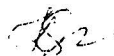


0-798160

На правах рукописи



КОРОТЕЕВ Юрий Михайлович

**Релятивистские эффекты в электронной и  
кристаллической структурах поверхностей и тонких  
пленок металлических систем**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Работа выполнена в *ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения  
Сибирского отделения Российской академии наук»* и *ФГБОУ ВПО «Национальный  
исследовательский Томский государственный университет»*

**Научный консультант:**

*доктор физико-математических наук Чулков Евгений Владимирович*

**Официальные оппоненты:**

*Тузушев Виктор Витальевич, доктор физико-математических наук,  
НИИ «Курчатовский институт», Курчатовский НБИКС-Центр, ведущий научный со-  
трудник;*

*Тютерева Валерий Григорьевич, доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Томский государственный педагогический университет», зав. кафедрой  
общей физики;*

*Козлов Эдуард Викторович, доктор физико-математических наук, профессор,  
ФГБОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет»,  
зав. кафедрой физики.*

**Ведущая организация:**

*ФГБУН «Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук»*

Защита состоится «22» ноября 2012 г. в 14.30 часов на заседании диссертационного совета  
Д.212.267.07 в *ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный  
университет»* по адресу: 634050 Томск, пр. Ленина, д. 36

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *ФГБОУ ВПО «Национальный исследо-  
вательский Томский государственный университет»*.

Автореферат разослан «19» октября 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
*доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник*

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000791922

*Ивонин И.В.*

*Иво*

## Общая характеристика работы

Диссертация посвящена исследованию атомных и электронных свойств чистых поверхностей тяжелых немагнитных металлов и поверхностей с адсорбированными слоями, для корректного описания которых необходимо использование релятивистского подхода, поскольку наличие сильного спин-орбитального взаимодействия в исследуемых материалах значительно влияет на их электронную и атомную структуры.

**Актуальность** изучения поверхностей и тонких пленок кристаллов уже давно является общепризнанной. К настоящему моменту накоплен большой объем информации о различных свойствах этих объектов: атомных, электронных, магнитных, химических, квантовых и т.п. Это создает базу для развития новых технологий и является стимулом дальнейшего более широкого и глубокого фундаментального их изучения. Однако до последнего времени (конец XX - начало XXI века) отсутствовало четкое понимание роли релятивистских эффектов в формировании электронного спектра и атомной структуры поверхности кристаллов. Хотя уже давно имелись свидетельства о влиянии релятивистских эффектов на свойства твердых тел (наличие "белой линии" на краю  $L_3$  спектра поглощения Pt [1], объясненное Моттом [2] в 1949 году эффектом спин-орбитального взаимодействия (СОВ); более высокое, по сравнению с Ag, положение края оптического поглощения Au, приводящее к его характерному желтому цвету [3]; релятивистское сокращения электронных оболочек  $s$ -типа, имеющее важные последствия для химии [4]; особенности поверхности Ферми W [5], объяснимые только с учетом СОВ) на протяжении многих лет было широко распространено убеждение, что эффекты теории относительности не очень важны для описания электронных и атомных свойств кристаллов, так как в основном эти свойства определяются поведением валентных электронов. Считалось, что валентные электроны движутся в области далекой от атомных ядер и, следовательно, не имеют достаточно больших скоростей, и не испытывают заметных релятивистских эффектов.

Появление новых возможностей экспериментального исследования атомной и электронной структур кристаллов, развитие теоретических методов их расчета, прогресс вычислительной техники, позволили продвинуться в понимании степени важности учета релятивистских эффектов при исследовании свойств кристаллических поверхностей. В частности оказалось, что для правильного описания электронных свойств (т.е. электронных состояний вблизи уровня Ферми  $E_F$ ) и кристаллической структуры висмута необходим учет СОВ.

В 2001 году Ашт (Ast) и Хохшт (Höchst) [6] провели фотоэмиссионные измерения контура Ферми на поверхности висмута (111) и обнаружили две зоны поверхностных состояний, выходящие из объемного континуума в области точки  $\bar{\Gamma}$ , интерпретировав их как две различные зоны. В 2004 году международная группа исследователей, в состав которой входил автор диссертации, провела первопринципные расчеты и фотоэмиссионные измерения электронной структуры поверхности  $\text{Bi}(111)$ , и тоже обнаружила наличие двух поверхностных состояний. Однако анализ полученных результатов позволил заключить, что две наблюдаемые зоны являются результатом сильного спин-орбитального расщепления одного поверхностного состояния [A1]. Таким образом было показано, что без учета релятивистских эффектов невозможно правильное понимание электронной структуры тяжелых металлов. Хотя до этого момента имелись работы, посвященные исследованию электронной и атомной структуры поверхности таких тяжелых металлов как висмут, сурьма, свинец [7-10], [A2] некоторый импульс исследованиям в этой области был дан все же и работой [A1], показавшей, что на поверхности немагнитного материала могут присутствовать состояния с необычными спиновыми свойствами.

Помимо чисто научного интереса изучение релятивистских эффектов в кристаллической и электронной структурах имеет и прикладное значение. В настоящее время одним из перспективных направлений развития новых технологий в микроэлектронике считается спинтроника, базовой идеей которой является использование спиновых степеней свободы носителей тока для квантовой обработки информации и для создания новых устройств ее накопления. В связи с этим интенсивно исследуется роль СОВ, позволяющего создавать управляемые конфигурации пространственно неоднородной спиновой плотности (спиновых текстур). Основным направлением развития спинтроники до последнего времени считалось использование материалов и структур, находящихся во внешнем магнитном поле, либо имеющих собственное магнитное поле. Однако, в свете недавно полученных новых результатов не менее важным направлением развития спинтроники представляется использование немагнитных материалов, где управление спином осуществляется без приложения внешнего магнитного поля. Отчасти это обусловлено тем, что при современном уровне компактности электронных устройств, компоненты их микросхем находятся настолько близко друг к другу, что влияние магнитных полей одних может негативно сказываться на работе других компонент, а в результате и всего устройства в целом. Таким образом, возникает задача поиска способов управления спином носителей тока без привлечения внешнего маг-

нитного поля. Принципиальная возможность этого основана на использовании спин-орбитального взаимодействия, наиболее ярко проявляющегося в атомах тяжелых элементов. Это взаимодействие имеет сугубо квантовую природу и определяется величиной и взаимной ориентацией орбитального и спинового моментов электрона. Кроме того, оно является проявлением релятивистских эффектов в электронных спектрах кристаллов, способных значительно изменять их атомные и электронные свойства. Экспериментальное изучение таких объектов требует использования методов типа сканирующей туннельной спектроскопии и различных модификаций фотоэмиссионной спектроскопии и т.п. При этом для однозначной интерпретации полученных экспериментальных результатов, зачастую бывает просто необходимо иметь теоретические данные. Наиболее перспективными в данном контексте представляются первопринципные расчеты, не использующие каких-либо предположений о виде взаимодействия в системе и типе волновых функций. Эти расчеты из первых принципов, основанные на теории функционала плотности, позволяют дать объяснение многим экспериментальным фактам, вскрыв при этом механизм физического явления и установив закономерности его протекания при различных внешних воздействиях. Таким образом, комплексное исследование атомных и электронных характеристик структур пониженной размерности тяжелых металлов и полуметаллов (чистой поверхности, поверхности с адсорбированными слоями, ультратонких пленок и лент) проведенное в настоящей работе, вносит существенный вклад в развитие фундаментальных основ, как физики поверхностных явлений, так и физики конденсированного состояния в целом.

**Цель диссертационной работы** состояла в теоретическом исследовании влияния релятивистских эффектов на атомную и электронную структуры поверхностей и ультратонких пленок тяжелых металлов для выяснения природы, условий формирования и свойств электронных состояний этих двумерных систем.

Для достижения поставленных целей было необходимо решить следующие **основные задачи**:

- Провести самосогласованный нерелятивистский, полу-релятивистский и полностью релятивистский расчеты электронной структуры поверхностей немагнитных тяжелых металлов с низкими индексами и поверхностей металлов с субмонослойными покрытиями.
- Провести самосогласованный нерелятивистский, полу-релятивистский и полностью релятивистский расчеты электронной структуры и соответствующую оптимизацию

атомной структуры поверхностей висмута с низкими индексами. В едином подходе исследовать взаимное влияние атомной и электронной структур друг на друга.

- Выявить влияние различных релятивистских эффектов на формирование атомной и электронной структур ультратонких пленок висмута с низкими индексами, изучить релаксацию атомной структуры и трансформацию зонной структуры этих пленок с ростом их толщины.
- Провести самосогласованный релятивистский расчет электронной структуры и соответствующую оптимизацию атомной структуры ультратонких пленок сплава BiSb с низкими индексами. Исследовать влияние различных вариантов упорядочения на электронную структуру этих пленок.

**Методы исследования.** Решение поставленных задач проводилось в рамках полностью релятивистской теории функционала электронной плотности с использованием приближения локальной плотности (LDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA) для описания обменно-корреляционного взаимодействия. Корректный учет кулоновских корреляций  $f$ -электронов осуществлялся включением в гамильтониан соответствующей поправки Хаббарда  $U$  (приближения LDA+ $U$  и GGA+ $U$ ). Для расчета электронной структуры и полной энергии использовался полно-потенциальный линейный метод присоединенных плоских волн. Одна из поставленных задач была решена аналитически в первом порядке теории возмущения.

**Научная новизна.** Впервые в рамках первопринципного подхода проведено систематическое теоретическое исследование атомной и электронной структуры поверхностей ряда тяжелых немагнитных металлов, а также поверхностей с адсорбированными слоями, низкоиндексных поверхностей и ультратонких пленок висмута, а также его сплава с сурьмой. Совокупность расчетных данных и их анализ позволили достигнуть понимания основных закономерностей и роли релятивистских эффектов в формировании атомной и электронной структур поверхности тяжелых немагнитных кристаллов и их ультратонких пленок.

- Впервые проведены самосогласованные первопринципные расчеты электронной структуры поверхностей Pb(001), La(0001) и Lu(0001), выявлено влияние учета скалярно релятивистских поправок и COB на их атомную и электронную структуры.

- Впервые теоретически в локальном приближении теории функционала плотности проведены самосогласованные первопринципные расчеты атомной и электронной структур поверхностей  $\text{Bi}(100)$ ,  $\text{Bi}(110)$  и  $\text{Bi}(111)$ . Обнаружено, что релаксация низкоиндексных поверхностей висмута имеет сложный характер и чувствительна к учету релятивистских поправок. В отличие от поверхностей  $(111)$  и  $(110)$ , релаксация поверхности  $(100)$  имеет осциллирующий характер и медленно затухает в объеме кристалла. Учет СОВ приводит к сильному и анизотропному расщеплению поверхностных электронных зон, значительно изменяя их дисперсию и определяемый ими контур Ферми.
- Впервые проведены расчеты атомной и электронной структуры ультратонких пленок висмута  $(111)$  и  $(110)$ , исследованы релаксация их атомной структуры, зонные спектры, контуры Ферми и плотности электронных состояний. Обнаружено, что различная координация поверхностных атомов в пленках  $(111)$  и  $(110)$  существенно влияет на их электронные свойства, варьируя последние от узкозонных полупроводников до полуметаллов и металлов. В пленках  $\text{Bi}(111)$  выявлены вырожденные по спину лежащие глубоко под поверхностью состояния квантовой ямы. Обнаружена гибридизация между этими состояниями и поверхностными состояниями, приводящая к потере последними своего спин-орбитального расщепления.
- Впервые изучены атомная структура и электронное строение ультратонких пленок  $\text{Bi}(110)$  в структуре типа черного фосфора ( $A17$ ). Обнаружена стабилизация этой атомной кристаллической структуры за счет образования спаренного слоя по механизму типа Джонса-Пайерлса, характерного для черного фосфора.
- Впервые исследованы атомная и электронная структуры объемного упорядоченного сплава  $\text{BiSb}$  и его ультратонких пленок и нанолент. Обнаружено, что:
  - структурно упорядоченный объемный сплав  $\text{BiSb}$  характеризуется формированием бислоев  $\text{Bi-Sb}$  с более сильными межатомными связями, чем в бислоях  $\text{Sb-Sb}$  и  $\text{Bi-Bi}$  чистых полуметаллов;
  - в отличие от пленок  $(111)$ , пленки  $(110)$  в большинстве случаев являются изоляторами;
  - на краях узких лент  $\text{BiSb}(110)$  со структурой  $A17$  в запрещенной щели имеются ярко выраженные краевые состояния.

- Впервые обнаружено гигантское спин-орбитальное расщепление состояний квантовой ямы с параметром Рашбы  $\alpha_R$  в интервале от 1.73 эВ·Å до 2.16 эВ·Å, в зависимости от направления волнового вектора в двумерной зоне Бриллюэна.

**Практическая значимость.** Проведенные исследования позволили не только качественно, но и количественно понять роль влияния различных релятивистских эффектов на атомную и электронную структуры поверхности и тонких пленок тяжелых немагнитных металлов. Особую ценность имеет информация о влиянии спин-орбитального взаимодействия на электронный спектр низкоразмерных систем, позволяющая вести направленный поиск материалов, характеризующихся высокими значениями параметра Рашбы, а также способов управления этим параметром путем создания искусственных твердотельных структур. Полученные результаты существенно расширяют представления о физике образования поверхностных низкоразмерных структур, что может быть использовано для анализа формирования тонких пленок и границ раздела с участием тяжелых немагнитных металлов. Результаты, изложенные в диссертации, уже продемонстрировали свою способность быть надежным базисом для экспериментального исследования атомной и электронной структуры низкоразмерных систем, характеризующихся сильным спин-орбитальным взаимодействием: они были использованы при анализе и интерпретации результатов и закономерностей, полученных экспериментаторами. Результаты работы также могут использоваться в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по сходной тематике: в Физико-техническом институте им. А.Ф.Иоффе, Институте химии твердого тела УрО РАН, Институте автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Санкт-Петербургском государственном техническом университете, Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Институте физики микроструктур РАН, Институте физики полупроводников СО РАН. Основная часть результатов, представленных в диссертации, может использоваться при чтении курсов лекций по атомной и электронной структуре поверхности металлов и полуметаллов в Томском государственном университете, Томском политехническом университете и других вузах и научно-исследовательских институтах страны.

**Достоверность полученных результатов** достигалась корректностью постановки решаемых задач и их физической обоснованностью, гарантировалась корректным использованием современных расчетных методов квантовой теории твердого тела, теории функционала плотности, а также согласием полученных результатов и теоретических вы-

водов диссертационной работы с экспериментальными данными.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

1. Результаты первопринципного теоретического исследования электронной структуры поверхностей тяжелых немагнитных металлов:
  - СОВ оказывает значительное влияние на формирование электронно энергетического спектра поверхности исследованных металлов;
  - величина спина орбитального расщепления поверхностных электронных состояний определяется степенью асимметрии их волновой функции вблизи атомного ядра, характеризуемой отношениями вкладов различных ее  $\ell$ -компонент разложения по сферическим гармоникам.
2. Результаты первопринципного расчета электронного строения и релаксации кристаллической структуры поверхностей висмута с низкими индексами:
  - учет СОВ приводит к сильному и анизотропному расщеплению зон электронных поверхностных состояний, значительно изменяя их дисперсию и определяемый ими контур Ферми;
  - обнаруженная релаксация поверхностей висмута чувствительна к учету, как скалярных релятивистских поправок, так и СОВ, и имеет сложный характер.
3. Ориентация и толщина ультратонких пленок висмута сложным образом влияют как на электронные свойства материала, варьируя их от узкозонных полупроводников до полуметаллов и металлов, так и на его кристаллическую структуру.
4. Результаты первопринципного теоретического исследования атомной и электронной структуры объемного упорядоченного сплава BiSb и его ультратонких пленок и лент:
  - атомная структура объемного сплава характеризуется формированием прочных библоев Bi Sb;
  - в отличие от ультратонких пленок (111), пленки (110) в большинстве случаев являются изоляторами;
  - в запрещенной щели ультратонких узких лент, вырезанных из пленок BiSb(110), обнаружены ярко выраженные краевые состояния.

5. Результаты релятивистского расчета электронной структуры субмонослоя Bi на поверхности Cu(111), демонстрирующие гигантское спин-орбитальное расщепление состояний квантовой ямы, лежащих в незанятой части электронного спектра.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 14th International Seminar on Surface Physics, 21-26 May 1990, Przesieka (Poland); 3rd International Conference on Quantum Chemistry of Solids, 27-30 November 1990, Riga (USSR); Psi-K 2005, 17-21 September 2005, Schwäbisch Gmünd (Germany); Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 4-9 March 2005, Berlin (Germany); 23th European Conference on Surface Science (ECOSS-23) 4-9 September 2005, Berlin (Germany); HGF-Workshop "Condensed Matter", 03 March 2006, Jülich (Germany); 13th International Conference on Solid Films and Surfaces, 6-10 November 2006, San Carlos de Bariloche (Argentina).

**Публикации.** Материалы диссертации представлены в 18 статьях [A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14, A15, A16, A17, A18], опубликованных в рецензируемых журналах, удовлетворяющих критериям ВАК. Список этих публикаций приведен в конце автореферта.

**Личный вклад автора.** Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автором была сформулирована цель и поставлены задачи исследования, выбран метод расчета. Автор принимал принципиальное участие в интерпретации полученных результатов. В опубликованных в соавторстве работах его участие было определяющим в той части полученных результатов, которые нашли отражение в диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 7 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 234 страницы, из них 212 страниц текста, включая 49 рисунков и 7 таблиц. Библиография включает 204 наименования на 22 страницах.

## **Содержание работы**

**Во Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные результаты и положения, дана краткая характеристика основных разделов диссертации.

**В первой главе** изложена релятивистская формулировка теории функционала плотности. Обосновывается необходимость использования релятивистских представлений в разработке методов расчета атомных, кристаллических и электронных свойств конденсированного состояния. Излагаются теория Дирака свободного электрона и электрона во внешнем поле. Дается последовательное изложение релятивистского обобщения формализма функционала плотности: приведен вывод основных уравнений теории, проанализированы подходы и приближения, дающие различные степени учета релятивистских эффектов. Рассмотрены случаи полу-релятивистского приближения (называемого еще скалярно-релятивистским), оставляющего спин хорошим квантовым числом, и приближения, учитывающего так называемое спин-орбитальное взаимодействие, существенно изменяющее симметрию гамильтониана.

**Во второй главе** подробно описан, использованный для расчета электронной структуры поверхности и тонких пленок, полнопотенциальный линейаризованный метод присоединенных плоских волн, реализованный в пленочной геометрии. Приведены основные расчетные формулы, описаны применяемые в современных зонных методах алгоритмы, позволяющие проводить первопринципные вычисления электронной структуры и полной энергии кристаллов, осуществляя на этой основе оптимизацию их атомной структуры. Анализируются практические аспекты, связанные с их применением.

**В третьей главе** исследуется электронное строение и атомная структура поверхностей таких тяжелых металлов, как лантан, лютеций, золото и свинец. Выбор этих объектов исследования связан с тем, что все они являются тяжелыми металлами, для которых релятивистские эффекты велики. Кроме того свинец обладает достаточно простой электронной структурой, в которой занятые  $s$ - и  $p$ -состояния хорошо разделены по энергии, что позволяет практически независимо исследовать влияние скалярно-релятивистских эффектов и спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрение лантана и лютеция интересно с точки зрения получения общей картины влияния спин-орбитального взаимодействия на электронные состояния различной симметрии. Так у лантана  $4f$ -зона лежит выше  $E_F$  и не заполнена, а у лютеция – ниже, и полностью заполнена. При этом все, рассматриваемые металлы являются немагнитными, что облегчает изучение их электронной структуры.

В начале третьей главы рассмотрена электронная структура поверхности  $Pb(001)$ , рассчитанная в трех вариантах: без учета релятивистских эффектов, с учетом скалярно-релятивистских поправок и в полностью релятивистском варианте. На рис. 1 показаны

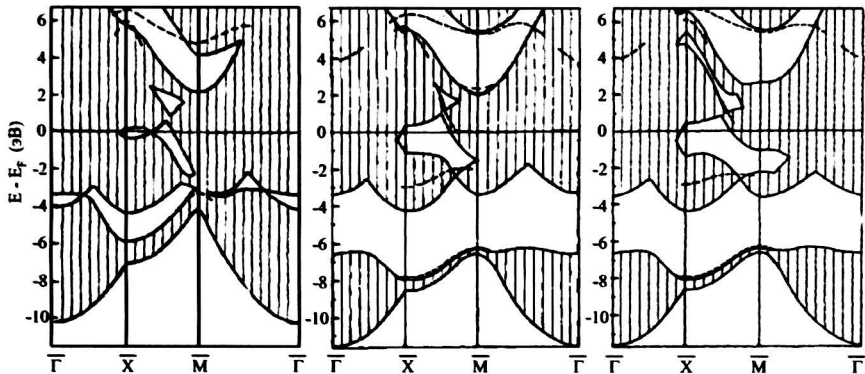


Рис. 1. Электронная структура поверхности Pb(001), рассчитанная вдоль симметричных направлений ПЗБ. Показана проекция зонной структуры объемного свинца: континуум объемных состояний (заштрихованная область) и запрещенные щели. Поверхностные состояния показаны штриховыми линиями. Левая панель представляет нерелятивистский расчет, центральная панель – скалярно-релятивистский, правая панель – полностью релятивистский расчет.

полученные дисперсионные кривые поверхностных состояний и соответствующие проекции объемного спектра на поверхностную зону Бриллюэна (ПЗБ). Из рисунка видно, что в случае нерелятивистского расчета в проекции зонного спектра имеются запрещенные щели как выше, так и ниже уровня Ферми, локализованные в отдельных участках зоны Бриллюэна. Щель, проходящая вдоль всей ПЗБ, отсутствует.

В точке  $\bar{M}$  обнаружено занятое поверхностное состояние с энергией  $-3,4$  эВ и два состояния в широкой запрещенной щели выше  $E_F$ . Учет скалярных релятивистских эффектов приводит к слиянию ряда  $s - p$  щелей, находящихся ниже уровня Ферми, в одну широкую щель, распространяющуюся вдоль всей ПЗБ. При этом занятое состояние в точке  $\bar{M}$  распространяется до точки  $\bar{X}$ , а его энергия в точке  $\bar{M}$  понижается примерно на 3 эВ. Появляются новые, относительно слабо выраженные, поверхностные состояния в направлении  $\bar{X}\bar{M}$  и незанятые состояния в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ . Обнаруживается незанятое поверхностное состояние на дне широкой запрещенной щели в точке  $\bar{M}$ . Учет СОВ приводит к появлению двух спин-орбитальных щелей в окрестности точек  $\bar{X}$  и  $\bar{M}$ , структура же поверхностных уровней при этом практически не изменяется (исчезает только незанятое поверхностное состояние  $p_2$ -симметрии вблизи дна запрещенной щели в точке  $\bar{M}$ ).

На примере плоской поверхности Au(111) в работе показано, что в первом порядке теории возмущения величина спин-орбитального расщепления зон поверхностных состояний определяется главным образом градиентом потенциала вблизи атомных ядер. В случае вицинальной поверхности, когда поверхностные состояния на террасах являются одномерными состояниями квантовой ямы, СОВ становится анизотропным: энергия расщепления в направлении перпендикулярном к ступени исчезает. Малые градиенты потенциала на краях ступени и на границе поверхности с вакуумом, а также небольшое перекрытие между волновой функцией и потенциалом ступени на ее краю, являются причиной того, что основной вклад в спин-орбитальное расщепление дает градиент потенциала атомного ядра. Благодаря затуханию поверхностного состояния в объеме материала заметный вклад в него дают только первые два-три поверхностных атомных слоя.

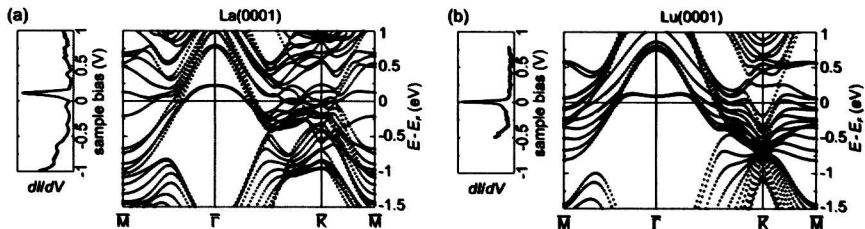


Рис. 2. (а) Рассчитанная зонная структура релаксированной 11-слойной пленки La(0001)(справа) и спектр туннельного тока  $\frac{dI}{dV}$  от поверхности La(0001) при  $T=10$  К(слева, развернут). Поверхностные состояния отмечены заполненными кружками, объемные состояния – пустыми. Наиболее выраженный пик в данных сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) около 0.1 эВ связан с узкой зоной поверхностных состояний вокруг точки  $\bar{\Gamma}$  ПЗБ. (б) Зонная структура релаксированной 12-слойной пленки Lu(0001) (справа) и спектр туннельного тока от поверхности Lu(0001) при  $T = 10$  К (слева). Поверхностное состояние проявляется в спектре СТС острым пиком на  $E_F$ .

В работе рассчитана электронная структура поверхности (0001) лантана и лютеция. Анализ полученных спектров дал количественную информацию о дисперсии и орбитальном составе поверхностных зон. На рис. 2 показаны полученные дисперсионные кривые, а также спектры туннельного тока [A7]. Поверхностное состояние в центре ПЗБ поверхности La(0001) является незанятым и имеет отрицательную эффективную массу. Соответствующая поверхностная зона на Lu(0001) обладает M-образной дисперсией с локальным

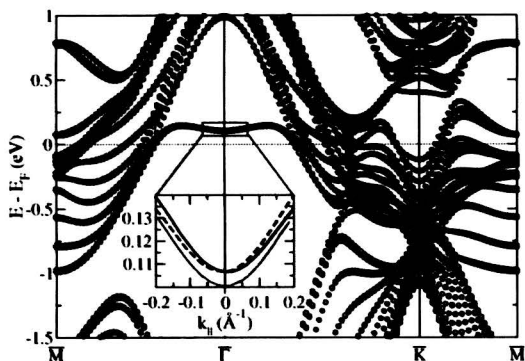


Рис. 3. Зонная структура релаксированной 12-слойной пленки Lu(0001), рассчитанная в LDA+U. Пустые кружки – результаты, полученные без учета, а темные кружки – с учетом СОВ. На вставке в увеличенном виде показаны поверхностные состояния в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ , рассчитанные с учетом (толстые линии) и без учета (тонкие линии) СОВ.

минимумом в точке  $\bar{\Gamma}$ . Сравнение полученных зонных структур La и Lu с зонными структурами других металлов лантанидов показало, что наблюдается четкая тенденция в изменении дисперсии поверхностной зоны в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  вдоль ряда 4f-элементов: в Ce, Gd и Tm имеется очень плоская зона поверхностных состояний с промежуточным характером дисперсии [11–14]. Из рис. 2 была сделана следующая оценка эффективной массы рассматриваемых состояний:  $|m^*/m| > 2$  для La и  $|m^*/m| > 5$  для Lu. Экспериментально в СТС исследовании [12] для Gd, Ho и Lu было получено значение  $|m^*/m| > 5$ , а в ФЭ измерении Ce –  $|m^*/m| \approx 7.4$  [14]. Такие большие эффективные массы являются результатом высокой степени латеральной локализации Таммовских поверхностных состояний лантанондов. В СТС спектрах они проявляются в виде пика, а не ступенчатой функции, характерной для делокализованных поверхностных состояний типа Шокли, как, например, на поверхности (111) благородных металлов. На рис. 3 приведены зонные структуры релаксированной 12-слойной пленки Lu(0001), рассчитанные в приближении локальной плотности с использованием параметра Хаббарда U. Показано сравнение результатов расчета без учета (пустые кружки) и с учетом (темные кружки) СОВ. На вставке в увеличенном виде показаны поверхностные состояния в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ , рассчитанные с учетом (толстые линии) и без учета (тонкие линии) СОВ.

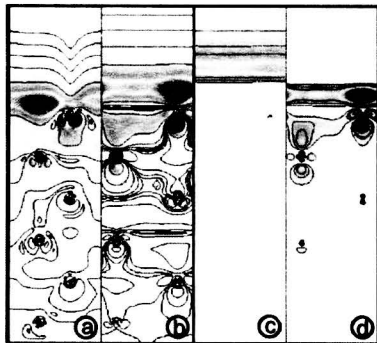


Рис. 4. (а) Плотность заряда поверхностных состояний на поверхности Lu(0001) в точках  $\bar{L}\Gamma$ (а) и  $\bar{\Gamma}$ (b) (контурные линии даны на логарифмической сетке); Справа: увеличение (с) и уменьшение (d) плотности заряда поверхностного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$ , в случае приложения электрического поля  $-0.46 \text{ V/\AA}$ .

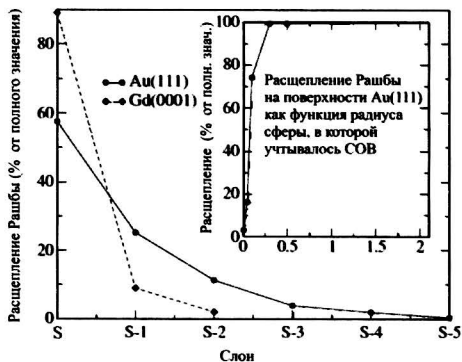


Рис. 5. Вклады в расщепление Рашбы на поверхностях Au(111) и Gd(0001), производимые отдельными слоями пленки. Поверхностный слой обозначен S, более глубокие слои, соответственно, S-1, S-2, . . . Вставка: вклад в расщепление Рашбы на поверхности Au(111) от сферы вокруг поверхностных атомов Au как функция радиуса сферы.

В работе также исследованы условия, приводящие к расщеплению поверхностных состояний, обусловленному COB на поверхностях Au(111), Ag(111) и Lu(0001). Показа-

но, что хорошей характеристикой величины расщепления является асимметрия волновой функции состояния вблизи атомного ядра, характеризуемая отношениями вкладов различных ее  $\ell$ -компонент разложения по сферическим гармоникам.

На рис. 4 показаны распределения плотности заряда поверхностных состояний на поверхности Lu(0001) в точках  $\bar{M}$  (а) и  $\bar{\Gamma}$  (b). Справа: увеличение (c) и уменьшение (d) плотности заряда поверхностного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$ , в случае приложения электрического поля  $-0.46 \text{ V/\AA}$ . В работе было продемонстрировано, что электрическое поле, приложенное перпендикулярно плоскости поверхности, приводит к перераспределению заряда вблизи нее, изменяя волновую функцию поверхностного состояния и позволяя, тем самым, управлять размером спин-орбитального расщепления.

На рис. 5 показаны вклады в расщепление Рашбы на поверхностях Au(111) и Gd(0001), производимые отдельными слоями пленки. Поверхностный слой обозначен S, более глубокие слои, соответственно, S-1, S-2 и т.д. Вставка: вклад в расщепление Рашбы на поверхности Au (111) от сферы вокруг поверхностных атомов Au как функция радиуса сферы. Видно, что поверхностные состояния на Au(111) довольно глубоко проникают в объем материала, что согласуется с другими теоретическими данными. Заметим, что более 40% полного расщепления происходит от подповерхностных слоев, где градиент потенциала поверхности должен уже быть очень малым. Это говорит о том, что размер расщепления определяется не асимметрией поверхностного потенциала, а отсутствием инверсионной симметрии волновой функции поверхностного состояния. Результаты третьей главы опубликованы в работах [A2, A3, A9, A7].

В четвертой главе представлены результаты исследования электронной и атомной структур низкоиндексных поверхностей висмута (100), (110) и (111). В начале главы подробно рассмотрена кристаллическая структура объемного висмута: описаны различные способы ее представления и обусловленные этим возможные типы индексации поверхностей. Обсуждается влияние учета различных релятивистских эффектов на электронную структуру объемного висмута.

Тот факт, что объемный висмут имеет бислойную структуру, означает возможность двух различных окончаний его поверхности: коротким или длинным межслоевым расстоянием. Проведенный нами расчет полной энергии показал, что поверхности, оканчивающиеся коротким межслоевым расстоянием, энергетически более выгодны. Поэтому в работе рассматривались поверхности и пленки, оканчивающиеся коротким межслоевым расстоя-

нием.

Проведенная оптимизация атомной структуры поверхности Bi(111), результаты которой приведены в таблице 1, показала, что учет COB приводит к смене знака релаксации первого межслоевого расстояния, полученной в скалярно-релятивистских расчетах. Релаксация второго межслоевого расстояния немного меньше значения, рассчитанного без учета COB. Данные о релаксации, полученные с учетом COB, находятся в хорошем согласии с результатами экспериментов по дифракции медленных электронов [A6], экстраполированными к нулевой температуре.

Таблица 1. Релаксация атомной структуры поверхности Bi(111). Приведены относительные изменения расстояний между слоями  $i$  и  $i + 1$  вблизи поверхности ( $d_{i,i+1}$ ) и в объеме ( $d_{i,i+1}^b$ ):

$$\Delta_{i,i+1} = (d_{i,i+1} - d_{i,i+1}^b) / d_{i,i+1}^b \cdot 100\%.$$

	$\Delta_{12}$	$\Delta_{23}$	$\Delta_{34}$	$\Delta_{45}$
скал.-рел. расчет	-0.6	6.6	-0.3	2.3
расчет с учетом COB	0.6	6.2	—	—
эксперимент [A6]	$1.2 \pm 2.3$	$2.6 \pm 1.7$	—	—

Расчет релаксации атомной структуры поверхности Bi(110) в скалярно-релятивистском приближении выявил, что наибольшее (в процентном отношении) изменение претерпевает короткое межслоевое расстояние, характеризующее толщину бислоя: поверхностный бислой ( $d_{12}$ ) почти вдвое (-62%) сокращается, а подповерхностный бислой ( $d_{34}$ ) – сжимается практически до монослоя (-105%). (См. табл. 2.) Длинное межслоевое расстояние, представляющее дистанцию между бислоями, изменяется существенно меньше (в процентном отношении увеличивается на 0.3%). Учет COB приводит к релаксации ширины поверхностного бислоя до -43% и дает практически такую же релаксацию расстояния между поверхностным и подповерхностным бислоями ( $d_{23}$ ), как и скалярно-релятивистский расчет. Оптимизация положения атомов в плоскости поверхности обнаружила релаксацию, не превышающую 1.0%. Полученные результаты хорошо согласуются с данными дифракции медленных электронов [A11] при 110 К.

Были проведены так же первопринципные расчеты релаксации кристаллической структуры поверхности Bi(100). Результаты релаксации расстояний между слоями пленки приведены в табл. 3. Видно, что они хорошо согласуются с данными анализа дифракции

Таблица 2. Релаксация атомной структуры поверхности Bi(110). Использованы те же обозначения, что и в табл. 1.

	$\Delta_{12}$	$\Delta_{23}$	$\Delta_{34}$	$\Delta_{45}$
скал. рел. расчет	-62	+0.3	-105	+ 4.4
расчет с учетом COB	-43	+0.4		
эксперимент [A11]	13±23	-0.2±1.4	-105±19	-4.3±1.5

Таблица 3. Релаксация атомной структуры поверхности Bi(100). Использованы те же обозначения, что и в табл. 1.

	$\Delta_{12}$	$\Delta_{23}$	$\Delta_{34}$	$\Delta_{45}$	$\Delta_{56}$	$\Delta_{67}$
скал. рел. расчет	8.1	+ 16.0	6.0	-9.3		
учет COB	8	+ 14.2				
эксперимент [A17]	10.2±1.7	-15.0±1.5	8.6±2.0	-15.3±2.2	11.9±2.4	1.6±2.1

медленных электронов при 160°C [A17], представленными в последней строке таблицы. Как данные эксперимента, так и результаты расчета свидетельствуют об осциллирующей и глубоко проникающей в объем кристалла релаксации поверхности. Влияние COB на релаксацию поверхности Bi(100) мало и отличается от результатов скалярно-релятивистских расчетов не более, чем на 2%.

В расчетах релаксации также было обнаружено заметное изменение положения поверхностных атомов в плоскости поверхности. В силу симметрии решетки это смещение происходило в зеркальной плоскости. Для первых четырех приповерхностных слоев это смещение составило 0.08, -0.09, 0.05, -0.08 Å, что хорошо согласуется с экспериментальными данными с их чередующимися знаками [A17]. Полученная латеральная релаксация примерно вдвое меньше релаксации межслоевых расстояний -0.14, 0.31, -0.11 и 0.18 Å для четырех верхних слоев. Для визуализации влияния этой релаксации на рис. 6 показана атомная структура верхних слоев поверхности Bi(100). Все атомы Bi, расстояние между которыми меньше 3.26 Å, что соответствует примерно двум ковалентным радиусам висмута, соединены линиями. Видно, что атомы слоев S и S-1, а также слоев S-2 и S-3 образуют

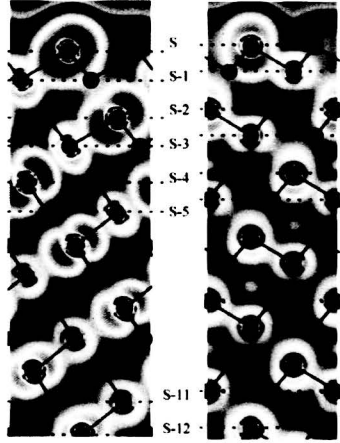


Рис. 6. Плотность заряда состояний в интервале  $\pm 0.2$  эВ от уровня Ферми для 13 приповерхностных атомных слоев на поверхностях Bi(100) (слева) и Bi(111) (справа). Атомы Bi, находящиеся друг от друга ближе, чем  $3.26 \text{ \AA}$ , соединены линиями.

связи только между собой. Аналогичная картина наблюдается в бислоях на поверхности Bi(111). Видно, что в объемной области кристалла Bi(100) двойные слои ориентированы почти перпендикулярно его поверхности, тогда как у поверхности ориентация связей между ближайшими соседями изменяется. Существование таких двойных слоев подтверждается данными сканирующей туннельной спектроскопии (СТМ) [A17].

В работе также была изучена электронная структура исследуемых поверхностей Bi. На рис. 7 слева показаны результаты релятивистского *ab initio* расчета поверхности Bi(111), а справа приведены данные фотоэмиссионных измерений [A1]. Видно, что СОВ приводит к сильному и анизотропному расщеплению зон поверхностных состояний, значительно изменяющему их дисперсию и определяемый ими контур Ферми. В частности, оно ответственно за наличие шести дырочных контуров Ферми на симметричном направлении  $\overline{\Gamma M}$  ПЗБ, а также приводит к хорошо согласующемуся с экспериментальным значением размеру шестиугольника электронного контура Ферми вокруг точки  $\overline{\Gamma}$ .

Проведенный *ab initio* расчет релятивистской электронной структуры поверхности Bi(110) обнаружил вблизи  $E_F$  зону поверхностных состояний (см. рис. 8(a)), расщеплен-

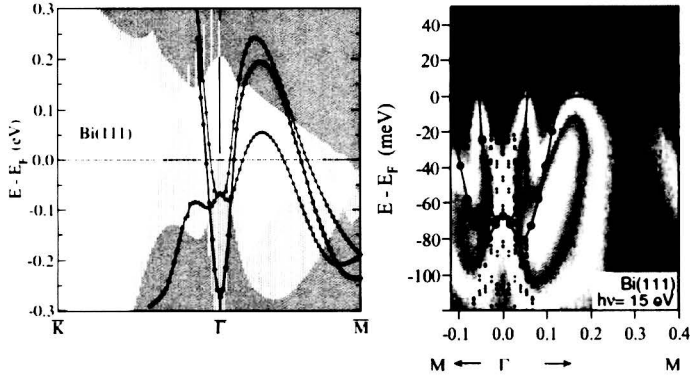


Рис. 7. Слева – поверхностные состояния на  $\text{Bi}(111)$ , рассчитанные без учета (черный цвет) и с учетом (красный цвет) СОВ. Штриховкой показаны проекции объемных зон, полученные без учета (фиолетовый) и с учетом (желтый) СОВ и их суперпозиции (коричневый цвет). Справа – результаты расчета и фотоэмиссионных измерений для поверхности  $\text{Bi}(111)$  в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ . Мелкие черные точки – проекция объемной зонной структуры, рассчитанная в модели сильной связи Лю и Аллена [15]. Красные кружки представляют рассчитанные поверхностные состояния. Интенсивность фотоэмиссии изменяется от темно-синего (минимум) до белого (максимум).

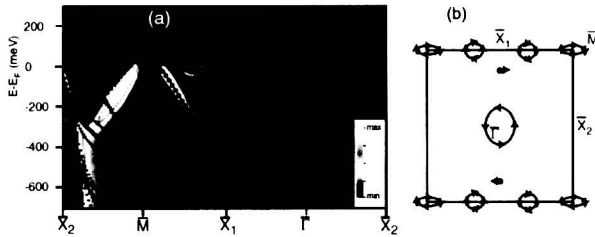


Рис. 8. (a) Электронная структура поверхности  $\text{Bi}(110)$ . Цветная шкала показывает градиацию интенсивности фотоэмиссии, измеренной методом ФЭСУР [16]. Черными точками показана проекция объемных состояний на ПЗБ, красными – отмечены поверхностные состояния, полученные в наших расчетах. (b) Схема ПЗБ и контуров Ферми с указанием направления спина.

ную во всей ПЗБ (за исключением точек высокой симметрии  $\overline{M}$ ,  $\overline{\Gamma}$ ,  $\overline{X}_1$ ) на две подзоны, каждая из которых содержит по одному электрону с противоположной ориентацией спинов. В точке  $\overline{\Gamma}$  оба поверхностных состояния незаняты и имеют отрицательную эффективную массу, что приводит к образованию дырочного кармана контура Ферми вокруг этой точки с циркулярной поляризацией. Это можно видеть на рис. 8(b), показывающем полученный в расчетах контур Ферми. Эти состояния отвечают также за появление особенности контура Ферми на направлении  $\overline{\Gamma X}$ , формирование электронного кармана между точками  $\overline{X}_1$  и  $\overline{M}_1$ , и дырочного кармана в точке  $\overline{M}_1$ . Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися данными фотоэмиссионных [16], [A1] и СТМ [A4] измерений.

Поверхность Bi(100) моделировалась в работе 22-слойной пленкой, покрытой с одной стороны водородом. Результаты расчета электронной структуры этой пленки показаны на рис. 9, где хорошо видно несколько связанных поверхностных состояний, пересекающих уровень Ферми, расщепленных СОВ во всей поверхностной зоне Бриллюэна, за исключением некоторых точек высокой симметрии.

В отличие от поверхностей (111) и (110), где все электронные поверхностные состояния довольно четко локализованы вблизи поверхности, на Bi(100) поверхностные состояния могут глубоко проникать в объем кристалла, что продемонстрировано на рис. 9 (c)–(d). Этот факт может оказывать влияние, как на электронную, так и на атомную структуры нанолент, нанопроволок и наноточек Bi за счет изменения электрон-фононного взаимодействия. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися данными по фотоэмиссии с угловым разрешением (ФЭСУР) [A1, A5].

Результаты четвертой главы опубликованы в работах [A6, A11, A17, A4, A1, A5].

В пятой главе исследовались релаксация атомной структуры ультратонких пленок висмута (111) и (110) и их электронное строение: зонные спектры, контуры Ферми и плотности электронных состояний. В табл. 4 и 5 приведены данные о релаксации первых двух от поверхности слоев ультратонких пленок висмута (111) и (110). Видно, что пленки этих ориентаций показывают сильно отличающиеся типы релаксации атомной структуры. Так, малая релаксация межслоевого расстояния первого бислоя в пленках (111), говорит о довольно прочных связях внутри него. Расстояние между поверхностным и подповерхностным бислоями претерпевает заметно большую релаксацию, свидетельствуя этим о слабых связях между бислоями. В пленках (110) напротив, релаксация первого межслоевого расстояния имеет гигантские размеры (в процентном отношении), тогда как релаксация

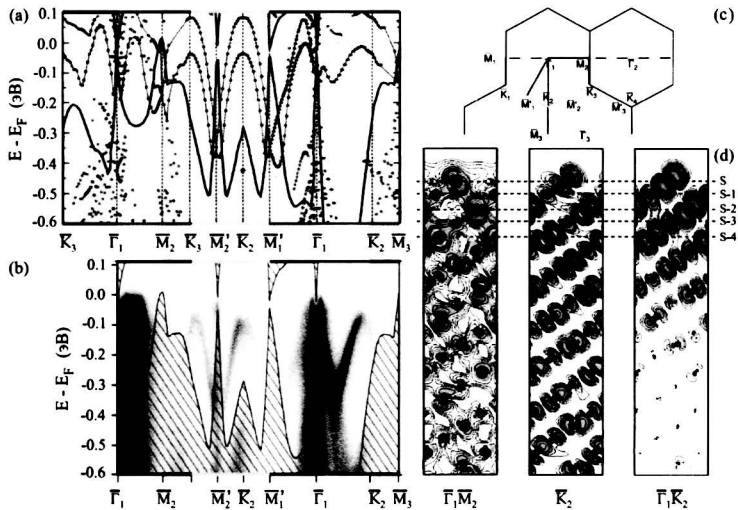


Рис. 9. (а) Зонная структура 22-слойной пленки  $\text{Bi}(100)$ , покрытой с одной стороны  $\text{H}$ , рассчитанная вдоль симметричных направлений ПЗБ. Состояния, лежащие на поверхности не покрытой  $\text{H}$ , представлены красным цветом; состояния, лежащие на поверхности покрытой водородом, не показаны. Заполненные красные кружки представляют состояния с большим весом вблизи поверхности. Зеленым цветом показана проекция объемных зон на ПЗБ. Красными линиями отмечены состояния, наблюдаемые в эксперименте как поверхностные. (б) Результаты измерений ФЭСУР с чистой поверхности  $\text{Bi}(100)$  [A5]. Более темный цвет соответствует более высокой интенсивности фотоэмиссии. Область, заштрихованная зелеными линиями, – проекция объемной зонной структуры. Цветные горизонтальные полосы приведены для удобства определения эквивалентных направлений в расширенной схеме ЗБ. (в) Расширенная зонная схема ЗБ поверхности  $\text{Bi}(100)$ . Пунктирной линией показана плоскость зеркальной симметрии. Цветные линии в нижней части первой ПЗБ показывают линии, вдоль которых была измерена и вычислена зонная структура (рис. (а) и (б)). (г) Зарядовая плотность поверхностных состояний на  $\text{Bi}(100)$  в середине направления  $\bar{\Gamma}_1\bar{M}_2$  вблизи уровня Ферми, наивысшее занятое состояние в точке  $\bar{K}_2$  и состояние самой высокой занятой зоны в середине направления  $\bar{\Gamma}_1\bar{K}_2$ . Пунктирными линиями показаны положения поверхностного (S) и четырех приповерхностных слоев. Изолинии нанесены в логарифмическом масштабе.

Таблица 4. Изменения расстояний  $d_{i,i+1}$  между слоями  $i$  и  $i+1$  вблизи поверхности ультратонких пленок Bi(111) относительно их объемных значений  $d_{i,i+1}^b$ :  $\Delta_{i,i+1} = (d_{i,i+1} - d_{i,i+1}^b)/d_{i,i+1}^b \cdot 100\%$

	1BL	2BL	3BL	4BL	5BL	6BL
$\Delta_{12}$	0.0	1.0	0.8	0.0	0.7	0.9
$\Delta_{23}$		6.2	7.8	6.1	6.6	6.5

Таблица 5. Изменения расстояний  $d_{i,i+1}$  между слоями  $i$  и  $i+1$  вблизи поверхности ультратонких пленок Bi(110) относительно их объемных значений  $d_{i,i+1}^b$ :  $\Delta_{i,i+1} = (d_{i,i+1} - d_{i,i+1}^b)/d_{i,i+1}^b \cdot 100\%$

	1BL	2BL	3BL	4BL	5BL	6BL
$\Delta_{12}$	318	102	127	141	75	142
$\Delta_{23}$		0.3	1.4	0.5	0.4	0.4

второго межслоевого расстояния не превышает 1.4%. В абсолютном исчислении релаксация первого межслоевого расстояния не превышает 0.5 Å (для пленки толщиной в один бислой), а второго — 0.05 Å. Из таб. 5 можно видеть, что толщина единичного бислоя Bi(110) значительно увеличивается, тогда как более толстые пленки проявляют тенденцию к сплющиванию первого бислоя. В противоположность достаточно сильной релаксации  $\Delta_{12}$  внутри поверхностного бислоя, релаксация расстояния между бислоями  $\Delta_{23}$  очень мала, что говорит о сильной связи между ними. Это также обнаружено экспериментально в работе [A11].

Такое различное поведение пленок Bi можно объяснить тем, что в бислоях (111) все связи между ближайшими соседями насыщены, в то время, как в бислоях (110) имеются болтающиеся связи. Поэтому пленки (110) с четным числом бислоев структурно намного более стабильны (за счет спаривания и насыщения оборванных связей между бислоями), чем пленки с нечетным числом бислоев. Такая же тенденция наблюдалась для аллотропной формы висмута A17 [17]. Более четко различие между пленками с четным и нечетным количеством бислоев (110) можно ясно увидеть в их электронной структуре, обсуждаемой ниже.

Электронная структура пленок Bi(111) и Bi(110) также показывает различное поведе-

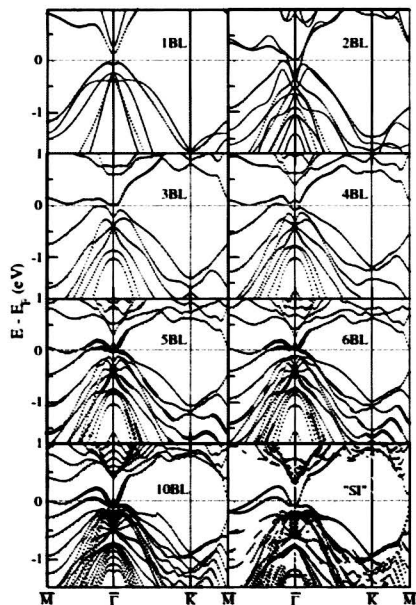


Рис. 10. Электронная структура пленок Bi(111) различной толщины, рассчитанная вдоль симметричных направлений ПЗБ. На каждой панели указано число бислоев пленки. Надпись “SI” означает полу-бесконечный кристалл.

ние с ростом толщины пленок. Так, пленки (111) толщиной до трех бислоев включительно являются изоляторами, а более толстые пленки проявляют металлические свойства, обусловленные поверхностным состоянием сильно расщепленным спин-орбитальным взаимодействием. Это можно хорошо видеть на рис. 10, показывающем эволюцию зонной структуры пленок (111) с ростом их толщины. В пленках (110) (рис. 11) наличие оборванной короткой связи приводит к тому, что формирующее ее состояние появляется на уровне Ферми, испытывая сильное спин-орбитальное расщепление. В результате пленки, содержащие нечетное число бислоев, являются двумерными металлами, а пленки из 2-х и 4-х бислоев – изоляторами. Последнее обстоятельство связано с тем, что в случае четного числа бислоев оборванные связи получают возможность насытиться, замкнувшись друг на друга. Следует отметить, что две сохранившиеся связи лежат в плоскости по-

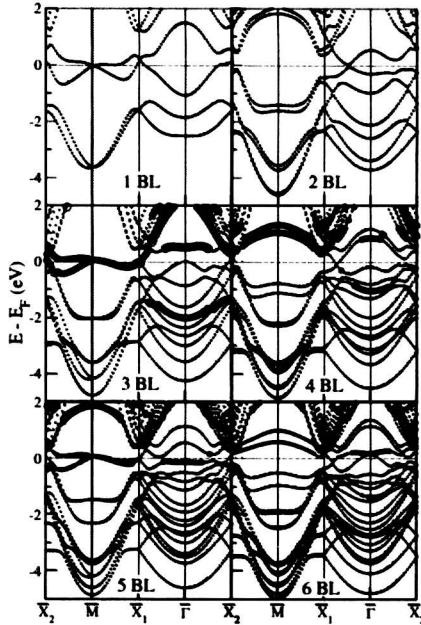


Рис. 11. Электронная структура пленок Bi(110) различной толщины. На каждой панели указано соответствующее число бислоев.

верхности пленки и не расщеплены по спину. Это хорошо согласуется с нашим выводом о том, что уровень расщепления поверхностного состояния определяется степенью асимметрии распределения его плотности вероятности относительно поверхности. Таким образом, обнаружено, что различная координация поверхностных атомов в пленках (111) и (110) значительно влияет на проводящие свойства пленок, варьируя их от узкозонных полупроводников до полуметаллов и металлов. Прослежена эволюция поверхностных состояний с увеличением толщины пленок.

Кроме этого в пленках Bi(111) была обнаружена гибридизация между поверхностными состояниями и состояниями квантовой ямы, в результате чего зоны поверхностных состояний становятся вблизи точки  $\bar{M}$  состояниями типа квантовой ямы и теряют свой спин-расщепленный характер, так как их плотность заряда больше не локализована на поверхности и становится нечувствительной к потере инверсии.

Результаты, полученные для свободно стоящих пленок  $\text{Bi}(111)$ , были использованы для объяснения результатов эксперимента по баллистической эмиссии электронов через границу раздела металл-полупроводник. Использование полученных результатов оказалось оправданным в силу того, что тонкие пленки  $\text{Bi}(111)$  очень инертны и при эпитаксиальном осаждении на кремниевую подложку, почти не взаимодействуют с ней. Это во многом предопределяет тот факт, что ультратонкие пленки  $\text{Bi}(111)$  могут без особых искажений и напряжений наноситься на кремниевые подложки различной ориентации. Сопоставляя электронную структуру пленки  $\text{Bi}(111)$  и поверхностей  $\text{Si}(111)$  и  $\text{Si}(100)$  было установлено, что различия токов в экспериментах баллистической электронной эмиссионной микроскопии, наблюдаемых на границах раздела  $\text{Bi}/\text{Si}(100)$ – $(2 \times 1)$  и  $\text{Bi}/\text{Si}(111)$ – $(7 \times 7)$  обусловлено сохранением латерального импульса электронов на границе металлом/полупроводник.

В работе впервые было изучено электронное строение пленок  $\text{Bi}$  в структуре типа черного фосфора ( $A17$ ). Обнаружено, что в этих пленках наблюдается снижение плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми благодаря стабилизации атомной кристаллической структуры за счет образования спаренного слоя. Механизм этого процесса аналогичен механизму стабилизации полупроводникового объемного черного фосфора. Наблюдается хорошее согласие результатов первопринципных расчетов, полученных с  $\text{COB}$ , с результатами измерений сканирующей туннельной спектроскопии [A13].

Результаты пятой главы опубликованы в работах [A14, A12, A8, A13, A15].

**В шестой главе** исследовалось электронное строение и атомная структура ультратонких пленок  $(111)$  и  $(110)$  упорядоченного сплава  $\text{BiSb}$ . Установлено, что для объемного материала упаковка бислоев в последовательности  $\dots\text{Bi-Sb-Bi-Sb}\dots$  на  $30 \text{ мэВ/атом}$  энергетически более выгодна, чем в последовательности  $\dots\text{Sb-Bi-Bi-Sb}\dots$ . То есть, структурно сплав характеризуется формированием бислоев  $\text{Bi-Sb}$  с сильными межатомными связями внутри бислоя, в то время как связи в бислоях  $\text{Sb-Sb}$  и  $\text{Bi-Bi}$  значительно слабее. Как для объемного материала, так и для всех рассмотренных пленок обнаружено, что их электронная структура сильно зависит от типа чередования бислоев  $\text{Bi-Sb}$ . Это хорошо демонстрируют рис. 12 и рис. 13. Уже в самых тонких пленках  $(111)$  можно найти интересные топологии контура Ферми, и даже если эти состояния не являются топологически защищенными, зависящее от спина рассеяние на поверхности может привести к интересным свойствам спин-зависимого транспорта. Видно, что в отличие от пленок  $(111)$ ,

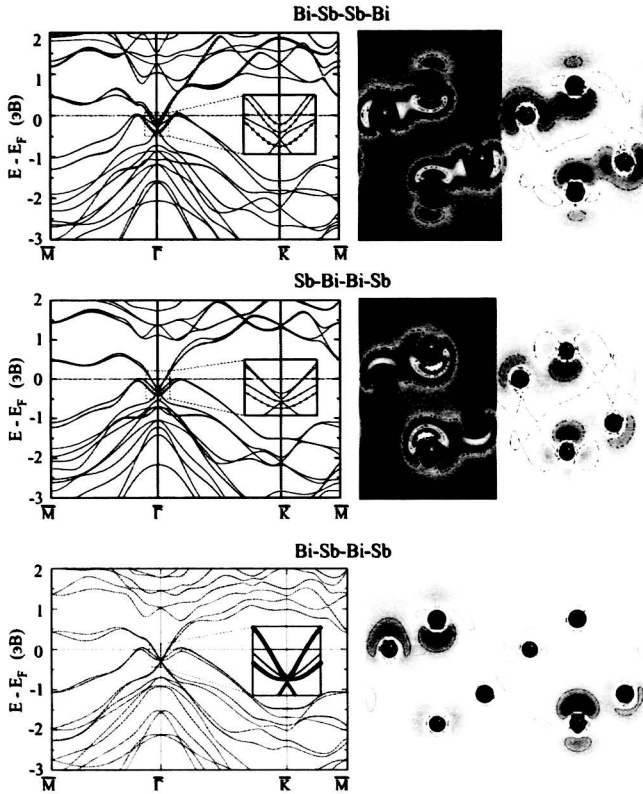


Рис. 12. Слева: электронная структура четырехслойных пленок BiSb(111) с укладкой атомов в последовательности, показанной сверху. Синяя и красная линии показывают результаты расчетов без учета и с учетом СОВ, соответственно. Размер точек соответствует весу состояний в вакууме. На вставке показана увеличенная зонная структура вокруг точки  $\bar{\Gamma}$ . В средней и правой панели показаны, соответственно, зарядовая и спиновая плотности для состояния в точке  $0.08\bar{\Gamma M}$  на  $E_F$ . Изолинии на обоих рисунках показывают плотность с шагом  $3\text{me}^- \text{ а.е.}^{-3}$ ; на рисунке спиновой плотности, красный и синий цвета показывают положительное и отрицательное значения, соответственно.

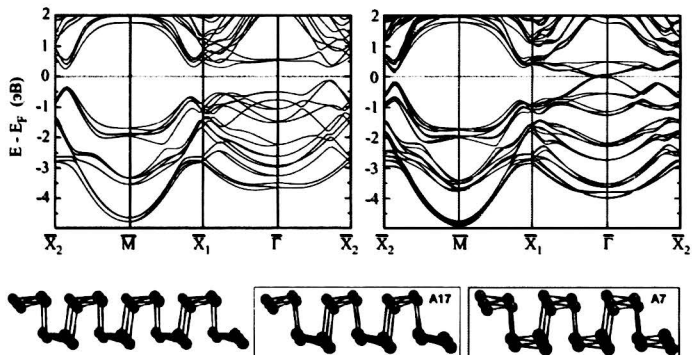


Рис. 13. Слева: зонная структура пленки BiSb(110), атомная структура которой показана на левом нижнем рисунке. Красными линиями показан расчет с учетом, а синими линиями – без учета СОВ. Справа: зонная структура (включающая СОВ) пленки BiSb, атомы в которой упорядочены как показано на нижних среднем и правом рисунках. Черные линии соответствуют структуре A7, а красные - изогнутой структуре A17.

пленки (110) являются в большинстве случаев изоляторами.

Были также рассмотрены квазиодномерные структуры – вырезанные из изучаемых пленок узкие ленты, на краях которых в запрещенной щели были обнаружены хорошо определенные краевые состояния (рис. 14).

Результаты шестой главы опубликованы в работе [A18].

**В седьмой главе** изучалось электронное строение металлических систем с адсорбированными слоями: Co/Cu(001) и Bi/Cu(111). В качестве примера на рис. 15 приведена рассчитанная электронная структура системы Co/Cu(001). Видно, что у нее на уровне Ферми присутствуют лишь электронные состояния кобальта со спином вниз, что говорит о перспективности этой системы для использования в качестве одной из компонент спинового фильтра.

Системы перестраиваемых квантовых ям представляются очень привлекательными с точки зрения приложений новых материалов, использующих Рашба расщепленные состояния для спинтронных устройств, поскольку асимметричный захват носителей заряда поверхностным потенциалом и потенциалом интерфейса должны влиять на спин-орбитальное расщепление электронных состояний. Тем не менее, гигантского спин-орбитального

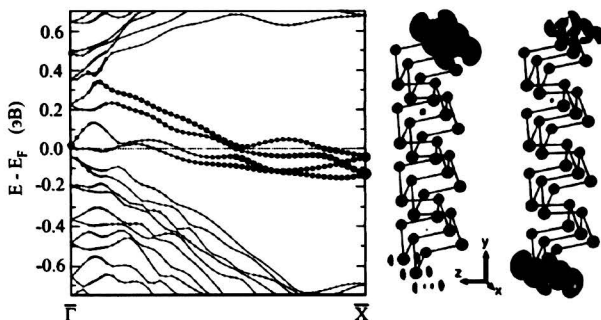


Рис. 14. Электронная структура ленты BiSb(110) (слева) и соответствующие структурные модели (в середине и справа). В запрещенной щели имеется два краевых состояния, расщепленных СОВ. Размер красных символов показывает вес состояний на краю оканчивающемся Sb, размер синих символов – на краю оканчивающемся Bi. В средней и правой панели рисунка показано распределение зарядовой плотности состояний в точке  $\bar{M}$  для краев, оканчивающихся атомами Sb и Bi, соответственно. Система координат показывает нормаль к поверхности в z-направлении.

ного расщепления, аналогичного наблюдаемому в сплавах, ожидать нельзя, так как атомы покрытия на квантовых ямах не перемешаны с атомами подложки. Действительно, к настоящему моменту найдено только очень слабое расщепление состояний квантовых ям, где разделение по энергии между зонами даже меньше, чем естественная ширина линии. Это объясняется тем, что зарядовая плотность состояния находится слишком далеко от поверхности или интерфейса, чтобы испытывать на себе градиент потенциала. Кроме того утверждалось, что состояния квантовых ям являются стоячими волнами и, следовательно, не должны проявлять расщепление Рашбы, или что результирующий эффект конкурирующих процессов как на поверхности, так и на интерфейсе снижает спин-орбитальное расщепление в системах квантовых ям.

Проведенное исследование системы Bi/Cu(111) позволило обнаружить гигантское спин-орбитальное расщепление состояний квантовой ямы в незанятой части электронного спектра монослоя Bi, характеризуемое параметром Рашбы  $\alpha_R$ , равным 1.73 и 2.16 эВ·Å в зависимости от направления волнового вектора в ПЗБ. На рис. 16 показаны электронная структура рассматриваемой системы и “плотности заряда” состояний квантовой ямы, порожденных адсорбатом. (Кавычки указывают на условность термина “плотность заряда”

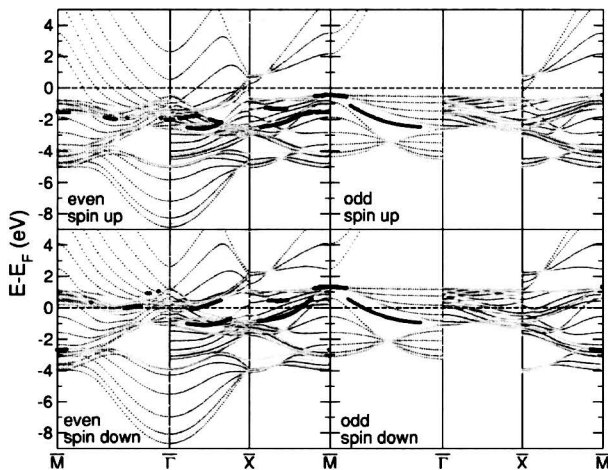


Рис. 15. Электронная структура 13-слойной релаксированной пленки (001) ГЦТ Co. Параметр решетки в плоскости поверхности равен соответствующей величине для пленки Cu(001). В левой и правой панелях показаны состояния, соответственно, четные и нечетные относительно зеркальной плоскости, параллельной вектору  $k$  и перпендикулярной к поверхности. Темно-серые и светло-серые символы показывают состояния, соответственно, четные и нечетные относительно отражения в плоскости  $z$ . Поверхностные состояния (состояния, локализованные в поверхностном слое более, чем на 50%) отмечены черными кружками.

для незанятых состояний.) Видно, что с увеличением энергии вес состояний в области вакуума увеличивается (размер символов на рис. 16). Рассмотрение их орбитального состава показало, что все они образованы преимущественно орбиталями  $p_y$ -типа. Поэтому увеличение делокализации в направлении вакуума может быть истолковано как эффективное снижение вакуумного барьера для высоколежащих состояний. Как видно из зонной структуры, это строго следует из величины расщепления рашбаковского типа. Так, занятое состояние с энергией  $-1.0$  эВ в основном локализуется внутри слоя  $V_i$ , и поэтому почти не испытывает на себе действие разности потенциалов на границе между пленкой и подложкой, а также пленкой и вакуумом. Волновые функции незанятых состояний “чувствуют” эту разность потенциалов и индуцированная этим асимметрия формы их волновых функций проявляет себя намного большим спиновым расщеплением.

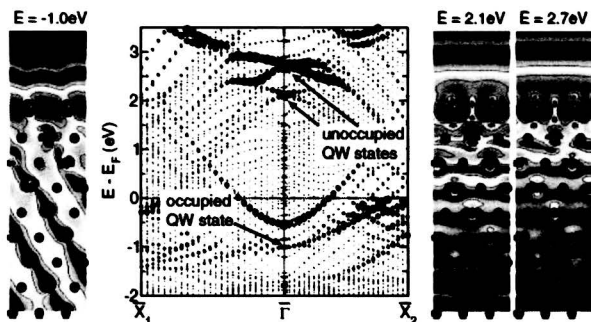


Рис. 16. Зонная структура соизмеримого монослоя Bi на поверхности Cu(111) (в центре). Красным цветом показаны незанятые, а синим - занятые состояния квантовых ям, порожденные атомами Bi; состояния Cu показаны черным цветом. Размеры символов соответствуют весу состояния в вакууме. Для большей наглядности, вес занятых состояний (показаны синим цветом) умножен на 5. По краям рисунка показаны сечения зарядовой плотности в точке  $\Gamma$  для трех состояний, порождаемых атомами Bi: слева - занятое состояние с энергией  $E - E_F = -1.0$  эВ, справа - два незанятых состояния с энергиями  $E - E_F = 2.1$  и  $2.7$  эВ. Сечения показывают восемь верхних слоев Cu и проходят через два атома Bi. Поверхностные состояния Cu с противоположной свободной стороны пленки (не покрытой монослоем Bi) показаны черными кружками.

Таким образом, можно утверждать, что обнаружено существование состояний квантовой ямы нового (второго) типа, характерной особенностью которого является гигантские спин-орбитальное расщепление электронных состояний. Этот вывод полностью подтверждается результатами экспериментов по двухфотонной фотоэмиссии с угловым разрешением.

Результаты седьмой главы опубликованы в работах [A10, A16].

**В Заключение** приведены основные выводы и результаты работы:

1. Выявлено влияние учета скалярно-релятивистских поправок и спин-орбитального взаимодействия на атомную и электронную структуры поверхностей тяжелых немагнитных металлов. В частности показано, что:
  - спин-орбитальное взаимодействие играет определяющую роль в формировании электронно-энергетического спектра тяжелых немагнитных металлов и заметно

сказывается на их атомной структуре:

- величина спинового расщепления электронных состояний немагнитных металлов определяется асимметрией волновой функции состояния вблизи атомного ядра, характеризуемой отношениями вкладов различных ее  $l$ -компонент расщепления по сферическим гармоникам.
2. На примерах плоской и винциальной поверхностей Au(111) в первом порядке теории возмущения показано, что единственным важным вкладом в спин орбитальное расщепление зон поверхностных состояний является вклад от области, лежащей в непосредственной близости от атомных ядер. Благодаря быстрому затуханию поверхностного состояния в объем материала заметный вклад дают только первые два-три поверхностных атомных слоя.
  3. Исследована атомная и электронная структуры поверхностей (100), (110) и (111) висмута. Обнаружено, что релаксация этих поверхностей имеет сложный характер и чувствительна к учету релятивистских поправок. В отличие от поверхностей (111) и (110), релаксация на поверхности (100) имеет осциллирующий характер и медленно затухает в объем кристалла. В случае электронных зон основной эффект обусловлен спин орбитальным взаимодействием, приводящим к сильному и анизотропному расщеплению поверхностных состояний, значительному изменению их дисперсии и соответствующего контура Ферми. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с данными экспериментов по дифракции медленных электронов и фотоэмиссионных измерений.
  4. В результате исследования электронной и атомной структур ультратонких пленок висмута (111) и (110) обнаружено, что различная координация поверхностных атомов в этих двух случаях значительно влияет на проводящие свойства пленок, варьируя их от узкозонных полупроводников до полуметаллов и металлов. В пленках Bi(111) выявлены состояния квантовой ямы (квантово размерный эффект), вырожденные по спину из-за малой плотности их поверхностного заряда. Вблизи точки  $\bar{M}$  обнаружена гибридизация между этими состояниями и поверхностными состояниями, приводящая к исчезновению спин орбитального расщепления последних.
  5. Изучены атомное и электронное строения ультратонких пленок Bi(110), имеющих структуру типа черного фосфора (A17). Эта кристаллическая структура стабили-

зируется за счет образования спаренного атомного слоя и приводит к снижению плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Механизм этого процесса аналогичен механизму стабилизации полупроводниковой фазы объемного черного фосфора. Наблюдается хорошее согласие результатов первопринципных расчетов, полученных с учетом спин-орбитального взаимодействия, с данными измерений сканирующей туннельной спектроскопии.

6. Исследована атомная и электронная структуры упорядоченного сплава BiSb для объектов различной размерности: объемного кристалла, ультратонких пленок и лент. Обнаружено, что:

- структурно упорядоченный сплав BiSb характеризуется формированием бислоев Bi-Sb с сильными межатомными связями, в то время как связи между атомами одинакового сорта (Sb-Sb и Bi-Bi) значительно слабее;
- в отличие от пленок BiSb(111), пленки BiSb(110) в большинстве случаев являются изоляторами;
- на краях узких лент, вырезанных из пленок BiSb(110) в структуре A17 (черный фосфор), в запрещенной щели имеются ярко выраженные красные состояния.

7. Обнаружено гигантское спин-орбитальное расщепление состояний квантовой ямы в незанятой части электронного спектра монослоя Bi на поверхности Cu(111) с параметром Рашбы  $\alpha_R$ , равным 1.73 и 2.16 эВ·Å в зависимости от направления волнового вектора в двумерной зоне Бриллюэна.

## Список публикаций

- A1. Koroteev Y. M., Bihlmayer G., Gayone J. E. et al. Strong Spin-Orbit Splitting on Bi Surfaces // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 046403.
- A2. Chulkov E. V., Koroteev Y. M., Silkin V. M. Relativistic electronic structure of metal surfaces: first-principles calculation // Surface Science. 1991. Vol. 247. Pp. 115-119.
- A3. Mugarza A., Mascaraque A., Repain V. et al. Lateral quantum wells at vicinal Au(111) studied with angle-resolved photoemission // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. P. 245419.

- A4. Pascual J. I., Bihlmayer G., Koroteev Y. M. et al. Role of Spin in Quasiparticle Interference // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. P. 196802.
- A5. Hofmann P., Gayone J. E., Bihlmayer G. et al. Electronic structure and Fermi surface of Bi(100) // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 195413.
- A6. Mönig H., Sun J., Koroteev Y. M. et al. Structure of the (111) surface of bismuth: LEED analysis and first principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 085410.
- A7. Wegner D., Bauer A., Koroteev Y. M. et al. Surface electronic structures of La(0001) and Lu(0001) // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73. P. 115403.
- A8. Hirahara T., Nagao T., Matsuda I. et al. Role of Spin-Orbit Coupling and Hybridization Effects in the Electronic Structure of Ultrathin Bi Films // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 146803.
- A9. Bihlmayer G., Koroteev Y. M., Echenique P. M. et al. The Rashba effect at metallic surfaces // *Surface Science.* 2006. Vol. 600. Pp. 3888-3891.
- A10. Andreyev O., Koroteev Y. M., Sánchez Albaneda M. et al. Spin-resolved two-photon photoemission study of the surface resonance state on Co/Cu(001) // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74. P. 195416.
- A11. Sun J., Mikkelsen A., Fuglsang Jensen M. et al. Structural determination of the Bi(110) semimetal surface by LEED analysis and *ab initio* calculations // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74. P. 245406.
- A12. Hirahara T., Nagao T., Matsuda I. et al. Quantum well states in ultrathin Bi films: Angle resolved photoemission spectroscopy and first principles calculations study // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75. P. 035422.
- A13. Yaginuma S., Nagaoka K., Nagao T. et al. Electronic Structure of Ultrathin Bismuth Films with A7 and Black-Phosphorus-like Structures // *Journal of the Physical Society of Japan.* 2008. Vol. 77. P. 014701.
- A14. Koroteev Y. M., Bihlmayer G., Chulkov E. V., Blügel S. First-principles investigation of structural and electronic properties of ultrathin Bi films // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 77. P. 045428.

- A15. Bobisch C. A., Bannani A., Koroteev Y. M. et al. Conservation of the Lateral Electron Momentum at a Metal–Semiconductor Interface Studied by Ballistic Electron Emission Microscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P. 136807.
- A16. Mathias S., Ruffing A., Deicke F. et al. Quantum–Well–Induced Giant Spin–Orbit Splitting // *Phys. Rev. Lett.* 2010. Vol. 104. P. 066802.
- A17. Sun J., Wang J., Wells J. et al. Structure and oscillatory multilayer relaxation of the bismuth (100) surface // *New Journal of Physics.* 2010. Vol. 12. P. 063016.
- A18. Bihlmayer G., Koroteev Y. M., Chulkov E. V., Blügel S. Surface– and edge–states in ultrathin Bi–Sb films // *New Journal of Physics.* 2010. Vol. 12. P. 065006.

### **Цитированная литература**

1. Cauchois Y., Manescu I. Spectres d'absorption et niveaux caractéristiques de l'uranium, du platine, et du tungstène // *C.R. Acad. Sci., Paris.* 1940. Vol. 210. Pp. 172–174.
2. Mott N. F. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals // *Proceedings of the Physical Society. Section A.* 1949. Vol. 62, no. 7. Pp. 416–443.
3. Christensen N. E., Seraphin B. O. Relativistic Band Calculation and the Optical Properties of Gold // *Phys. Rev. B.* 1971. Vol. 4. Pp. 3321–3344.
4. Pyykkö P. Relativistic Quantum Chemistry // *Advances in Quantum Chemistry.* 1979. Vol. 11. Pp. 353–409.
5. Mackintosh A. R., Andersen O. K. *Electrons at the Fermi Surface.* Cambridge: Cambridge University Press, 1980.
6. Ast C. R., Höchst H. Fermi Surface of Bi(111) Measured by Photoemission Spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87. P. 177602.
7. Молотков С. Н., Татарский В. В. Электронная структура поверхности (100) висмута // **ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика.** 1987. Т. 5. С. 46–53.

8. Молотков С. Н., Татарский В. В. О происхождении таммовских состояний на поверхности (111) висмута // ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика. 1987. Т. 11. С. 14-22.
9. Молотков С. Н., Татарский В. В. Поверхностные состояния на грани (111) в полуметаллах V группы // ПОВЕРХНОСТЬ. Физика, химия, механика. 1988. Т. 5. С. 17-27.
10. Jezequel G., Petroff Y., Pinchaux R., Yndurain F. Electronic structure of the Bi(111) surface // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. Pp. 4352-4355.
11. Bodenbach M., Höhr A., Laubschat C. et al. Surface electronic structure of Tm(0001) and Yb(111) // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. Pp. 14446-14451.
12. Bauer A., Mühlig A., Wegner D., Kaindl G. Lifetime of surface states on (0001) surfaces of lanthanide metals // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 075421.
13. Kurz P., Bihlmayer G., Blügel S. Magnetism and electronic structure of hcp Gd and the Gd(0001) surface // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 14. Pp. 6353-6373.
14. Schiller F., Heber M., Servedio V. D. P., Laubschat C. Surface states and Fermi surface of ordered  $\gamma$ -like Ce films on W(110) // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 233103.
15. Liu Y., Allen R. E. Electronic structure of the semimetals Bi and Sb // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. Pp. 1566-1577.
16. Agergaard S., Søndergaard C., Li H. et al. The effect of reduced dimensionality on a semimetal: the electronic structure of the Bi(110) surface // New Journal of Physics. 2001. Vol. 3. P. 15.
17. Nagao T., Sadowski J. T., Saito M. et al. Nanofilm Allotrope and Phase Transformation of Ultrathin Bi Film on Si(111)- $7 \times 7$  // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. P. 105501.







102

Тираж 100 экз. Заказ 1061.  
Томский государственный университет  
систем управления и радиоэлектроники.  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40.  
Тел. (3822) 533018.