователи сталкиваются с ситуацией, когда при наличии хороших экспериментальных РФД-данных и мощных программ их расчета, крайне сложно провести модельные вычисления и установить структуру поверхности из-за отсутствия элементарных сведений о реальном состоянии поверхности. Возможно, именно этим объясняется некоторый спад интереса к РФД в последнее десятилетие. Активность в 80-90 гг. была связана с желанием понять РФД как явление и описать его математически. Эта задача была выполнена. Далее следовало ожидать широкое использование РФД в различных приложениях *Surface Science*. Однако круг модельных задач и простых систем ограничен. В более сложных случаях на поверхности протекает множество конкурирующих процессов и образуются структуры, которые на первый взгляд неочевидны. В такой ситуации крайне сложно подобрать правильный модельный кластер и оптимизировать его параметры с использованием R -фактора сходимости

теоретической и экспериментальной РФД-картин.

Решить эту проблему помогли недавние успехи в области фотоэлектронной голографии (ФГ), позволяющей реконструировать 3D-пространство вокруг атома-эмиттера и определять позиции атомов, окружающих эмиттер. В качестве экспериментальной основы здесь выступает все те же дифракционные 2π -картины, однако здесь они представлены как голограммы. Важно, что 3D-реконструкции атомного окружения получаются без заранее известных данных о поверхности. Точность определения позиций атомов в методе фотоэлектронной голографии пока не высока, в лучшем случае, $\sim 0.2 \text{ \AA}$ и для точного определения структуры необходимо далее проводить традиционные РФД-расчеты с использованием R -фактора. В качестве варианта компьютерной программы для реконструкции структуры рассеивающего кластера из РФД-голограмм можно рекомендовать алгоритм SPEA-MEM (*scattering pattern extraction algorithm with maximum entropy method*).

Как итог, можно констатировать, что в распоряжении исследователей в области *Surface Science* имеется мощный аналитический метод РФД, позволяющий выполнять комплексный анализ структуры поверхности, включая адсорбционные и эпитаксиальные слои на поверхности, и слои на глубине нескольких нанометров под поверхностью. Важен факт, что на сегодняшний день метод РФД хорошо оформлен как экспериментально, так и теоретически. Структурный анализ, на наш взгляд, следует начинать с процедуры голографического восстановления 3D-структуры рассеивающих кластеров вокруг атомов-эмиттеров элементов, составляющих основу поверхности. Этот метод получил название фотоэлектронной голографии. На следующем этапе параметры структуры уточняются с помощью модельных расчетов РФД и поиска минимума R -фактора сходимости теоретической и экспериментальной РФД-картин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 12-03-31030_мол-а, 11-03-00063-а. Авторы выражают благодарность Е.В.Шалаевой и Л.В.Яшиной за обсуждение результатов по фотоэлектронной дифракции голографии.

Литература.

1. K.Siegbahn, U.Gelius, H.Siegbahn, E.Olson. *Physics Letters A*, **32**, 221 (1970).
2. C.S. Fadley, S.Å.L. Bergström. *Physics Letters A*, **35**, 375 (1971).
3. K. Siegbahn, U. Gelius, H. Seigbahn, E. Olsen. *Phys. Lett. A*, **32**, 221 (1970).
4. K. Siegbahn, U. Gelius, H. Seigbahn, E. Olsen. *Phys. Scripta*, **1**, 272 (1970).
5. C.S. Fadley, S.A.L. Bergsträm. *Phys. Lett. A*, **35**, 375 (1971).
6. R.T. Poole, R.C.G. Leckey, J.G. Jenkin, J. Liesegang. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1**, 371 (1973).
7. J.M. Adams, S. Evans, J.M. Thomas. *J. Chem. Soc. – Chem. Commun.* **5**, 210 (1978).
8. S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*. N.-Y.: Springer-Verlage, 1995. – 511 p.
9. D.P. Woodruff. Structure determination of molecular adsorbates using photoelectron diffraction // *Applications of Synchrotron Radiation*. Ed. W. Eberhardt. – Berlin: Springer-Verlag, 1995. – 290 p.
10. C.S. Fadley, M.A. Van Hove, Z. Hussain, A.P. Ruebush. *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.* **75**, 273 (1995).
11. M.A. Van Hove, C.S. Fadley. *J. Physique IV*, **7**, 65 (1997).
12. C.S. Fadley, S. Thevuthasan, A.P. Kaduwela et al. *J. Electron Spectroscop. Relat. Phenom.* **68**, 19 (1994).
13. S.A. Chambers. *Surf. Sci. Rep.* **16**, 261 (1992).
14. C.S. Fadley. *Prog. Surf. Sci.* **16**, 275 (1984).
15. C.S. Fadley. *Surf. Sci. Rep.* **19**, 231 (1993).
16. P. Aebi, R. Fasel, D. Naumovic et al. *Surf. Sci.* **402–404**, 614 (1998).
17. C.S. Fadley. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **178–179**, 2 (2010).
18. J. Osterwalder, A. Tamai, W. Auwärter, M.P. Allan, T.Greber. *Chimia*, **60**, 795 (2006).
19. C. Westphal. *Surface Science Reports*. **50**, 1 (2003)

20. E.V. Shalaeva, M.V. Kuznetsov. *Journal of Structural Chemistry*. **44**, 465 (2003).
21. D.P.Woodruff. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. **178–179**, 186 (2010).
22. D.P. Woodruff. *Surface Science Reports*, **62**, 1 (2007).
23. A. Szöke. In *Short Wavelength Coherent Radiation: Generation and Applications*, AIP Conf. Proc. No. 147 New York, 1986. P. 361.
24. T.Matsushita, F.Matsui, H.Daimon, K.Hayashi. *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.* **178–179**, 195 (2010).
25. D.P.Woodruff, D.orman, B.W.H.N.V. Smith, H.H. Farrell, M.M. Traum. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1130 (1978).
26. M.C.Asensio. *Surf. Rev. Lett.* **4**, 295 (1997).
27. G.P.Cousland, A.E.Smith, J.D.Riley, A.P.J.Stampfl. *J. Appl. Phys.* **106**, 093510 (2009).
28. A.Fischer, R.Fasel, J.Osterwalder et al. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1493 (1993).
29. M.Galeotti, B.Cortigiani, M.Torrini et al. *Surf. Sci.* **349**, 164 (1996).
30. B.V.Andryushechkin, K.N.Eltsov, V.M. Shevlyuga et al. *Surf. Sci.* **421**, 27 (1999).
31. M.V.Kuznetsov, D.P.Frickel, E.V.Shalaeva, N.I.Medvedeva. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **96**, 29 (1998).
32. D.P.Frickel, M.V.Kuznetsov, E.V.Shalaeva. *Surface Review and Letters*. **4**, 1309 (1997).
33. R.C.White, C.S.Fadley, R.Trehan. *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **41**, 95 (1986).
34. R.C.G.Leckey, J.D.Riley, A.Stampfl. *J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom.* **52**, 855 (1990).
35. H. Daimon, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 545 (1988).
36. Matsushita M.A., Weinberg W.H., Chan C.-M. *Low-Energy Electron Diffraction*. – Berlin: Springer-Verlag, 1986. – 603 p.
37. M.L.Xu, J.J.Barton, M.A.Van Hove. *Phys. Rev.* **B39**, 8275 (1989).
38. A.P. Kaduwela, Application of a novel multipole approach to photoelectron diffraction and Auger electron diffraction, Ph.D. Thesis, University of Hawaii, Hawaii, January 1991.
39. T.Greber, J.Osterwalder, D.Naumović et al. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1947 (1992).
40. D.P.Frickel, M.V.Kuznetsov, E.V.Shalaeva. *Phys. Low-Dim. Struct.* **10/11**, 287 (1995).
41. R.S.Saiki, G.S.Herman, M.Yamada, J.Osterwalder, C.S.Fadley. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 283 (1989).
42. L.-G.Petersson, S.Kono, N.F.T.Hall et al. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1545 (1979).
43. A.Sandell, A.Nilsson, N.Martensson. *Surf. Sci. Lett.* **241**, 1 (1991).
44. S.A.Chambers, S.Thevuthasan, Y.J.Kim, G.S.Herman, Z.Wang, E.D.Tober, R.Ynzunza, J.Morraiz, C.H.F.Peden, K.Ferris, C.S.Fadley. *Chem. Phys.Lett.* **267**, 51 (1997).
45. H.Daimon, R.Ynzunza, J.Palomares et al. *Surf. Sci.* **408**, 260 (1998).
46. D.Naumović, A.Stuck, T.Greber et al. *Phys. Rev.* **B47**, 7462 (1993).
47. Y.Jugnett, G.Grenet, N.S.Prakash, T.M.Due, H.C.Poon. *Phys. Rev.* **B38**, 5281 (1988).
48. A.P.Kaduwela, D.J.Friedman, C.S.Fadley. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **57**, 223 (1991).
49. D.J.Friedman, C.S.Fadley. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **51**, 689 (1990).
50. Y.U.Idserda, D.E.Ramaker. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1943 (1992).
51. A.Winkelmann, C.S.Fadley, F.J.Garcia de Abajo. *New J. Phys.* **10**, 113002 (2008).
52. S.Takahashi, S.Kono, H.Sakurai, T.Sagawa. *J. Phys. Soc. Japan.* **51**, 3296 (1982).
53. D.Sebilliau, M.C.Desjonqueres, D.Chauveau et al. *Surf. Sci.* **185.**, 527 (1987).
54. O.G.Frank, N.Batina, T.Golden et al. *Science.* **247**, 182 (1990).
55. D.G.Frank, N.Batina, J.W.McCargar, A.T.Hubbard. *Langmuir.* **5**, 1141 (1989).
56. L.E.Klebanoff, D.G.Van Campen. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 196 (1992).
57. J.J.Barton, D.A.Shirley. *Phys. Rev.* **B 32**, 1906 (1985).
58. S.Y.Tong, W.M.Kang, D.H.Rosenblatt et al. *Phys. Rev.* **B 27**, 4632 (1983).
59. J.J.Barton, S.W.Robey, D.A.Shirley. *Phys. Rev.* **B 34**, 778 (1986).
60. J.J.Rehr, R.G. Albers. *Phys. Rev.* **B 41**, 8139 (1990).
61. C.S.Herman, D.J.Friedman, T.T.Tran et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 1870 (1991).
62. O.Knauff, U.Grosche, D.A.Wesner, H.P.Bonzel. *Surf. Sci.* **277**, 132 (1992).
63. R.Kosugi, S.Sumitani, T.Abukawa et al. *Surf. Sci.* **412/413**, 125 (1998).
64. J.Wider, T.Greber, E.Wetli et al. *Surf. Sci.* **417**, 301 (1998).
65. M.G.Proietti, S.Turchini, J.Garcia et al. *J. Vac. Sci. Techn. A* **16**, 2318 (1998).
66. R.S.Saiki, A.P.Kaduwela, Y.J.Kim et al. *Surf. Sci.* **282**, 33 (1993).
67. M.Treier, P.Ruffieux, R.Fasel, F.Nolting, S.Yang, L.Dunsch, T.Greber. *Phys. Rev.* **B 80**, 081403 (2009).
68. G.S.Herman, S.Thevuthasan, Y.J.Kim et al. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 650 (1992).

69. M.L.Xu, M.A.Van Hove. *Surf. Sci.* **207**, 215 (1989).
70. J.Osterwalder, E.A.Stewart, D.Cyr et al. *Phys. Rev. B.* **35**, 9859 (1987).
71. J.Osterwalder, A.Stuck, D.J. Friedman et al. *Phys. Scripta.* **41**, 990 (1990).
72. S.D.Ruebush, R.E.Couch, S.Thevuthasan et al. *Surf. Sci.* **387**, 1041 (1997).
73. S.D.Ruebush, R.E.Couch, S.Thevuthasan, C.S. Fadley. *Surf. Sci.* **421**, 205 (1999).
74. K.M.Schindler, V.Fritzsche, M.C. Asensio et al. *Phys. Rev. B* **46**, 4836 (1992).
75. A.Atrei. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **185** 470 (2012).
76. A.Chasse, Ch.Langheinrich, F.Mueller, S.Huefner. *Surface Science.* **602**, 597 (2008).
77. A.Chasse, Ch.Langheinrich, M.Nagel, T.Chasse. *Surface Science.* **605**, 272 (2011).
78. C.Raisch, C.Langheinrich, R.Werner, R.Kleiner, D.Koelle, M.Glaser, T.Chasse, A.Chasse. *J.Appl.Phys.* **113**, 063511(2013).
79. F.Sedona, M.Eusebio, G.A Rizzi, G.Granozzi, D.Ostermann, K.Schierbaum. *Phys. Chemistry Chem. Physics*, **7**, 697 (2005).
80. S.Terreni, A.Cossaro, G.Gonella, L.Mattera, L.Duo, F.Ciccacci, D.Cvetko, L.Floreato, A.Morgante, A.Verdini, M.Canepa. *Phys. Rev. B* **70**, 115420 (2004).
81. L.Despont, C.Lichtensteiger, F.Clerc, M.G.Garnier, F.J.G de Abajo, M.A.Van Hove, J.M.Triscione, P.Aebi. *Eur. Phys. Journal B*, **49**, 141 (2006).
82. L.H.de Lima, A.de Siervo, R.Landers, G. A.Viana, A.M.B.Goncalves, R.G.Lacerda, P.Haeberle. *Phys. Rev. B* **87**, 081403 (2013).
83. F.J.Garcia de Abajo, M.A. Van Hove, C.S.Fadley. *Phys. Rev. B* **63**, 075404 (2001).
84. Y.Chen, F.J.Garci'a de Abajo, A.Chasse, R.X.Ynzunza, A.P.Kaduwela, M.A. Van Hove, C.S.Fadley. *Phys. Rev. B* **58**, 13121 (1998).
85. H.Lipson, H.Steeple. *Interpretation of X-ray Powder diffraction patterns.* N.-Y.: St. Martin's Press, 1970. – 384 p.
86. M.A.Van Hove, S.Y.Tong, M.H.Elconin. *Surf. Sci.* **64**, 85 (1977).
87. D.P.Woodruff, A.R.Gozalez-Elipse. *Chem. Phys. Lett.* **199**, 625 (1992).
88. J.B.Pendry, *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
89. R.Fasel, A.Aebi, J.Oaterwalder, L.Schlapbach, R.G.Agostino, G.Chiarelo, *Phys. Rev. B* **50**, 14516 (1994).
90. M.V.Kuznetsov, I.I.Ogorodnikov, A.S.Vorokh, A.S.Rasinkin, A.N.Titov. *Surf. Sci.* **606**, 1760 (2012).
91. A.S.Razinkin, A.N.Enyashin, T.V.Kuznetsova, A.N.Titov, M.V.Kuznetsov, A.L.Ivanovskii. *Journal of Structural Chemistry.* **51**, 737 (2010).
92. M.Wolfke. *Phys. Zeit.* **21**, 495 (1920).
93. D. Gabor, *Nature* **161**, 777 (1948).
94. T.Matsushita, F.Matsui, H.Daimon, K.Hayashi. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 153 (2011).
95. T.Marchenko, Y.Huismans, K.J.Schafer, M.J.J.Vracking. *Phys. Rev. A* **84**, 053427 (2011).
96. L.S.Bartell, C.L.Ritz. *Science*, **185**, 1163 (1974).
97. J.J.Barton. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1356 (1988).
98. S.Thevuthasen, G.S.Herman, A.P.Kaduwela, R.S.Saiki, Y.J.Kim, C.S.Fadley. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 469 (1991).
99. S.Hardcastle, Z.-L.Han, G.R.Harp, J.Zhang, B.L.Chen, D.K.Saldin, B.P.Tonner. *Surf. Sci.* **245**, L190 (1991).
100. S.Y.Tong, C.M.Wei, T.C.Zhao, H.Huang, H.Li. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 60 (1991).
101. B.P.Tonner, Z.-L.Han, G.R.Harp, D.K.Saldin. *Phys. Rev. B* **43**, 14423 (1991).
102. D.K.Saldin, G.R.Harp, B.P.Tonner. *Phys. Rev. B* **45**, 9629 (1992).
103. J.J.Barton. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3106 (1991).
104. J.Wider, F.Baumberger, M.Sambi, R.Gotter, A.Verdini, F.Bruno, D.Cvetko, A.Morgante,T.Greber, J.Osterwalder. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2337 (2001).
105. T.Greber. *J.Phys.:Condens.Matter* **13**, 10561 (2001).
106. T.Greber, J.Osterwalder. *Chem. Phys. Lett.* **256**, 653 (1996).
107. C.S.Fadley, M.A.VanHove, A.Kaduwela, S.Omori, L.Zhao, S.Marchesini. *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 10517 (2001).
108. S.Omori, Y.Nihei, E.Rotenberg, J.D.Denlinger, S.Marchesini, S.D.Kevan, B.P.Tonner, M.A.Van Hove, C.S.Fadley. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 055504 (2002).
109. A.Suzuki, A.Hashimoto, M.Nojima, M.Owaria, Y.Nihei. *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1627 (2008).
110. A.Hashimoto, A.Suzuki, Y.Kisaka, S.Miyasaka, M.Nojima, M.Owari, Y.Nihei. *Surf. Interface Anal.*, **40**, 1638 (2008).

111. H.Daimon. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2034 (2001).
112. R.X.Ynzunza *et al.* *J. Electron Spectrosc.* **106**, 7 (2000).
113. A.Oelsner, G.Fecher *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenon.* **101–3**, 455 (1999).
114. T.Matsushita, F.Z.Guo, F.Matsui, Y.Kato, H.Daimon. *Phys. Rev. B* **75**, 085419 (2007).
115. T.Matsushita, F.Z.Guo, M.Suzuki, F.Matsui, H.Daimon, K.Hayashi. *Phys. Rev. B* **78**, 144111 (2008).
116. T.Matsushita, F.Matsui, H.Daimon, K.Hayashi. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 153 (2011).
117. I.I.Ogorodnikov, A.S.Vorokh, A.N.Titov, M.V.Kuznetsov. *JETP Letters.* **95**, 372 (2012).

The state-of-the-art in X-ray photoelectron diffraction (XPD) and photoelectron holography (PH) methods is presented in the review. These are modern dynamically progressing methods for examining the surface atomic structure of solids, including nanostructures formed on the surface during adsorption of gases, epitaxial film growth etc. The analysis depth of XPD and PH is unities of nanometers, which makes it possible to characterize the positions of atoms located both on and under the surface. A remarkable feature of XPD and PH methods is their sensitivity to the type of examined atoms, and in case of high energy resolution – to isolated chemical forms of elements. In this work, a brief overview of the theoretical and experimental aspects of photoelectron diffraction and holography is given. Accumulated experimental data are discussed and the bibliography of application of XPD and PH for studying the surface structures and interfaces is presented.

Используемые сокращения:

РФЭС УР - рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением;

РФД - рентгеновская фотоэлектронная дифракция со сканированием по углу;

ФГ - фотоэлектронная голография;

ARPES – фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением;

ДМЭ - дифракция медленных электронов;

ДОБЭ - дифракция отраженных быстрых электронов;

ВИМС - вторичной масс-спектрометрии

EXAFS - анализ развитой тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей;

СТМ - сканирующая туннельная микроскопия.