

## Фокусировка электронов при отражении от слоистого кристалла

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, Н.С. Фараджев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 23 июля 1999 г.)

Исследован механизм формирования дифракционных картин электронов средней энергии при неупругом отражении от слоистого кристалла  $VSe_2(0001)$ . Обнаружено, что из-за большого вклада процессов рассеяния электронов на коротких атомных цепочках триад слоев  $Se-V-Se$  происходит ослабление эффекта фокусировки и усиление влияния дифракционного рассеяния в более глубоких слоях, которое приводит к появлению Кикучи-полос. Показано, что при энергии 2 keV дифракционная картина достаточно хорошо описывается кластерной моделью однократного рассеяния. Изучено атомное строение тонкого приповерхностного слоя  $VSe_2$  путем компьютерного моделирования результатов измерений.

Работа выполнена в рамках направления "Поверхностные атомные структуры" (проект № 5.10.99) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-02-1867).

Работы последних лет [1–5] убедительно показали, что дифракция неупруго отраженных электронов средней энергии обладает большими потенциальными возможностями для структурного анализа приповерхностной области твердого тела. Характерной особенностью этого нового метода, отличающей его от традиционных методов дифракции медленных и быстрых электронов, является специфический механизм формирования дифракционных картин. В его основе лежит эффект фокусировки электронов [6], который позволяет визуализировать структуру исследуемых объектов в реальном пространстве [2,4]. К настоящему времени закономерности фокусировки электронов средней энергии достаточно подробно изучены для многих кристаллов, в особенности относящихся к кубической сингонии [7–9]. Особым классом кристаллических веществ являются анизотропные слоистые соединения и, в частности, дихалькогениды переходных металлов. Их кристаллическая структура обладает определенной спецификой [10], которая должна проявляться и в особенностях реализации механизма фокусировки. Однако непосредственных данных по этому вопросу в литературе нет. Более того, и атомное строение приповерхностей области указанных соединений практически не исследовалось поверхностно-чувствительными методами.

Цель настоящей работы — во-первых, выяснить, как влияет слоистость строения дихалькогенида переходного металла на характер картин дифракции электронов средней энергии. Во-вторых, изучить с помощью данного метода атомное строение тонкой приповерхностной области самого кристалла. Объектом исследования был выбран  $VSe_2(0001)$  — типичный представитель семейства дихалькогенидов переходных металлов, электронное строение поверхности которого детально исследовано в недавних работах [11,12].

### 1. Техника эксперимента

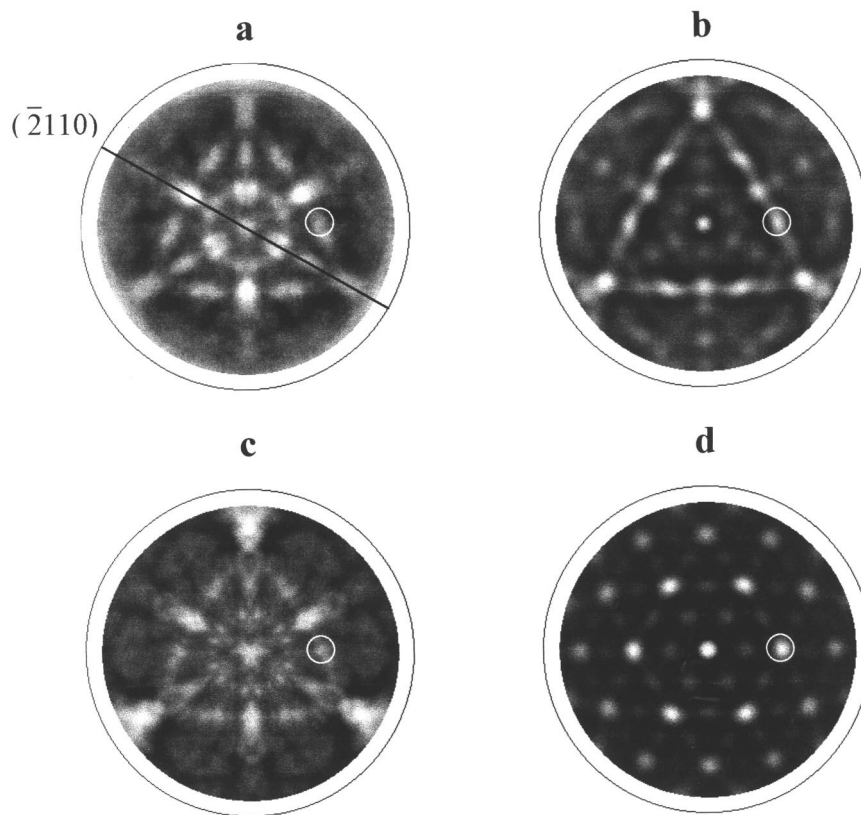
Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума с помощью специально разработанного прибора, конструкция которого подробно описана в [13]. Его

основным узлом является малогабаритный электронограф, снабженный источником электронов с энергией 0.5–3 keV, которые падают на поверхность образца под углом, близким к  $10^\circ$ . Картины дифракции неупруго отраженных электронов детектировались с помощью энергоанализатора тормозящего поля с двумя сферическими сетками. Далее поток электронов усиливался микроканальной пластиной и вызывал свечение люминофора, которое через оптическое окно вакуумной камеры регистрировалось видеокамерой, совмещенной с компьютером. Это позволяло записывать картины на жесткий диск и далее обрабатывать их с помощью стандартных программных приложений. Электронограф обеспечивал сбор электронов в достаточно широком телесном угле (в конусе с полураствором  $57^\circ$ ). При этом имелась возможность наблюдать важную область вблизи нормали к поверхности образца, недоступную для коммерческих приборов, используемых в дифракции медленных электронов.

Исследуемые образцы  $VSe_2(0001)$  были идентичны использовавшимся в работах [11,12]. Они имели размеры около  $2 \times 2 \times 0.1$  mm и для получения атомно-чистой поверхности скалывались в вакууме непосредственно перед измерениями. Отсутствие поверхностных загрязнений контролировалось методом электронной спектроскопии. Дифракционные картины снимались при энергии  $E_p$  первичных электронов, равной 2 keV. Потенциал задерживающей сетки при этом обычно составлял 1.8 kV, что обеспечивало получение наибольшей контрастности изображения. Таким образом, регистрировались неупруго отраженные электроны, испытавшие потери энергии  $\leq 10\% E_p$ .

### 2. Специфика дифракционных картин $VSe_2(0001)$

2.1. Результаты измерений. Типичная дифракционная картина, полученная для монокристалла  $VSe_2(0001)$  с чистой поверхностью при энергии 2 keV,



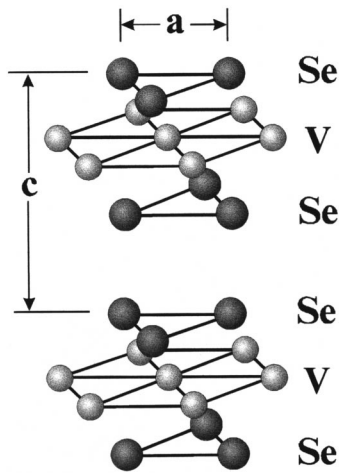
**Рис. 1.** Дифракционная картина при энергии электронов 2 keV. *a* — наблюдаемая при неупругом отражении электронов от монокристалла  $VSe_2(0001)$ ; *b* — результаты компьютерного моделирования, полученные в рамках феноменологической модели, учитывающей лишь эффект фокусировки электронов; *c* — результаты расчетов, проведенных в кластерной модели однократного рассеяния; *d* — расчетная дифракционная картина для примитивной гексагональной решетки с постоянными  $a$  и  $c$ , равными соответствующим значениям для решетки  $VSe_2$ .

показана на рис. 1. Она представлена в виде двумерной карты распределения интенсивности отражения электронов по полярному и азимутальному углам вылета, изображенной в стереографической проекции. При этом использована линейная шкала серых оттенков, в которой максимумы распределения показаны белым цветом, а минимумы — черным. Центр картины соответствует нормали к поверхности образца, данные приведены в диапазоне значений полярных углов  $\leq 55^\circ$ . Приведенное распределение обнаруживает четкую дифракционную структуру, обладающую трехкратной симметрией, свойственной данной грани кристалла. Центральный максимум картины обусловлен фокусировкой электронов вдоль цепочек атомов, ориентированных в направлении  $[0001]$ . Ряд других сильных максимумов лежит в плоскостях  $\{11\bar{2}0\}$ , перпендикулярных к поверхности кристалла. В целом же картина достаточно сложна, и для ее интерпретации данные эксперимента надо сопоставить с результатами модельных расчетов.

2.2. Механизм формирования дифракционных картин. Картины дифракции неупруго отраженных электронов средней энергии довольно хорошо описываются следующей моделью [5]. Первичные электроны, проникая в кристалл и двигаясь в непосред-

ственной близости от его ионного остова, интенсивно взаимодействуют с фононами, меняя направление своего движения на большой угол. Характер этого рассеяния близок к изотропному, что позволяет рассматривать узлы решетки как некогерентные источники расходящихся электронных волн (внутренние эмиттеры). Волна, испускаемая таким источником, может распространяться как непосредственно в направлении детектора, так и испытывать интенсивное малоугловое упругое рассеяние на соседних атомах. Конструктивная интерференция прямой и рассеянных волн приводит к возникновению сильных максимумов нулевого порядка, ориентированных вдоль направлений, соединяющих источник с ближайшими рассеивателями. В итоге, вылетая из кристалла, отраженные электроны фокусируются вдоль межатомных направлений, и именно эти максимумы обычно и являются доминирующими особенностями наблюдаемых картин.

Процесс фокусировки отраженных электронов традиционно описывают кластерной теорией однократного рассеяния [1]. В рамках этой модели общая интенсивность дифракционной картины определяется суммой вкладов от отдельных некогерентных источников электронов, локализованных на разных глубинах [4]. Как



**Рис. 2.** Схематическое изображение кристаллической структуры диселенида ванадия

правило, достаточно хорошо работает и более простая феноменологическая модель [14], в которой наблюдаемая картина рассматривается как суперпозиция отдельных максимумов фокусировки, а вклады интерференционных пиков более высоких порядков не учитываются.

Наконец, следует отметить, что потери энергии, претерпеваемые неупруго отраженными электронами как при проникновении в твердое тело, так и в процессе выхода из него, не играют принципиальной роли в формировании дифракционных картин в силу их малости по сравнению с энергией падающих электронов. Справедливость этого утверждения подтверждается, в частности, близостью структуры пространственных распределений квазиупруго рассеянных электронов и электронов, отраженных с потерями энергии на возбуждение плазмонов [15]. Для больших значений потерь энергии электронов наблюдается лишь уменьшение контрастности дифракционных картин.

**2.3. Кристаллическое строение  $VSe_2$ .** Строение кристаллической решетки  $VSe_2$  показано на рис. 2. Диселенид ванадия кристаллизуется в структуре типа  $1T-CdI_2$ , в которой атомы вещества объединены в триады гексагональных плоскостей (сэндвичи), состоящие из двух слоев Se, между которыми заключен слой V. Ванадий и селен связаны сильными ионно-ковалентными связями, которые существенно превосходят более слабые, близкие к ван-дер-ваальсовым, силы взаимодействия между слоями атомов селена. В результате толщина сэндвича оказывается примерно равной величине ван-дер-ваальсова зазора, что и определяет слоистый характер данного соединения. Значения постоянных  $a$  и  $c$  кристаллической решетки  $VSe_2$  равны соответственно 3.35 и 6.12 Å. Что же касается толщины сэндвичей  $d$ , то этот параметр определен с меньшей точностью и приводимые в литературе значения лежат в диапазоне от 3.07 до 3.14 Å [16,17].

**2.4. Результаты численного моделирования.** На первом этапе моделирования дифракционной

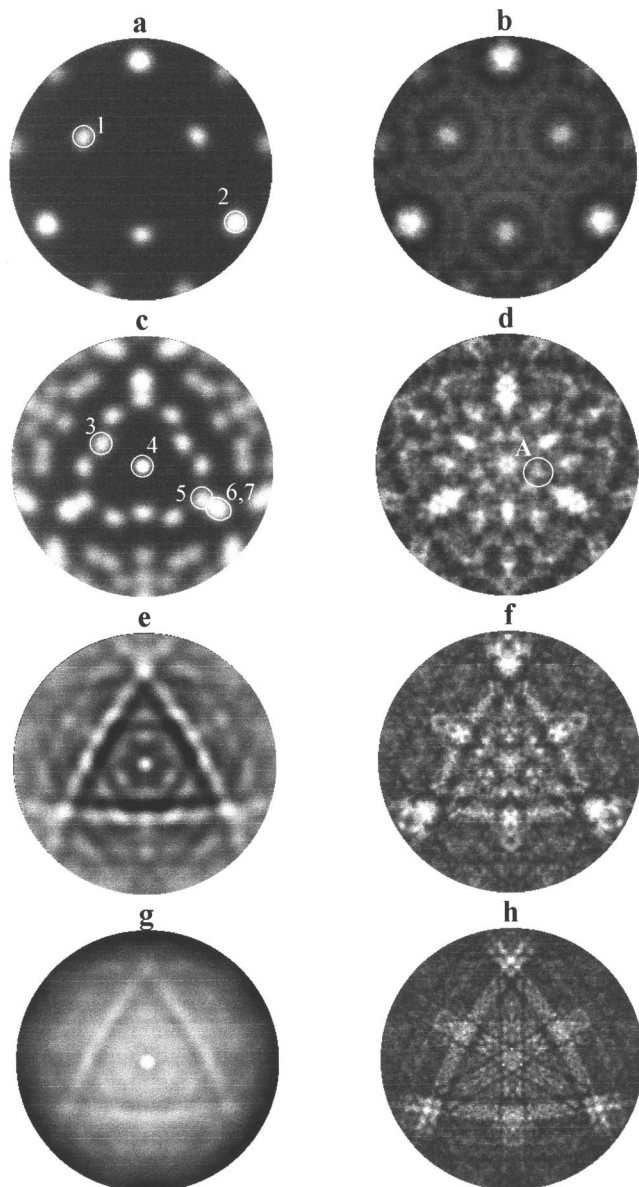
картины использовались кластеры, расположение атомов в которых в точности соответствовало объемной кристаллической структуре  $VSe_2$ , а толщина сэндвича принималась равной 3.1 Å. Поскольку длина свободного пробега электронов до неупругого рассеяния в этом слоистом материале превышает 20 Å, для получения достаточной сходимости результатов оказалось необходимым использовать довольно большие кластеры. Приводимые далее результаты относятся к случаю, когда рассматривалось 6195 атомов, локализованных в 15 слоях, параллельных поверхности образца (5 сэндвичей). При этом полная картина складывалась из 15 картин от отдельных слоев. Каждая из них ввиду идентичности локального окружения атомов в кристалле рассчитывалась для одиночных эмиттеров, расположенных в центре соответствующего слоя кластера. Более подробно процедура расчетов описана в статьях [14,15].

Результаты, полученные в рамках феноменологической модели, показаны на рис. 1, *b*. Причем для удобства сопоставления их с экспериментом использована та же форма представления данных, что и на рис. 1, *a*. Как видно из рисунка, компьютерное моделирование дает в целом правильное описание геометрии наблюдаемой дифракционной картины и подавляющее большинство максимумов фокусировки прослеживается на эксперименте. Однако относительные интенсивности пиков на рис. 1, *a* и *b* совпадают не столь хорошо, как для других исследованных ранее кристаллов [5]. Кроме того, в наблюдаемой картине имеются достаточно сильные максимумы (например, раздвоенные пятна вблизи трех плоскостей  $\{11\bar{2}0\}$ , лежащие в центральной части картины), которые не воспроизводятся данной моделью. Причиной отмеченных расхождений может являться либо несоответствие структуры кластера атомному строению приповерхностного слоя образца, либо то, что сама модель, учитывающая лишь фокусировку электронов, в случае  $VSe_2$  работает хуже, чем для кристаллов кубической сингонии.

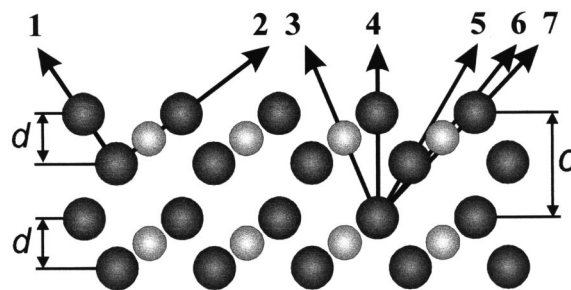
Для выяснения этого вопроса измеренная дифракционная картина была сопоставлена с расчетами, проведенными в рамках кластерной теории однократного рассеяния. Результаты, полученные при использовании того же кластера, представлены на рис. 1, *c*. Видно, что они в отличие от рассмотренных выше дают уже вполне удовлетворительное описание эксперимента. Расчеты не только хорошо воспроизводят основные максимумы, наблюдаемые на рис. 1, *a*, но и демонстрируют более тонкие особенности, такие, например, как дефицитные линии по краям Кикучи-полос, возникающих вдоль плотноупакованных плоскостей  $\{11\bar{2}0\}$  кристалла. При этом следует учесть, что поскольку самые интенсивные максимумы картины лежат на ее периферии (т. е. попадают на края микроканальной пластины, где уменьшается эффективность регистрации электронов), визуальное сопоставление данных рис. 1, *a* и *c* занижает их реальное сходство. Отсюда можно сделать вывод, что использовавшийся при расчетах кластер удовлетворительно отображает атомное строение приповерхностного слоя образца, которое

в основном соответствует объемной кристаллической структуре  $VSe_2$ . Причиной же указанных расхождений данных рис. 1, *a* и *b* является недостаточная адекватность описания дифракционной картины феноменологической моделью, что свидетельствует об ослаблении эффекта фокусировки электронов в слоистом кристалле.

2.5. Вклад в дифракционную картину от источников электронов, локализованных в разных слоях. Для того чтобы понять, почему ослабляется роль фокусировки электронов в формировании дифракционной картины  $VSe_2$ , были проанализированы вклады в картины, показанные на рис. 1, *b*



**Рис. 3.** Расчетные дифракционные картины от эмиттеров, локализованных в 3-м (*a, b*), 4-м (*c, d*), 9-м (*e, f*) и 15-м (*g, h*) слоях кристалла. Слева представлены данные (картины *a, c, e, g*), полученные с помощью феноменологической модели, справа (*b, d, f, h*) — в кластерной модели однократного рассеяния.



**Рис. 4.** Схема, иллюстрирующая атомное строение азимутальной плоскости ( $\bar{2}110$ ) кристалла. Стрелками обозначены направления различных атомных цепочек, вдоль которых возникают максимумы фокусировки электронов.

и *c*, от источников электронов, находящихся в разных слоях кристалла. Результаты для наиболее характерных эмиттеров представлены на рис. 3.

Прежде всего, обращает на себя внимание сильное изменение картин с глубиной залегания эмиттера. Если для источников электронов из 3-го слоя (рис. 3, *a* и *b*) обнаруживается лишь несколько максимумов фокусировки (что в равной мере относится и к эмиттерам из 2-го слоя), то уже для эмиттеров из 4-го слоя (рис. 3, *c, d*) наблюдается резкое увеличение числа пиков и значительное усложнение картин. Причину столь разительных изменений при переходе от 3-го к последующему эмиттеру поясняет рис. 4, на котором схематически показано атомное строение плоскости  $(2110)$ , перпендикулярной поверхности  $VSe_2(0001)$ . Стрелками на нем обозначены межатомные направления, вдоль которых образуются максимумы фокусировки электронов. Видно, что для эмиттеров, локализованных в третьем слое, имеется лишь два пика (1,2), которые в основном и формируют картины, показанные на рис. 3, *a, b*. В случае же эмиттеров из 4-го слоя возникает сразу несколько новых цепочек атомов (например, 3–7), каждая из которых приводит к появлению соответствующего максимума на рис. 3, *c* и *d*.

Характерной особенностью рассматриваемых картин является то, что большинство максимумов фокусировки на рис. 3, *a–d* не совпадает с низкоиндексированными кристаллографическими направлениями, как это имеет место для обычных кристаллов. Так, например, пики, образующие "треугольник" вокруг центра картины рис. 3, *c*, не укладываются на проекции низкоиндексированных кристаллических плоскостей. Это связано с тем, что в слоистом кристалле наряду с атомными рядами, ориентированными вдоль кристаллографических направлений  $\langle hkl \rangle$  и проходящими через весь кристалл, имеются многочисленные короткие атомные цепочки, состоящие всего из двух-трех атомов, принадлежащих одному и тому же либо соседним сэндвичам (цепочки 1–3, 5, 6 на рис. 4). Поэтому вместо обычного концентрирования электронов вдоль сравнительно небольшого числа плотноупакованных направлений, вдоль которых

на пути вылетающего электрона встречается несколько атомов, усиливающих фокусировку, в слоистом кристалле происходит ослабление эффекта за счет "распыления" процесса по множеству коротких цепочек, на которых не успевает реализоваться достаточно высокая степень фокусировки электронов.

В этих условиях заметную роль в формировании дифракционной картины начинают также играть менее сильные интерференционные максимумы 1-го и более высоких порядков (светлые кольца вокруг максимумов фокусировки на рис. 3, *b*), которые, как уже отмечалось, не учитываются феноменологической моделью. Наглядным подтверждением правильности этого вывода может служить сопоставление данных рис. 3, *c* и *d*. Видно, что результаты расчетов, проведенных в разных приближениях, отличаются весьма сильно. Причем картина, полученная в рамках кластерной модели однократного рассеяния, обнаруживает дифракционные особенности, отсутствующие на рис. 3, *c* (например, отмеченные буквой *A*), но сопоставимые по интенсивности с максимумами фокусировки. Именно поэтому данная модель и дает адекватное описание дифракционной картины слоистого кристалла.

Возвращаясь к динамике изменения расчетных картин с ростом глубины залегания эмиттеров, следует отметить, что еще одной их особенностью является постепенное формирование полос Кикучи вдоль плоскостей типа  $\{11\bar{2}0\}$ , которые становятся заметными для эмиттеров, лежащих в восьмом–девятом и более глубоких слоях. При этом на первом этапе образуются почти сплошные полосы повышенной интенсивности, еще не имеющие резких границ (рис. 3, *e, f*), в дальнейшем они окаймляются темными Кикучи-линиями (рис. 3, *g, h*). Указанная закономерность формирования Кикучи-полос согласуется с недавними результатами, полученными нами для кремния [18], и, по-видимому, носит достаточно общий характер. Таким образом, можно заключить, что наиболее сильно слоистость строения диселенида ванадия проявляется в ослаблении процессов фокусировки электронов, протекающих в нескольких ближайших к поверхности монослоях.

### 3. Атомное строение приповерхностной области кристалла

Несмотря на отмеченный выше сложный характер дифракционной картины  $VSe_2$ , в ней все-таки можно попытаться выделить максимумы фокусировки, ориентация которых дает непосредственную информацию о структуре приповерхностной области исследуемого образца. Речь идет о тех пиках, которые связаны с плотноупакованными рядами атомов кристалла. Угловое положение этих особенностей определяется лишь соотношением постоянных решетки  $a$  и  $c$  и не зависит от толщины сэндвичей  $d$ . Обнаружить такие пики в дифракционной картине можно, исключив из рассмотрения максимумы

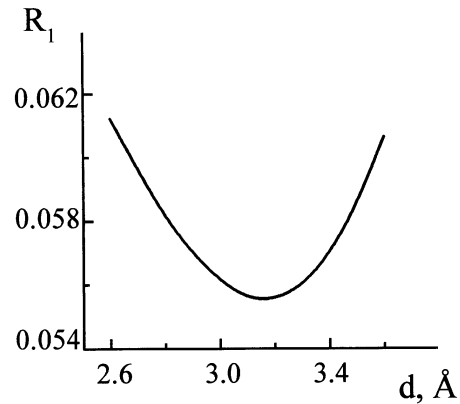


Рис. 5. Зависимость  $R_1$ -фактора от толщины  $d$  сэндвичей (триад слоев Se–V–Se).

фокусировки, связанные с короткими атомными цепочками, а также интерференционные максимумы более высоких порядков. Для этого с помощью феноменологической модели был проведен расчет дифракционной картины от решетки, в которой трехслойные сэндвичи заменены монослоями атомов селена. Остальные параметры кластера были оставлены прежними. Результаты, полученные для такой примитивной гексагональной решетки, представлены на рис. 1, *d*. Сопоставление данных рис. 1, *d* и *a* показывает, что в окрестности второго по плотности упаковки направления (обозначенного кружком на рис. 1) имеется достаточно четкий и изолированно расположенный максимум фокусировки. Он наблюдается при полярном угле, равном  $28.5^\circ$ . Считая, что постоянная  $a$  в приповерхностной области такая же, как и в объеме (что справедливо при отсутствии реконструкции поверхности), можно легко определить величину постоянной  $c$ . Она оказалась равной  $6.17 \pm 0.1 \text{ \AA}$ , что в пределах погрешности измерений совпадает с указанным выше значением для объема.

Что же касается представляющего наибольший интерес значения величины  $d$ , то его не удастся определить аналогичным способом. Дело в том, что наиболее подходящие для этой цели максимумы фокусировки электронов вдоль атомных цепочек Se–V–Se (направление 2 на рис. 4) оказываются в непосредственной близости от других межатомных направлений. Так, в азимутальной плоскости  $(\bar{2}110)$  в интервале полярных углов  $39\text{--}43^\circ$  находятся еще четыре атомные цепочки, и все эти пики в значительной степени перекрываются, так что выделить особенность, связанную только с одной из цепочек, практически невозможно.

Поэтому величина  $d$  была определена иным способом — путем сопоставления измеренной дифракционной картины (рис. 1, *a*) с результатами компьютерного моделирования, полученными в рамках кластерной теории однократного рассеяния для кластеров с варьируемым параметром  $d$ . При этом его величина менялась с шагом  $0.05 \text{ \AA}$  в диапазоне от 2.6 до 3.6  $\text{\AA}$ , существенно перекрывающем область значений, приводимых в литературе для объема кристалла.

Для количественной оценки отклонения результатов расчета от эксперимента использовался фактор надежности ( $R_1$ -фактор), определяемый следующим соотношением:

$$R_I = \sum_{\theta, \varphi} |I_e(\theta, \varphi) - I_t(\theta, \varphi)| / \sum_{\theta, \varphi} |I_e(\theta, \varphi)|,$$

где  $I_e(\theta, \varphi)$  — интенсивность дифракционной картины, измеренная в направлении, задаваемом угловыми координатами  $\theta$  и  $\varphi$ ;  $I_t(\theta, \varphi)$  — соответствующее значение интенсивности расчетной картины; суммирование проводится по всему телесному углу наблюдаемой картины.

Полученная зависимость  $R_1(d)$  приведена на рис. 5. Видно, что она имеет отчетливый минимум при  $d = 3.15 \text{ \AA}$ , который и определяет искомую толщину сэндвича. Найденное значение попадает на край указанного выше интервала данных для объема кристалла. Это позволяет сделать вывод, что сильные ионно-ковалентные связи между атомами ванадия и селена слабо реагируют на обрыв решетки на границе кристалла.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследован механизм формирования дифракционных картин электронов средней энергии, отраженных от слоистого кристалла, и определено атомное строение приповерхностной области  $\text{VSe}_2(0001)$ . Показано, что оно близко к объемной кристаллической структуре. Проанализирована роль слоистости соединения в формировании дифракционной картины и оценены вклады, вносимые в нее электронами, рассеянными на разных глубинах.

## Список литературы

- [1] S.A. Chambers. Surf. Sci. Rep. **16**, 6, 261 (1992).
- [2] M. Erbudak, M. Hochstrasser, E. Wetli, M. Zurkirch. Surf. Rev. Lett. **4**, 179 (1997).
- [3] T. Abukawa, T. Shimatani, M. Kimura, Y. Takakuwa, N. Muramatsu, T. Hanano, T. Goto, W.R.A. Huff, S. Kono. J. Electr. Spectr. & Rel. Phenom. **88**, 533 (1998).
- [4] N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin. Phys. Low-Dim. Struct. **3/4**, 93 (1997).
- [5] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova. Progr. Surf. Sci. **59**, 1–4, 53 (1998).
- [6] W.F. Egelhoff, jr. Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci. **16**, 213 (1990).
- [7] M. Erbudak, T. Schulthess, E. Wetli. Phys. Rev. **B49**, 9, 6316 (1994).
- [8] N.S. Faradzhev, M.V. Gomoyunova, I.I. Pronin. Phys. Low-Dim. Struct. **3/4**, 93 (1994).
- [9] И.И. Пронин, Н.С. Фараджев, М.В. Гомоюнова. ФТТ **39**, 4, 752 (1997).
- [10] W.Y. Liang. Intercalation in Layered Materials / Ed. by M.S. Dresselhaus. NATO AST Series B: Physics **148**. Plenum Press, N.Y. (1986). P. 31.
- [11] V.N. Strocov, H.I. Starnberg, P.O. Nilsson, E. Brauer, L.J. Holleboom. Phys. Rev. Lett. **79**, 3, 467 (1997).
- [12] V.N. Strocov, H.I. Starnberg, P.O. Nilsson, E. Brauer, L.J. Holleboom. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 5749 (1998).
- [13] И.И. Пронин, Д.А. Валдайцев, М.В. Гомоюнова, Н.С. Фараджев, А.Г. Банщикова. ЖТФ **68**, 12, 80 (1998).

- [14] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев. ЖЭТФ **110**, 1(7), 311 (1966).
- [15] И.И. Пронин, Н.С. Фараджев, М.В. Гомоюнова. ФТТ **40**, 7, 1364 (1998).
- [16] G.A. Weigers. Phys. B+C, **99**, 1/4, 151 (1980).
- [17] A.M. Woolley, G. Wexler. J. Phys. **C10**, 2601 (1977).
- [18] М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджев, Д.А. Валдайцев. ФТТ **41**, 3, 411 (1999).