

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

---

На правах рукописи

Ксёنز Андрей Сергеевич

**Формирование двумерных слоев Sb и Pb: их атомная и электронная  
структура**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Кандидат физ.-мат. наук  
Божко С.И.

Черноголовка 2020 г.

## Оглавление

Оглавление .....	2
Введение .....	5
Глава 1. Обзор литературы .....	13
1.1. Модель свободных электронов .....	13
1.2. Электрон в периодическом потенциале .....	16
1.3. Пайерлсовская неустойчивость. ....	18
1.4. Локальное нарушение пайерлсовского перехода .....	22
1.5 Рост тонких пленок Pb на поверхности Si(111) .....	25
1.6 Модель электронного роста .....	27
1.7. Выбор объектов исследования .....	31
1.7.1. Пайерлсовские полуметаллы Sb(111) и Bi(111) .....	31
1.7.2. Расслоение nanoостровков Pb при росте на вицинальной поверхности Si .....	33
Выводы к Главе 1 .....	35
Глава 2. Методика моделирования в приближении ТФП .....	36
2.1 Уравнение Шредингера для многочастичной задачи .....	36
2.2 Катастрофа Ван Флека .....	39
2.3 Приближение Борна-Оппенгеймера (приближение закрепленных атомов) .....	41
2.4 Приближение невзаимодействующих электронов .....	43
2.5 Принцип Паули .....	45
2.6 Приближение среднего поля (потенциал Хартри) .....	46
2.7 Уравнение Хартри-Фока .....	48
2.7 Приближение Томаса-Ферми .....	49

2.8 Теория функционала плотности .....	49
2.8.1 Полная энергия основного состояния .....	50
2.8.2 Теоремы Хоэнберга-Кона.....	50
2.8.3 Самосогласованные уравнения Кона-Шэма .....	53
2.8.4 Обменно-корреляционные функционалы.....	56
2.8.5 Численное решение уравнений Кона-Шэма .....	59
2.9 Программа VASP .....	62
2.10 Моделирование СТМ изображений .....	62
2.11 Создание структур и выбор параметров расчетов.....	63
2.11.1 Моделирование объемного кристалла .....	63
2.11.2 Моделирование поверхности.....	67
Выводы к главе 2.....	70
Глава 3. Локальное нарушение пайерлсовского перехода на поверхности Sb(111) .....	71
3.1 Кристаллическая структура Sb(111) .....	71
3.2 Атомная структура дефекта .....	73
3.3 Энергетические вклады дефектов .....	75
3.4 Электронная структура дефекта .....	78
3.5 Зонная структура Sb и поверхностные состояния на поверхности Sb(111) .....	80
Выводы к Главе 3 .....	85
Глава 4. Особенности интерфейса тонкой пленки Pb и Sb(111) .....	87
4.1 Атомная структура тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111).....	87
4.2 Моделирование СТМ изображения тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111). .....	89

4.3 Перераспределения заряда на интерфейсе Pb/Sb(111).....	90
Выводы к Главе 4 .....	92
Глава 5. Формирование двойниковой границы в тонкой пленке Pb(111).....	93
5.1 Энергия образования планарного дефекта.....	93
5.2 Моделирование кристаллической структуры с двойниковой границей в тонкой пленке. ....	95
5.3. Начальная стадия формирования двойниковой границы .....	99
5.3.1. Одиночный атом на поверхности Pb(111).....	100
5.3.2. Формирование кластера атомов на поверхности Pb(111).....	104
5.3.3. Формирование димеров Pb на поверхности Pb(111).....	106
Выводы к Главе 5 .....	108
Заключение .....	109
Приложения .....	111
Приложение 1. Метод оценки энергии напряжения слоистой структуры ..	111
Благодарности.....	113
Список использованной литературы.....	114

## Введение

**Актуальность темы.** Современный уровень развития технологии привел к созданию качественно новой элементной базы современной микроэлектроники. Реализуемые в настоящее время тонкопленочные многотерминальные гибридные системы имеют субмикронные (нанометровые) размеры структурных элементов. Длина волны носителей тока в таких системах сравнима с их размерами. Физические явления, протекающие в таких элементах существенно зависят от их размера. В электронном транспорте важную роль играет квантование электронного спектра. В этих условиях определяющим фактором является свойства поверхности элементов, наличие двумерных дефектов. Особое внимание в настоящее время уделяется исследованиям в области спинтроники. Это связано с открытием нового класса соединений – топологических изоляторов, слоистых материалов, в которых спин-орбитальное взаимодействие существенно изменяет электронный транспорт.

Топологические поверхностные состояния в Sb локализованы в поверхностном слое толщиной 10 нм. Линейная дисперсия электронов поверхностных состояний в виде однократно вырожденных безмассовых дираковских конусов является следствием симметрии поверхности [1, 2]. При этом направление спина электрона перпендикулярно направлению его импульса, и электроны с противоположными направлениями импульса имеют противоположно направленные спины. Прямым следствием наличия такой спин-импульсной связи является то, что рассеяние электронов на немагнитных примесях подавлено. Однако, рассматривая дефекты как локальное нарушение симметрии, можно предположить изменение электронных поверхностных состояний в локальной области, что существенно изменит свойства поверхностного слоя топологических систем и наноструктур на их основе. Одним из наиболее интересных механизмов возникновения дефектов является возмущения электронной системы. Этот механизм может быть актуален в слоистых системах подобных пайерлсовским диэлектрикам, где образование слоистой кристаллической структуры обусловлено модуляцией электронной плотности. Альтернативной возможностью реализации периодической модуляции

электронной плотности является образование стоячих электронных волн в тонких металлических пленках Pb, Ag, Au и др. Несмотря на обширные исследования взаимодействия электронной и решеточной подсистем, которые, в частности, были инициированы развитием исследований сверхпроводящих систем, вопросы образования дефектов кристаллической решетки, сформированных благодаря процессам, протекающим в электронной системе, фактически никто не затрагивал. Поэтому исследование образования дефектов кристаллической решетки из-за возмущения электронной системы является весьма актуальной задачей современной физики твердого тела с фундаментальной точки зрения. Эти исследования имеют большое прикладное значение по двум причинам: генерация дефектов кристаллической решетки модифицируют взаимодействие электронов проводимости с ионной подсистемой или остовом, что является возможностью создания материалов с заданными свойствами; с точки зрения возможных приложений ультратонкие плёнки пайерлсовских диэлектриков (Sb, Bi и др) рассматриваются как новые перспективные материалы для разработки элементов спинтроники, создания каналов бездиссипативного электронного транспорта, термоэлектрических преобразователей.

**Целью работы** является исследование атомной и электронной структуры слоистого полуметалла Sb и двумерных слоев Pb в слоистой структуре Pb(111)/Si(7 7 10).

Особое внимание уделено влиянию структуры электронной подсистемы на формирование дефектов кристаллической структуры. Исследования проводились в рамках модельных расчетов в приближении ТФП.

В работе решались следующие основные **научные задачи**:

1. Исследовать влияние локального нарушения пайерлсовского перехода на кристаллическую и электронную структуру Sb при разрыве ковалентных связей на поверхности Sb(111).
2. Изучить атомную и электронную структуру ультра тонких пленок Pb на поверхности Sb(111).

3. Исследовать влияние образования стоячей электронной волны на расслоение наностроек Рb на поверхности Si.

### **Научная новизна, практическая значимость**

Научная новизна результатов, полученных в рамках исследовательской работы, связана с последовательным и детальным исследованием влияния электронной подсистемы на формирование локального нарушения кристаллической структуры и образование дефектов, приводящих к формированию двумерных слоев. Впервые показано, что при разрыве ковалентных связей на поверхности (111) пайерлсовского полуметалла Sb вблизи поверхности возникает деформация кристаллической решетки, которая может быть описана в рамках SSH модели топологическим солитоном толщиной  $\approx 2$  нм. Рассчитана дисперсия электронов, локализованных на солитоне, показано, что солитон существенно влияет на транспортные свойства приповерхностного слоя. Впервые показано, что образование стоячих электронных волн с фермиевским волновым вектором в тонком слое ГЦК структуры Рb приводит к образованию двумерного дефекта – двойниковой границы. Это приводит к расслоению наностроек Рb и квантованию электронного спектра в них.

Sb принадлежит к недавно открытому классу веществ – топологическим изоляторам. Из-за особенностей электронного спектра поверхностных состояний, топологические изоляторы являются перспективными материалами современной спинтроники. Поэтому результаты настоящей диссертации, связанные с исследованием структуры и дисперсии электронов в приповерхностной области, следует учитывать при проектировании элементной базы спинтроники.

В настоящее время одним из бурно развивающихся направлений является электроника включающая свехпроводящие элементы. Напомним, что первые элементы квантовых компьютеров – свехпроводящие Q-биты - реализованы на джозефсоновских переходах. Дефекты кристаллической структуры, например, двойниковые границы, существенно меняют параметры свехпроводящего конденсата. Поэтому, предложенный новый механизм образования двумерных

дефектов в одном из классических сверхпроводников Pb следует учитывать при разработке технологии изготовления новых элементов сверхпроводящей электроники.

**Методы исследования.** Для реализации поставленных задач использовалось компьютерное моделирование в рамках теории функционала плотности, с использованием программного обеспечения Vienna Ab-Initio Simulation Package.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Нарушение ковалентных связей при модификации поверхности Sb(111) приводит к возникновению нового типа двумерных дефектов – солитонов.
2. Осаждение ультратонкой пленки Pb на поверхность Sb(111) не приводит к нарушению ковалентных связей Sb.
3. Сильное взаимодействие между атомами Sb и Pb на интерфейсе ультратонкой пленки Pb/Sb(111) приводит к перераспределению заряда и подавлению плотности состояний на атомном слое Pb, что, по-видимому, является причиной подавления сверхпроводимости.
4. Образование слоистой структуры в наноструктурах Pb на vicинальной поверхности Si(7 7 10) обусловлено взаимодействием электронной и ионной подсистемы. В роли межслоевых границ выступают двойниковые границы, являющиеся стенками квантовых ям, в которых образуются стоячие электронные волны с фермиевским волновым вектором.
5. Система электронов проводимости может оказывать значительное влияние на процессы самоорганизации кристаллической структуры.

#### **Степень достоверности**

Компьютерное моделирование в рамках теории функционала плотности сопровождалось сравнением с результатами как экспериментальных, так и теоретических работ. Большая часть полученных результатов имеют хорошее

согласие с данными, доступными в литературе. Для расчетов использовался программный пакет Vienna Ab-Initio Simulation Package, который весьма успешно применяется для данного типа задач. Точность вычислений контролировалась путем анализа сходимости исследуемых параметров.

**Личный вклад.** Автор проводил первопринципные вычисления электронной и кристаллической структуры исследуемых материалов. Принимал активное участие в дискуссиях позволяющих наиболее полно раскрыть потенциал данного направления исследования.

**Вклад соавторов.** Все результаты по теме были опубликованы в соавторстве с научным руководителем к.ф.-м.н. Божко С.И. и научным консультантом д.ф.-м.н. Ионовым А.М., которые занимались постановкой задачи и проводили руководство исследованиями. Группа проф. Родичева Д. (Париж) предоставила результаты СТМ эксперимента по исследованию тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111).

### **Апробация работы**

Основные результаты по теме диссертационной работы опубликованы в четырех статьях:

1. Chekmazov, S.V. Nontrivial evolution of the Sb(1 1 1) electronic and atomic structure after ion irradiation / S.V. Chekmazov, A.A. Smirnov, **A.S. Ksenz**, S.I. Bozhko, A.M. Ionov, S.G. Protasova, A.A. Kapustin, O.Yu. Vilkov, E.A. Levchenko // Materials Letters. – 2019. – Vol. 240. – P. 69–72.
2. Vincent, T. Strong coupling and periodic potential at the Pb/Sb(111) interface / T. Vincent, S. Vlaic, S. Pons, Tianzhen Zhang, H. Aubin, V.S. Stolyarov, **A.S. Ksenz**, A.M. Ionov, S.V. Chekmazov, S.I. Bozhko, D. Roditchev // Physical Review B. – 2018. – Vol. 98, N 15. – P. 155440.
3. Божко, С.И. Ab initio моделирование локального нарушения пайерлсовского перехода на поверхности Sb (111) / С.И. Божко, **А.С. Ксёнз**, А.М. Ионов, С.В.

- Чекмазов, Е.А. Левченко // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2018. – Т. 107, Вып. 12. – С. 805–809.
4. Bozhko, S.I. Simulation of Lead Nanoislands Growth using Density Functional Theory / S.I. Bozhko, **A.S. Ksenz**, A.M. Ionov, D.A. Fokin, V. Dubost, F. Debontridder, T. Cren, D. Roditchev // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 332–336.

и обсуждались на следующих конференциях:

1. Bozhko, S.I. DFT simulation of the Local Violation of a Peierls Transition at the Sb(111) / S.I. Bozhko, **A.S. Ksenz**, A.M. Ionov, S.V. Chekmazov // I Международная конференция «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов»: сб. тр. – 2019. – С. 118.
2. Bozhko, S. Scanning tunneling microscopy of surface states in topological insulators / S. Bozhko, **A. Ksenz** // International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering University of Aveiro : proceedings. – 2018. – P. 45.
3. Smirov, A. Exotic behavior of topological semimetal SB (111) / A. Smirov, S. Bozhko, S. Chekmazov, A. Ionov, **A. Ksenz**, A. Kapustin, O. Vilkov // Program and Book of Abstracts of 15th European Vacuum Conference («EVC – 15») : proceedings. – 2018. – P. 94.
4. Bozhko, S.I., **Ksenz A.S.** DFT simulations of Sb(111) surface states. / S.I. Bozhko, **A.S. Ksenz** // International Conference on Computer Simulation in Physics and beyond : proceedings. – 2017. – P. 76.
5. **Ksenz, A.S.** A new mechanism of twin boundary formation / **A.S. Ksenz**, S.I. Bozhko, A.M. Ionov // III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures : proceedings. – 2017. – P. 67.
6. Bozhko, S.I. DFT modeling of electronic growth of Pb nanoislands on Si(557) surfaces / S.I. Bozhko, **A.S. Ksenz**, A.M. Ionov // сборник трудов Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments, Physics Boat 2015 : proceedings. – 2015. – P. 48.

7. Ксёэнз, А.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ РОСТА НАНООСТРОВКА СВИНЦА В ПРИБЛИЖЕНИИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ / А.С. Ксёэнз, С.И. Божко, А.М. Ионов // Научной Сессии НИЯУ МИФИ-2015 : сб. тр. – 2015. – С. 159.
8. Ксёэнз, А.С. Моделирование начальных стадий роста нанобъектов свинца в приближении теории функционала плотности / А.С. Ксёэнз // XVIII Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «молодежь и наука» : сб. тр. – 2014. – С. 29-30.
9. Bozhko, S.I. Electronic growth of Pb nanoislands on Si(557) surfaces- STM studies and DFT modeling / A.M. Ionov, S.I. Bozhko, A.S. Ksyonz // 5 International Conference Modern trends in Physics Research MTPR-2014 : proceedings. – 2014 – P. 32.
10. Божко, С.И., Электронный рост и двойникование при росте наностроек металлов / С.И. Божко, А.С. Ксёэнз, А.М. Ионов, Д.А. Фокин, V. Dubost, F. Debontridder, T. Cren, D. Rodichev // XVIII Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника» : сб. тр. – 2014. – С. 233-234.
11. Божко, С.И. Электронный рост наностроек pb на поверхности Si(7 7 10) / С.И. Божко, А.С. Ксёэнз, А.М. Ионов // X конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ – 2014» : сб. тр. – 2014. – С.47.
12. Ionov, A.M. Electronic Growth and Stratification in Pb Nanoislands. / A.M. Ionov, A.S. Ksyonz, D.A. Fokin, S.I. Bozhko, F. Debontridder, T. Cren, D. Roditchev // IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: Структура, Свойства, Технологии» : сб. тр. – 2013. – С. 216.
13. Ionov, A.M. Electronic Growth and Stratification in Pb Nanoislands. / A.M. Ionov, A.S. Ksyonz, D.A. Fokin, S.I. Bozhko, F. Debontridder, T. Cren, D. Roditchev // XVII Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника» : сб. тр. – 2013. – С. 193.

14. Ionov, A.M. Electronic Growth, Stratification and Planar Defects in Pb Nanoislands. / A.M. Ionov, **A.S. Ksyonz**, D.A. Fokin, S.I. Bozhko, F. Debontridder, T. Cren, D. Roditchev // 19th International Vacuum Congress held jointly with the 2013 International Conference on Nanoscience and Technology and other partner conferences (IVC-19/ICN+T 2013/ICSS-15/ITFPC 2013/MIATEC 2013/ CIP 2013/ RSD 2013) : proceedings. – 2013.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, основного материала, изложенного в 5 главах, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 124 страницах, содержит 45 рисунков и 5 таблиц. Список использованной литературы включает 110 наименований.

В **Главе 1** рассмотрены основные аспекты зонной теории, теории пайерлсовского перехода. Представлены основные результаты работ по электронному росту тонких пленок Pb.

В **Главе 2** изложена методика модельных расчетов.

В **Главе 3** представлены результаты исследования образования дефектов кристаллической структуры вследствие локального нарушения пайерлсовского перехода при разрыве ковалентных связей на поверхности Sb(111). Приведены результаты исследования электронной структуры приповерхностного слоя Sb(111) при разрыве ковалентных связей на поверхности Sb(111).

В **главе 4** представлены результаты исследования атомной и электронной структуры ультра тонких пленок Pb на поверхности Sb(111).

В **Главе 5** представлены результаты исследования влияния электронной подсистемы на процесс формирования двойниковой границы приводящей к образованию двумерных слоев Pb и, следовательно, слоистой структуры островков свинца на вицинальной поверхности Si.

В **заключении** сформулированы выводы по диссертационной работе.

## Глава 1. Обзор литературы

Взаимодействие электронной подсистемы и ионного остова широко рассматривалось в современной физике конденсированного состояния, однако следует отметить, что в основном рассматривались структурные аспекты связанные с ионной подсистемой.

Вместе с тем, свойства электронной подсистемы и ее воздействие на структуру поверхности твердого тела может быть ключевым фактором, определяющим характеристики двумерных систем. Этот аспект в физике конденсированного состояний остается до конца не раскрытым.

В настоящее время рассмотрение поведения электронной подсистемы на поверхности слоистых квазидвумерных систем весьма актуально.

### 1.1. Модель свободных электронов

Через три года после того как в 1897 году Томсон открыл электрон, Друде разработал теорию электро- и теплопроводности [3, 4]. При этом, в терминах кинетической теории газов, он рассматривал систему электронов в металле как электронный газ. В рамках этой теории, электроны рассматривались как одинаковые твердые шары, которые двигаются по прямым линиям и могут изменять направления движения лишь в случае столкновения друг с другом. Столкновение рассматривается как кратковременный процесс, и между электронами не действуют никакие силы, кроме тех, которые возникают в момент соударения. Результаты теории Друде позволили качественно объяснить многие явления, наблюдаемые в твердом теле, но давали большие численные расхождения (в металлах дифференциальная термо-ЭДС имеет порядок  $1\text{ мкВ/К}$ , а модель Друде дает значение в 100 раз меньше), а то и вовсе противоречили экспериментальным наблюдениям (в некоторых металлах знак термо-ЭДС был противоположным тому, что предсказывала модель Друде). Впоследствии Зоммерфельд [5], используя квантовую статистическую механику и принцип Паули [6], предложил модель свободного электронного газа, или модель свободных электронов.

В рамках модели свободных электронов предполагается, что наиболее слабо связанные с атомами электроны могут свободно перемещаться по всему объему образца, и вследствие того, что эти электроны являются носителями заряда в металле, их называют электронами проводимости. В рамках этой модели предполагается, что силы, возникающие между электронами проводимости и ионными остовами, пренебрежимо малы. Т.е. полная энергия электронной подсистемы равна кинетической энергии свободно движущихся электронов. Таким образом, для кубического образца размерами  $L \times L \times L$  в рамках данной модели можно написать гамильтониан:

$$H\psi_n = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_n = \varepsilon_n\psi_n \quad (1.1)$$

где  $\varepsilon_n$  энергия электрона массой  $m$  в состоянии  $n$ , описываемого волновой функцией  $\psi_n$ . Для учета движения электрона в ограниченном объеме  $V$ , используют периодические граничные условия Борна-Кармана:

$$\begin{aligned} \psi_n(x+L, y, z) &= \psi_n(x, y, z), \\ \psi_n(x, y+L, z) &= \psi_n(x, y, z), \\ \psi_n(x, y, z+L) &= \psi_n(x, y, z). \end{aligned} \quad (1.2)$$

И решая (1.1) с граничными условиями (1.2) получаем волновую функцию в виде бегущей волны

$$\psi_n(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr}, \quad (1.3)$$

а дисперсия электронов имеет квадратичную зависимость от волнового вектора электронов (Рис. 1а):

$$\varepsilon_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.4)$$

Пусть в рассматриваемом объеме имеется  $N$  электронов. Согласно принципу Паули никакие два электрона не могут находиться в одном и том же состоянии. Таким образом, если рассматривать систему в основном состоянии, то все состояния должны быть заполнены последовательно, начиная с минимального. Энергия, соответствующая наивысшему заполненному состоянию, называется

энергией Ферми. Состояния, соответствующие значениям энергии выше энергии Ферми, в основном состоянии не заняты.

Фактически, если рассмотреть систему в  $k$ -пространстве, то все занятые состояния будут располагаться внутри сферы (Рис. 1с), радиус которой равен волновому вектору  $k_F$ , соответствующему энергии Ферми. Плотность состояний определяется корневой зависимостью (Рис. 1б):

$$n(\varepsilon) = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_F} \quad (1.5)$$

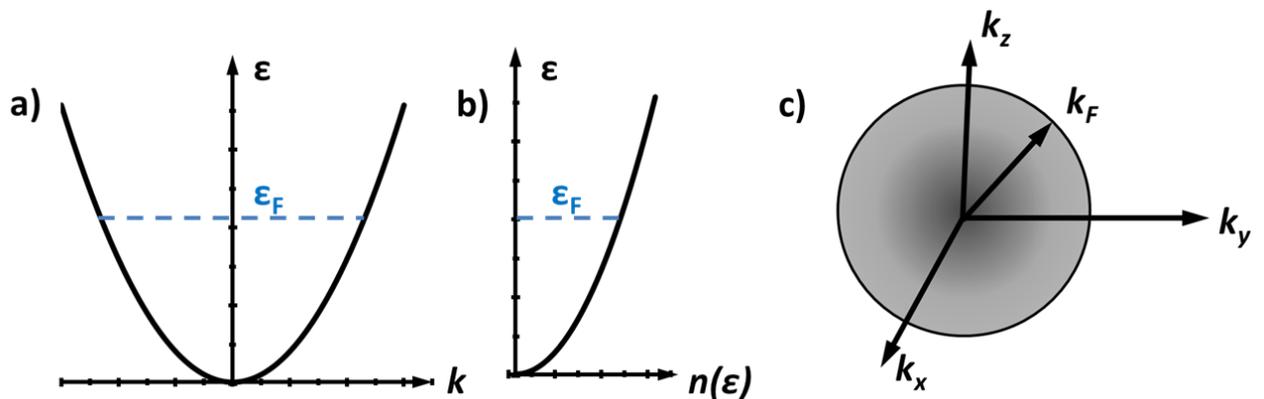


Рис. 1. а) Дисперсия электронов проводимости в модели свободного электрона. б) Плотность состояний электронов в трехмерном случае. Синим обозначена энергия Ферми. в) поверхность Ферми свободного электронного газа в трехмерном случае.

Хотя данная модель и позволила обойти трудности, возникшие в теории Друде, но она имела свои недостатки: коэффициент Холла не зависит от температуры, времени релаксации и напряженности магнитного поля, что противоречит эксперименту; не возможно объяснить температурную зависимость статической электропроводности и т.д. Важно отметить, что данная модель уже в своих допущениях не предполагает взаимодействия с кристаллической решеткой, а этот аспект является критическим, поскольку именно он позволяет провести четкую черту между металлами и диэлектриками, путем введения энергетических зон.

## 1.2. Электрон в периодическом потенциале

Кристаллическая решетка обладает трансляционной симметрией (для реального кристалла локально может быть нарушена в силу различных причин: дефекты, температурные флуктуации и т.д.), и атомную структуру кристалла представляют используя решетку Бравэ [7, 8]. Таким образом, ионные остовы в идеальном кристалле расположены так, что образуют регулярную периодическую структуру, поэтому влияние ионной подсистемы на электронную можно учесть путем введения периодического потенциала:

$$U(r + R) = U(r) \quad (1.6)$$

где  $R$  – радиус вектор узла решетки Бравэ.

Отметим, что задача многих тел, учитывающая взаимодействие электронов с массивными атомными ядрами и парные потенциалы взаимодействия электронов между собой, не имеет аналитического решения. Поэтому для упрощения используют приближение независимых электронов, в котором парное взаимодействие представлено в виде эффективного одноэлектронного потенциала  $U(r)$ . Выбор эффективного потенциала является важным фактором, определяющим точность описания системы. В случае идеального кристалла этот потенциал должен удовлетворять условию (1.6), и использование данного факта позволяет сделать много важных выводов.

Примерный вид потенциала можно получить из качественных соображений: вблизи иона потенциал должен иметь вид потенциала уединенного атома, а в областях между ионами потенциал должен сглаживаться (Рис. 2).

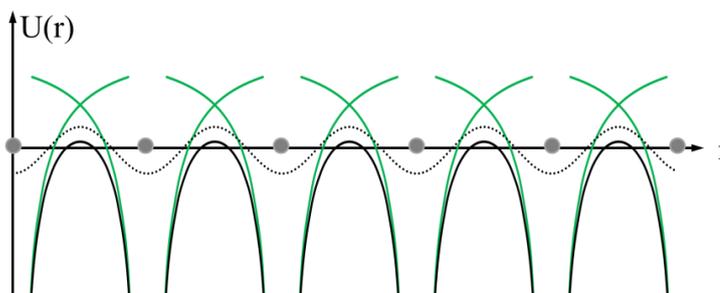


Рис. 2. Псевдопотенциал периодической кристаллической решетки. Кружочки – равновесные положения ионов, сплошная черная линия – псевдопотенциал вдоль линии ионов, точечная черная линия – псевдопотенциал вдоль линии между плоскостями ионов, зеленые линии – потенциал отдельных изолированных ионов.

Гамильтониан электронов, находящихся в периодическом потенциале, можно записать как:

$$H\psi_k = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right) \psi_k = \varepsilon_k \psi_k. \quad (1.7)$$

Как видно из (1.7), уравнение (1.1), описывающие электроны в модели свободных электронов, является частным случаем. В качестве граничных условий, как и в модели свободных электронов используют условия Борна-Кармана (1.2). Трансляционная симметрия кристалла и, как следствие, периодический потенциал позволяет применить теорему Блоха [8]: собственные состояния  $\psi_k$  одноэлектронного гамильтониана (1.7), с условием (1.6), могут быть выбраны так, чтобы их волновая функция имела форму плоской волны, модулированной функцией Блоха с периодичностью решетки Бравэ, т.е.

$$\psi_k(r) = e^{ikr} u_k(r), \quad (1.8)$$

где

$$u_k(r+R) = u_k(r) \quad (1.9)$$

Таким образом, поведение электрона в периодическом потенциале можно описать блоховскими состояниями.

Из теоремы Блоха есть два важных следствия:

1. Волновой вектор, описывающий состояния электрона, определен с точностью до вектора обратной решетки  $G$  кристаллической решетки, т.е.

$$k = k' + G. \quad (1.10)$$

Таким образом, каждому состоянию свободного электрона соответствует некоторое значение приведенного волнового вектора, а зависимость энергии электронов от приведенного волнового вектора представлена на Рис. 3а.

2. Вследствие требования непрерывности энергии как функции волнового вектора и ее производной в каждой точке  $k$ -пространства, а также симметрии кристаллической решетки,  $\frac{d\varepsilon}{dk} = 0$  на границе зоны Бриллюэна.

Из 2-го следствия и условия брэгговской дифракции в дисперсии электрона открывается энергетическая щель (Рис. 3б) [9].

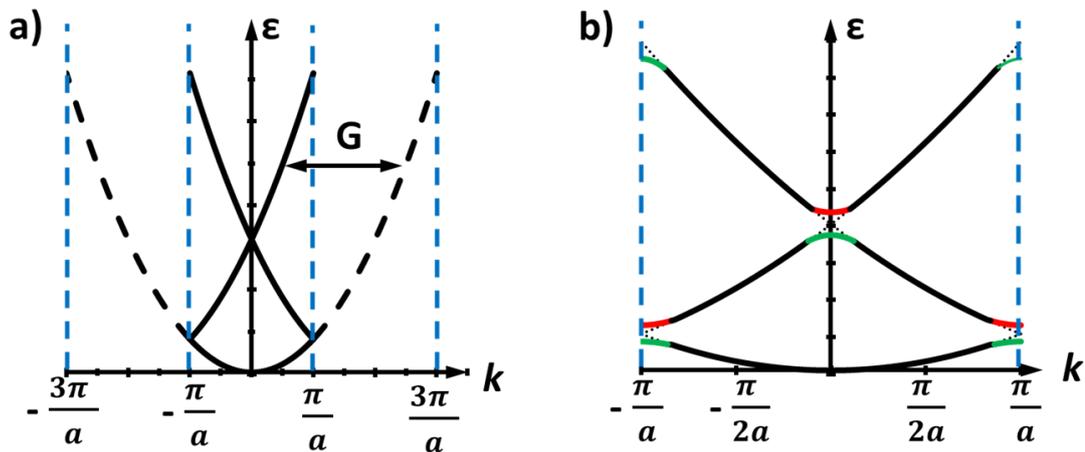


Рис. 3. а) Зависимость энергии электрона от волнового вектора для блоховского состояния свободного электрона. б) энергетическая щель на границе зоны Бриллюэна.

Полученный результат является хорошо известным и является основой зонной теории твердого тела, которая имеет большое значение для понимания процессов происходящих в твердом теле. Одним из важнейших результатов, на который следует обратить внимание, является тот факт, что вследствие изгиба зон на границе зоны Бриллюэна энергия у части электронов понижается (на Рис. 3б обозначен зеленым цветом). На это обратил внимание Пайерлс [9] и предложил модель перехода металл-диэлектрик.

### 1.3. Пайерлсовская неустойчивость.

Пусть в одномерной цепочке атомов, отстоящих друг от друга на расстояние  $a$  приходится по одному свободному электрону на атом. В приближении свободных электронов дисперсия электронов представлена на Рис. 4а, зона заполнена наполовину, т.е. атомная цепочка представляет собой металл. Однако если каждый второй атом сдвинуть так, чтобы период решетки увеличился в два раза, то дисперсия электронных состояний примет вид, представленный на Рис. 4б. Таким образом, в энергетическом спектре открывается щель при волновом векторе равном фермиевскому вектору  $k_F$ , одномерная цепочка в результате удвоения периода становится диэлектриком. Общая энергия системы понизится из-за понижения энергии электронной подсистемы, обусловленной уменьшением

энергии электронов, состояния которых обозначены на Рис. 4b зеленым цветом. Как правило, в результате этого в системе образуются ковалентные связи или увеличивается их доля. Отметим, что именно эти связи определяют основной вклад в выигрыш энергии. Явление пайерлсовской неустойчивости также называют волнами зарядовой плотности (CDW). Пайерлсовская неустойчивость является следствием взаимодействия электронов проводимости с кристаллической решеткой.

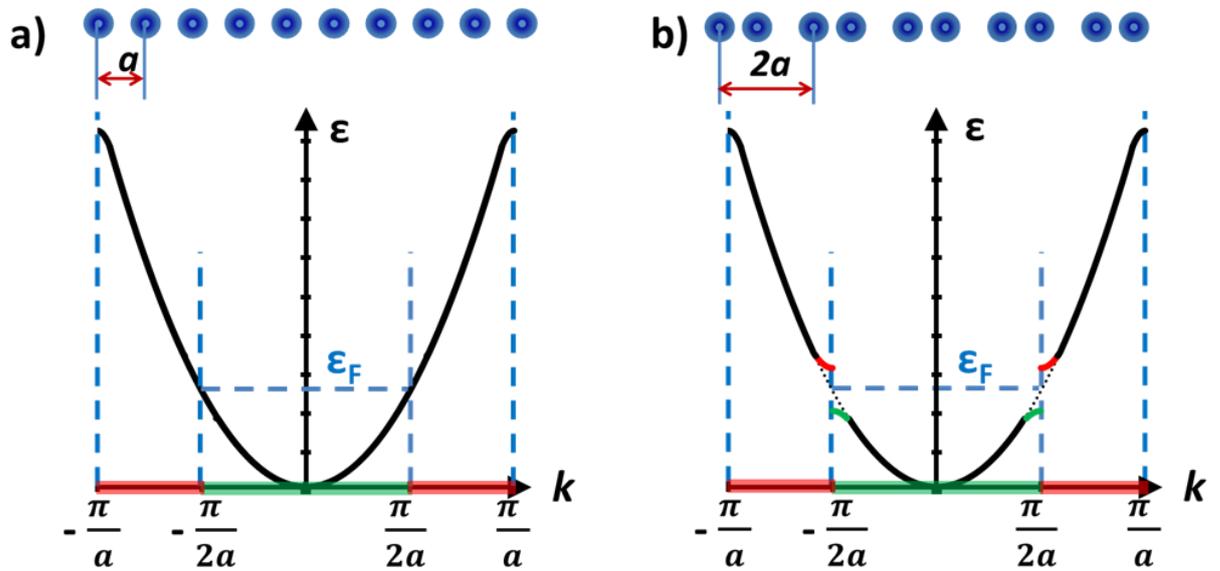


Рис. 4. Дисперсия электронов в линейной цепочке атомов с одним свободным электроном на атом: а) период решетки  $a$ , б) период решетки  $2a$ .

Поскольку динамику решетки достаточно просто описать в терминах теории фононов, то для описания явления пайерлсовской неустойчивости можно провести анализ электрон-фононного взаимодействия. Так, гамильтониан в формализме вторичного квантования имеет следующий вид (гамильтониана Фрелиха [10]):

$$H = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega \left( b_q^+ b_q + \frac{1}{2} \right) + \sum_{k,q} g_q (b_{-q}^+ + b_q) a_{k+q}^+ a_k \quad (1.11)$$

где  $a_k^+$  ( $a_k$ ) и  $b_k^+$  ( $b_k$ ) являются операторами рождения (уничтожения) электронов и фононов с волновыми векторами  $k$  и  $q$ ,  $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$  и  $\omega_q$  — частота нормальных мод,

$g_q$  — константа электрон-фононного взаимодействия. Полные математические выкладки по решению задачи с гамильтонианом в форме (1.11) для

квазиодномерных материалов рассмотрены, например, у Грюнера [11]. Влияние электрон-фононного взаимодействия на колебания решетки описывается при помощи уравнения движения, которое решается в приближении среднего поля. Фононные моды, с учетом электрон-фононного взаимодействия, описываются следующим выражением:

$$\omega_{el-ph,q}^2 = \omega_q^2 + \frac{2g_q^2\omega_q}{\hbar} \chi(q,T) \quad (1.12)$$

где  $\chi(q,T)$  есть функция линейного отклика электронной плотности на потенциал. Анализ выражения (1.12) показывает, что при температуре ниже температуры пайерлсовского перехода происходит смягчение фононной моды и возникновение статической деформации решетки с волновым вектором равным  $2k_F$  (Рис. 5). Температуры перехода для некоторых квазиодномерных кристаллов составляют: 220К ( $TaS_3$ ), 265К ( $(TaSe_4)_2I$ ), в  $NbSe_3$  наблюдаются два перехода при 59К и 144К [12].

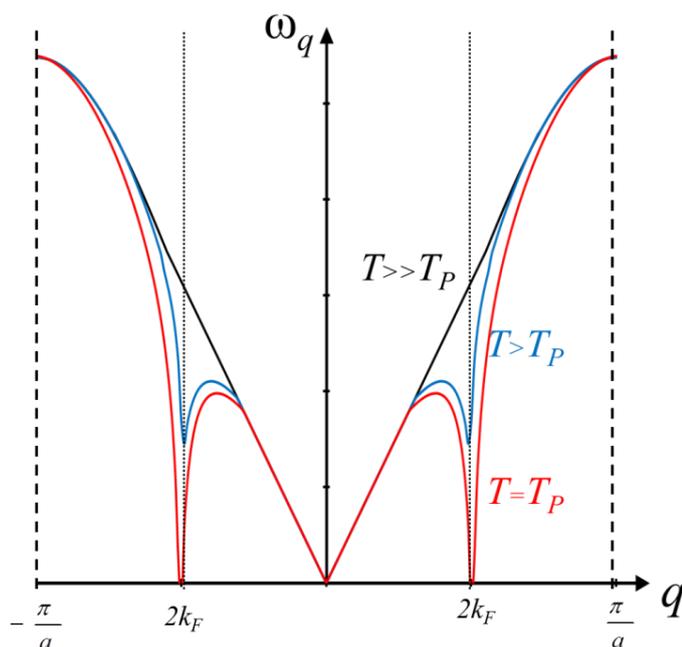


Рис. 5. Дисперсия акустических фононов для различных значений температуры

Решение (1.11) в приближении среднего поля и при использовании канонического преобразования Боголюбова позволяет определить точное выражение для дисперсии электронов вблизи Фермиевского волнового вектора

$$E_k = \begin{cases} \varepsilon_F + (\hbar^2 v_F^2 (k - k_F)^2 + \Delta^2)^{1/2}, & k < k_F \\ \varepsilon_F - (\hbar^2 v_F^2 (k - k_F)^2 + \Delta^2)^{1/2}, & k > k_F \end{cases} \quad (1.13)$$

где параметр порядка определяется как

$$|\Delta| e^{i\phi} = g (\langle b_{2k_F} \rangle + \langle b_{2k_F}^+ \rangle) \quad (1.14)$$

Как было пересказано Пайерлсом на уровне Ферми открывается энергетическая щель, ее величина прямо пропорциональна константе электрон-фононного взаимодействия. Точный расчет разности полных энергий, т.е. энергии электронной системы и упругой энергии кристаллической решетки, системы с совершенной кристаллической решеткой и решетки с волнами зарядовой плотности показывает, что

$$E_{cond} = E_{norm} - E_{CDW} = \frac{n(\varepsilon_F)}{2} \Delta^2 \quad (1.15)$$

где  $E_{cond}$  энергия конденсации. Как видно из (1.15) энергия конденсации имеет положительный знак, вследствие чего основным состоянием рассмотренной системы является система с волнами зарядовой плотности, т.е. система в которой кристаллическая структура под влиянием электронной подсистемы испытала деформацию. Важно заметить, что в основном состоянии наблюдается периодическая модуляция плотности заряда:

$$\rho(x) = \rho_0 \left[ 1 + \frac{\Delta}{\hbar v_F k_F \lambda} \cos(2k_F x + \phi) \right], \quad (1.16)$$

где  $\rho_0$  электронная плотность в металлическом состоянии.

Пайерлсовский переход может быть реализован и в 3-х мерном случае, однако нарушение трансляционной симметрии в этом случае приводит к поверхностям разрыва энергии, которые являются плоскостями в  $k$ -пространстве, в то время как поверхность Ферми в отсутствие искажения является изоэнергетической поверхностью и, потому в общем случае, далека от плоскости. Тем не менее, пайерлсовский переход реализован в Sb, Bi и As, где решетка прафазы должна была быть простой кубической, но, в силу описанного механизма, решетки для этих веществ имеют орторомбическую симметрию (Рис. ба). Пайерлсовский

переход реализуется в одномерных неорганических ( $\text{TaS}_3$ ,  $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ ,  $\text{NbSe}_3$ ) и органических структурах ( $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ,  $(\text{MDT-TTF})_2\text{Au}(\text{CN})_2$ ,  $(\text{CH})_x$ ).

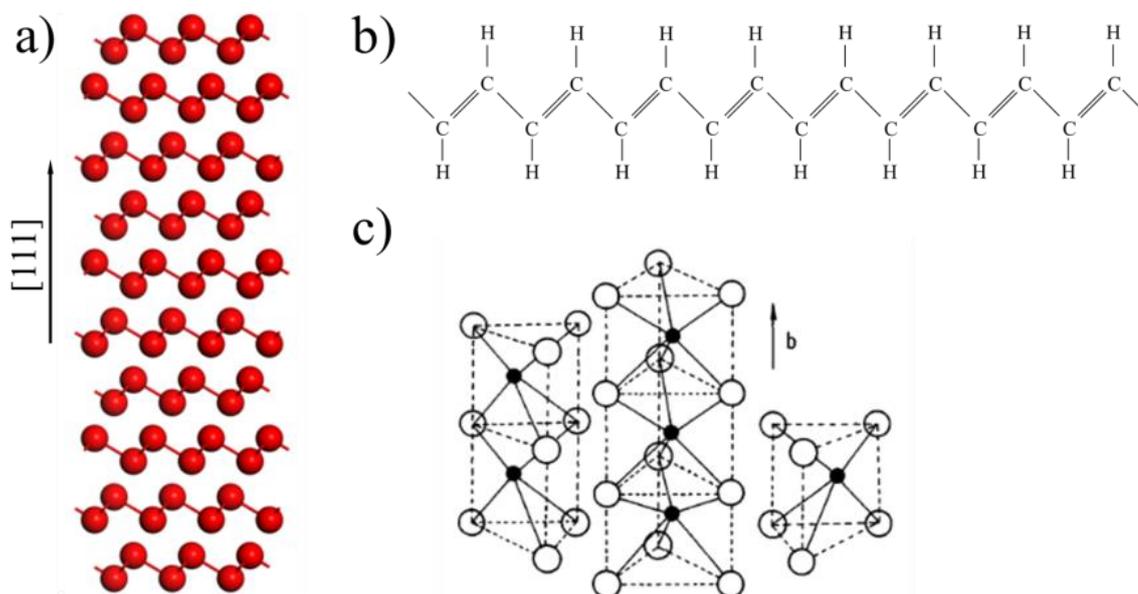


Рис. 6. Схематическое изображение: а) кристаллической структуры  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$ . б) цепочки транс-полиацетилена  $(\text{CH})_x$ . в) квазиодномерных цепочек  $\text{NbSe}_3$  и  $\text{TaS}_3$

Таким образом, можно с полной уверенностью утверждать, что электронная подсистема может оказывать существенное влияние на симметрию кристалла. Одним из интересных малоизученных аспектов в таких кристаллах является природа и свойства дефектов, которые могут приводить к локальному нарушению условий пайерлсовского перехода.

#### 1.4. Локальное нарушение пайерлсовского перехода

Впервые на возможность локального нарушения пайерлсовской неустойчивости для квазилинейной одномерной цепочки полиацетилена  $(\text{CH})_x$  обратили внимание Су, Шифер и Хигер (в рамках, так называемой, SSH модели) [13, 14, 15]. Полиацетилен является самым простым линейно сопряженным полимером, для которого термодинамически стабильной является транс-конфигурация, изображенная на Рис. 7. В структуре транс-полиацетилена есть  $\sigma$  связь ( $sp^2$  гибридизация) и  $\pi$  связь ( $p_x$ ) в плоскости  $x$ - $y$ . Такая димеризация приводит к возникновению двух возможных фаз, изображенных на Рис. 7.

Нетрудно видеть, что эти фазы отличаются лишь положением двойных и одинарных связей, а с термодинамической точки зрения эти фазы эквивалентны. Таким образом, в полиацетилене основное состояние двукратно вырождено. Как следствие, в полиацетилене реализуются особые возбуждения - солитоны. Рассмотрим цепочку полиацетилена с двумя фазами по краям (Рис. 7). Солитон будет локализован в области между двумя фазами основного состояния. Такое возбуждение является уникальным, поскольку в области возбуждения происходит переход от фазы А к фазе В. Солитон определяется как одиночная волна, вызванная нелинейными эффектами в среде, которая обладает постоянной формой; может быть локализована, так что она затухает или приближается к константе на бесконечности; может упруго взаимодействовать с другими солитонами и сохранять свою форму [16].

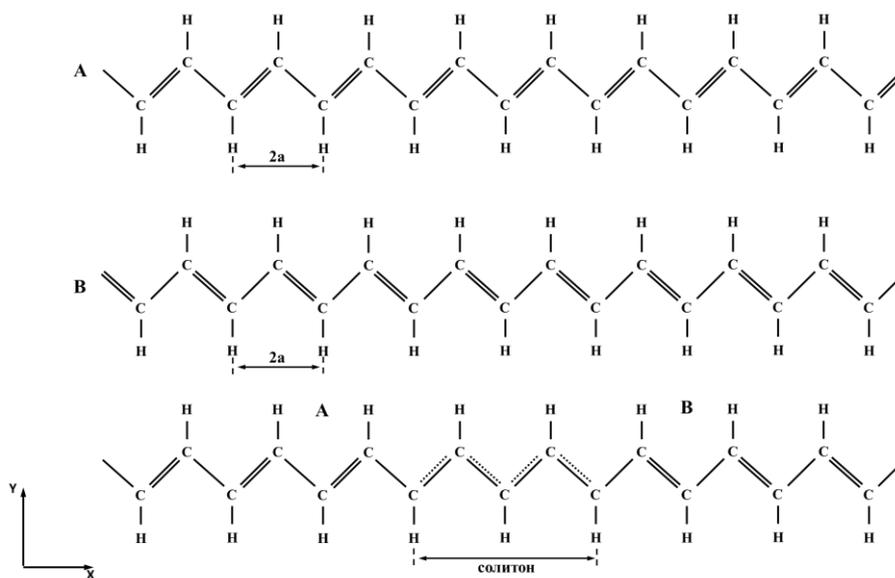


Рис. 7. Схематическое изображение двух эквивалентных фаз А, В и солитона. Положения атомов углерода в линейной цепочке ацетилена описывается конфигурационной координатой:

$$u_n = (-1)^n u \quad (1.17)$$

где  $u = 0.04 \text{ \AA}$  [14] есть половина разности длины двойной и одинарной ковалентных связей. Для такой системы параметр порядка может быть представлен в виде:

$$\psi_n = (-1)^n u_n \quad (1.18)$$

где  $u_n$  определено выражением (1.17), где  $u = u_0$ . В [13, 14], показано, что область между фазами А и В можно описывать в терминах солитона, и параметр порядка в такой системе принимает следующий вид

$$\psi_{0n} = \begin{cases} -u_{n0}, & n \leq -v \\ u_{n0} \tanh(na/l), & -v < n < v \\ u_{n0}, & n > v \end{cases} \quad (1.19)$$

где  $l$  – полуширина солитона,  $v$  – номер связи. Оценка энергии образования солитона показала, что для параметра  $l = 5, 7$  и  $9$  энергия образования солитона  $E_s = 0.6, 0.4$  и  $0.3$  eV соответственно. Следовательно, энергия образования солитона меньше, чем затраты на создание пары электрона и дырки, и солитон является низко энергетическим типом возбуждения. Заметим, что в такой системе могут быть три типа солитонов: заряд ноль спин  $1/2$ , заряд  $\pm e$  спин ноль. Таким образом, в электрически нейтральном полиацителене могут возникать солитоны, на которых локализованы электроны с неспаренным спином. Анализ показал, что солитон является возбуждением с большой мобильностью, т.е. может передвигаться по цепочке и полная энергия в цепи не меняется, фактически неспаренный электрон становится подвижным, и как следствие изолятор становится проводником. Важным является то, что солитон вносит изменения в плотность вероятности Рис. 8.

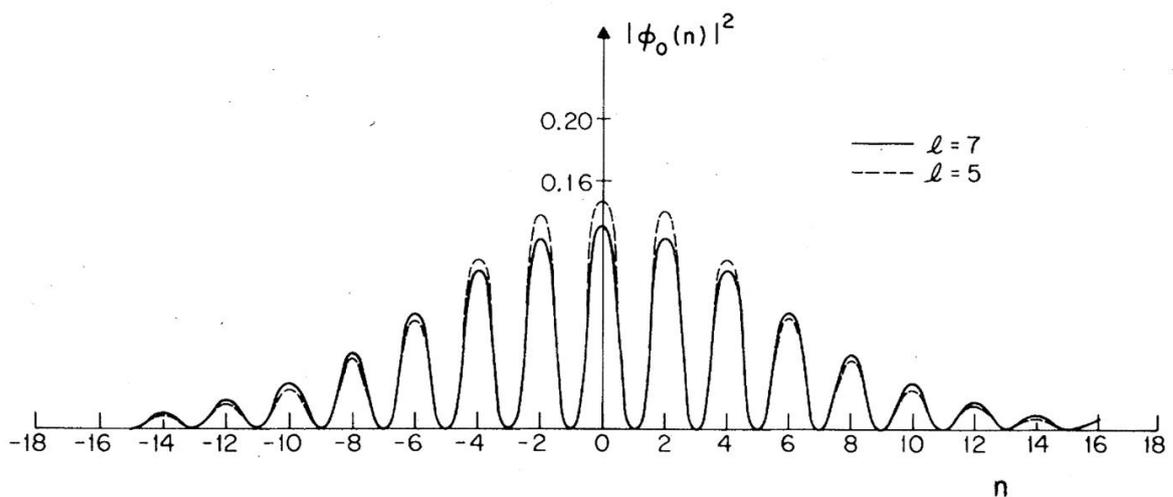


Рис. 8. Изображение плотности вероятности  $|\phi_0(n)|^2$  для солитона в центре. Для двух солитонов шириной  $l=5$  и  $7$ , соответственно [14].

## 1.5 Рост тонких пленок Pb на поверхности Si(111)

В общем случае, морфология и структура пленки, получающейся в результате роста, определяется балансом поверхностной энергии и энергии интерфейса, а также зависит от условий, при которых проходил рост пленки (температура подложки, скорость напыления и т.д.). Так при низких температурах (<95 К) реализуется механизм Франка Ван дер Мерве, при котором пленка Pb растет послойно [17], но при высоких температурах процесс роста происходит по механизму Странски-Крастанова [18]. Т.е. сначала образуется смачивающий слой, затем растут островки. Толщина смачивающего слоя составляет 3 монослоя (МС) [19], 2 МС [20] или 1 МС [21]. В работе [22] показано, что пленка Pb толщиной 1 МС на поверхности Si повторяет структуру поверхности подложки, но при достижении покрытия в 1.22 МС пленка Pb становится аморфной. Причиной разупорядочения пленки Pb, по видимому, является то, что механическое напряжение в пленке растет с увеличением ее толщины. Поэтому, начиная с некоторой критической толщины пленки, системе энергетически выгодно перейти в неупорядоченное состояние.

После формирования смачивающего слоя в дальнейшем процессе роста, в соответствии с механизмом Странски-Крастанова, образуются отдельные объемные островки [20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28]. Исследованиям роста свинцовых пленок на поверхности Si(1 1 1) при низких температурах методами СТМ и ДМЭ посвящен цикл работ группы профессора Трингайдса [20, 29, 30, 31, 32, 33]. Было показано, что все островки имеют плоские верхние грани и отвесные вертикальные боковые поверхности, причем это свойство роста проявляется вне зависимости от температуры напыления свинца (130-250 К) [20, 25, 34, 35]. С другой стороны, хотя температурный режим не влияет на форму островков, при изменении температуры подложки при напылении формировались островки различных размеров. На Рис. 9а представлено СТМ изображение поверхности Si(111) с напыленной на нее пленкой свинца толщиной 3 МС при 192 К. Гистограмма распределения высот по площади, представленная на Рис. 9б демонстрирует наличие “выделенных” толщин островков, которые соответствуют

толщине 3.8, 5.7 и 6.7 МС (считая от смачивающего слоя). В работе [29] не дается ответ на вопрос “почему одни высоты являются более предпочтительными, чем другие”, но делается предположение о квантовой природе данного явления.

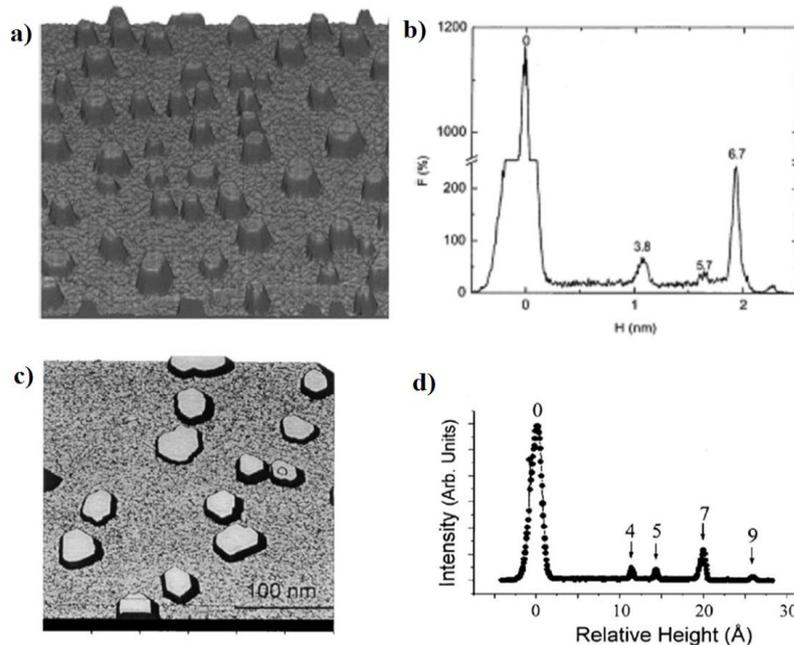


Рис. 9. а) СТМ изображение островковой пленки Pb толщиной 3 МС на поверхности Si(111), б) гистограмма распределения высот по данному изображению [29]; с) СТМ изображение островков пленки Pb на поверхности Si(111), д) гистограмма распределения высот по данному изображению [30].

В работе [29] построена кинетическая фазовая диаграмма роста Pb на Si(111), представленная на Рис. 10, из которой следует, что предпочтительная высота островка определяется в том числе температурой роста, при которой происходило напыление. Из представленной фазовой диаграммы видно, что для толщин покрытия 1-7 МС наиболее вероятно обнаружить островок с высотой, равной нечетному количеству монослоев.

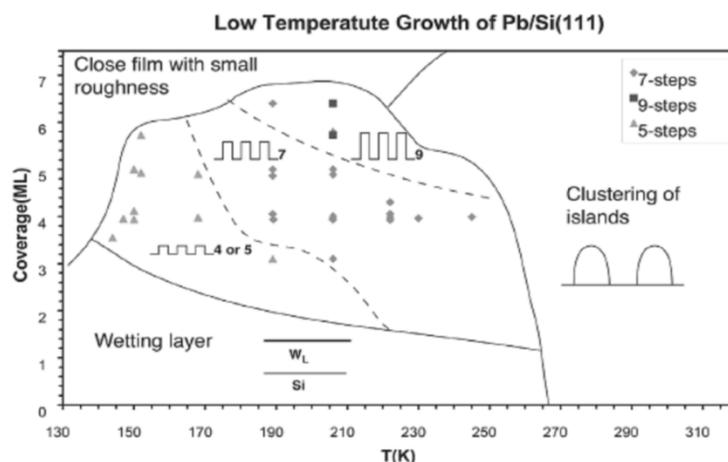


Рис. 10. Кинетическая фазовая диаграмма для роста Pb на Si(1 1 1)-7x7 в диапазоне температур 130-250 К и толщин покрытия до 10 МС [29].

В работе [33] авторы исследовали динамику формирования островка с такими выделенными высотами. После напыления 1.6 МС Pb на поверхности Si(111) при 203 К были обнаружены островки различных высот (4, 5, 6, 7 МС), однако с течением времени количество островков стало уменьшаться, а их латеральные размеры увеличиваться. Так через час после напыления большинство островков на пленке имело высоту в 7 МС, также значительное количество островков имело высоту 4 МС. Были сделан вывод о том, что от островков “неправильной” толщины атомы отделяются и начинают двигаться по поверхности подложки до тех пор, пока не присоединятся к островкам, толщины которых являются предпочтительными. В результате такого движения, островки “неправильной” толщины исчезают, а островки предпочтительной толщины увеличиваются в размерах.

Для объяснения подобного поведения предложена модель электронного роста [27, 28].

### 1.6 Модель электронного роста

В процессе роста образуются островки Pb наноразмеров. В этих условиях существенными становятся эффекты, связанные с квантованием электронного спектра. Рассмотрим газ электронов проводимости в двумерной квантовой яме, ширина которой соответствует толщине островка Pb (Рис. 11). В такой системе

могут образовываться стоячие волны для электронов с длиной волны, равной фермиевской  $\lambda_F$  длине волны электрона. Условия образования стоячей волны можно представить в виде:

$$Nt = s \frac{\lambda_F}{2} \quad (1.20)$$

где  $Nt$  – толщина пленки,  $t$  – межплоскостное расстояние Pb(111),  $N$  – число атомных монослоев, составляющих островок;  $s$  – целое число.

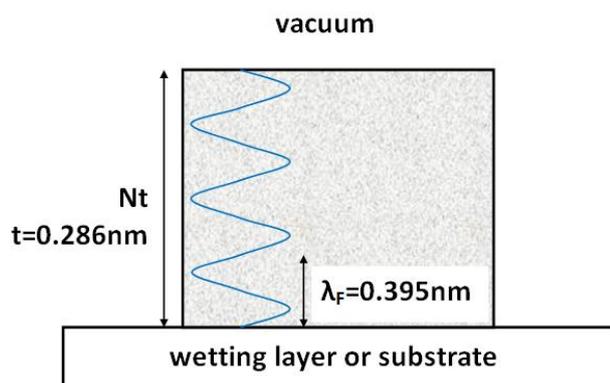


Рис. 11. Схематическое представление островка как квантовой ямы.

Стоит отметить, что не для каждой толщины островка Pb, может выполняться условие образования стоячей волны (Рис. 12), следовательно, не будет квантоваться спектр энергии электронов. Условие квантования не выполняется для тонких пленок толщиной в 3, 6, 8, 10 МС.

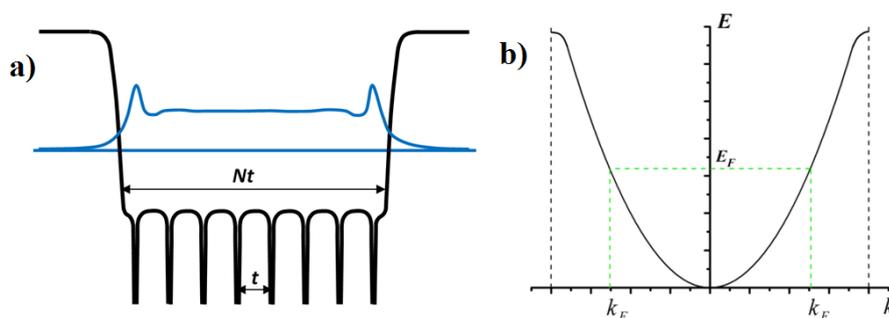


Рис. 12. а) Схематическое изображение электронной плотности в квантовой яме; б) энергетический спектр электронов.

Однако, если условие образования стоячей волны выполнено, то возникает периодическая модуляция плотности заряда (Рис. 13а). В этом случае возникает

периодическая модуляция потенциала. Как известно [7, 8, 9], в энергетическом спектре свободного электрона, движущегося в периодическом потенциале, открывается щель при  $k = \frac{2\pi}{a}$ . В результате этого, как видно из Рис. 13b, для электронов, отмеченных красным на спектре, энергия повышается, в то время как для электронов, отмеченных зеленым, энергия понижается. Рассмотрим три возможных случая открытия щели в энергетическом спектре:

1. Если щель откроется выше уровня Ферми, то энергия системы электронов останется неизменной.

2. Если щель будет на уровне Ферми (Рис. 13b), то энергия системы электронов уменьшится, так как состояния электронов, отмеченных красным цветом, не заполнены. Выигрыш по энергии в данном случае обусловлен понижением энергии электронов, состояния которых на (Рис. 13b) отмечены зеленым цветом.

3. Если щель открывается ниже уровня Ферми (Рис. 13c), понижение энергии электронов, состояния которых на (Рис. 13c) отмечены зеленым цветом, компенсируется за счет повышения энергии электронов, состояния которых отмечены красным цветом, а, следовательно, выигрыша в энергии не будет.

Таким образом, следует очевидный вывод, что если длина стоячей волны не будет соответствовать  $\lambda_F$ , то система не будет обладать выигрышем в энергии в результате квантования электронной плотности.

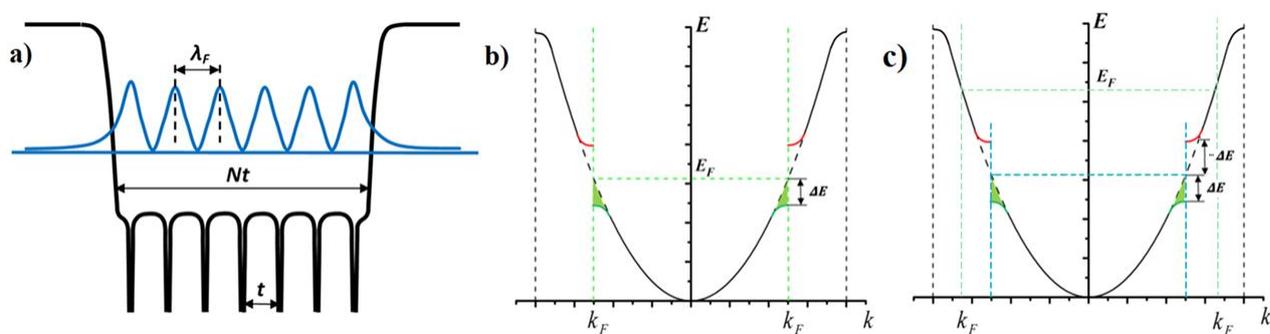


Рис. 13. а) Схематическое изображение электронной плотности в результате образования стоячей волны. б) Образование энергетической щели на уровне Ферми. с) Образование энергетической щели ниже уровня Ферми

Расчёты для случая пленки Рb впервые были проведены в работе [23]. Данный расчет показал, что зависимость поверхностной энергии от ширины ямы для случая бесконечно глубокой ямы имеет синусоидальную форму:

$$E_s = A \frac{\sin(2k_F^{bulk} Nt + \varphi) + C}{N^\alpha} + B \quad (1.21)$$

где  $A$  - параметр амплитуды,  $\varphi$  - сдвиг фазы, зависящий от свойства интерфейса пленки,  $\alpha$  – коэффициент затухания, причем  $0,9 < \alpha < 2$ ,  $B$  – постоянная смещения.

Из графика этой зависимости, представленного на Рис. 14, видно, что энергия осциллирует с изменением ширины ямы, причем период осцилляций составляет примерно 0.7 МС Рb. Таким образом, при ширине ямы, соответствующей нечетному числу атомных слоев свинца в диапазоне от 5 до 10 МС, значение энергии электронного газа лежит вблизи своих локальных минимумов, что делает такие толщины пленки энергетически выгодными. Когда толщина пленки составляет 7 МС, значения энергии совпадают с локальным минимумом, что и делает толщину пленки в 7 МС наиболее энергетически выгодной. Этим объясняется наибольшая вероятность найти островки с такой толщиной.

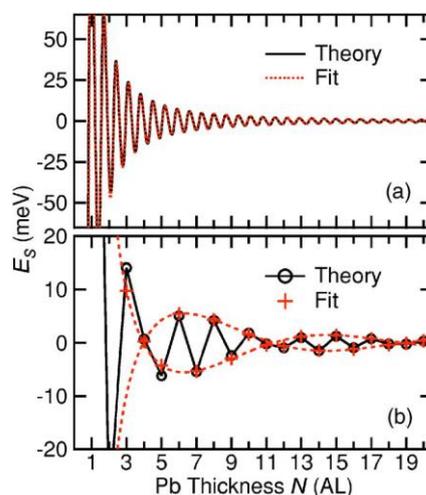


Рис. 14. Зависимость поверхностной энергии двумерного электронного газа от ширины ямы [23].

## 1.7. Выбор объектов исследования

SSH модель, предложенная для описания свойств цепочек полиацетилена, применима для пайерлсовского полуметалла Sb. В этом случае, C-H группы полиацетилена следует заменить на атомные плоскости Sb(111). Заметим, что точечные дефекты с точки зрения SSH модели, в случае Sb, реализуются на двумерных атомных плоскостях. Поэтому, в качестве первого объекта исследования выбран классический пайерлсовский полуметалл Sb [9], обладающий сравнительно простой кристаллической решеткой. Последнее обстоятельство позволит существенно упростить интерпретацию полученных результатов. Пайерлсовская неустойчивость в Sb обуславливает сильную связь системы электронов проводимости с кристаллической решеткой. Другим объектом исследования были выбраны тонкие пленки Pb, в которых возможно реализовать пространственную модуляцию плотности заряда вследствие образования электронных стоячих волн [23, 27]. В случае образования стоячих волн в тонких пленках Pb связь электронов проводимости с кристаллической решеткой минимальна – образование стоячих волн обусловлено отражением электронов проводимости от поверхностей пленки. Такой выбор объектов исследования позволит прояснить роль электрон-решеточного взаимодействия в формировании кристаллической структуры, включая формирование дефектов.

### 1.7.1. Пайерлсовские полуметаллы Sb(111) и Bi(111)

Основной интерес исследований Sb и сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$ , в последнее время, связан с топологическими свойствами их поверхностных состояний. Sb является полуметаллом. Поверхность Ферми сурьмы состоит из электронных эллипсоидов, локализованных в L-точках на границе объемной зоны Бриллюэна (ЗБ), дырочная поверхность находится на линии T-L [36]. В центре ЗБ, в окрестности  $\Gamma$ -точки, в электронном спектре есть щель. Поверхностные электронные состояния в точке  $\Gamma$  поверхностной ЗБ имеют линейную дисперсию [37, 2, 38] и являются топологически защищенными, подобно поверхностным состояниям топологических изоляторов [39, 40, 41]. Генезис электронной структуры Sb и

сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  связан с двумя обстоятельствами. Полуметаллы V группы, включая Sb, Bi и их сплавы, являются пайерлсовскими диэлектриками. Лишь небольшое перекрытие зон на краях ЗБ делает их полуметаллами [37, 2]. Происхождение энергетической щели в центре ЗБ связано с пайерлсовским переходом. При формировании спектра важную роль играет спин-орбитальное взаимодействие, которое не мало по сравнению с энергетическими параметрами, возникающими при пайерлсовской неустойчивости [2]. В частности, именно сильное спин-орбитальное взаимодействие на поверхности полуметалла Sb приводит к образованию поверхностных состояний, схожих с таковыми для топологических изоляторов [2, 38]. С точки зрения кристаллической решетки, в результате пайерлсовской неустойчивости исходной кубической прафазы, происходит сдвиг атомных плоскостей (111) через одну вдоль оси третьего порядка и небольшая однородная ромбоэдрическая деформация. Сдвиг плоскостей приводит к чередующемуся удлинению и укорочению связей между ними. В результате образуются сдвоенные атомные плоскости (111), связанные между собой укороченной ковалентной связью (бислой). Атомные плоскости, разделенные длинной связью связаны между собой ван-дер-ваальсовыми силами с незначительным наложением металлической связи [42, 43]. Именно образование ковалентных связей обеспечивает понижение энергии электронной системы, являющееся движущей силой пайерлсовского перехода. Наличие дефектов кристаллической решетки на поверхности, как правило, приводит к локальному разрушению ковалентных связей, что может существенно сказываться на свойствах поверхности.

В случае приготовления поверхности  $\text{Sb}(111)$  сколом кристалла, раскалывание может идти как по длинным, так и по коротким связям. Такой способ является естественной возможностью подготовки поверхности  $\text{Sb}(111)$  сколом по длинной связи, что и было реализовано экспериментально [43]. Скол с разрушением коротких ковалентных связей, по-видимому, требует больших энергетических затрат, однако при определенных условиях на поверхности могут возникать

участки неспаренных атомных плоскостей [44, 45], которые можно рассматривать как двумерные дефекты на поверхности кристалла.

Разрыв по ковалентной связи может быть сформирован не только сколом поверхности Sb(111) в процессе приготовления, но и ионным травлением поверхности, которая может приводить к аморфизации поверхности образца в силу разрушения как ковалентных так и Ван-дер-Ваальсовых связей. Так же в качестве дефектов на поверхности Sb(111) можно рассматривать и адсорбированные атомы другого сорта.

### 1.7.2. Расслоение nanoостровков Pb при росте на вицинальной поверхности Si

Исследованиям роста пленок Pb на вицинальных поверхностях Si уделено гораздо меньше внимания. Но работы по данному направлению ведутся. В том числе в нашей лаборатории тоже проводились исследования роста тонкой пленки Pb на подложке Si(7 7 10) [46].

На Рис. 15 представлено СТМ изображение поверхности Si(7 7 10) после напыления 16 МС свинца. На СТМ изображении видно, что на поверхности присутствуют отдельные nanoостровки, вытянутые в направлении параллельном ребрам ступенек. При этом между ними видна ступенчатая структура подложки, покрытая смачивающим слоем. Отметим, что островки обладают слоистой структурой.

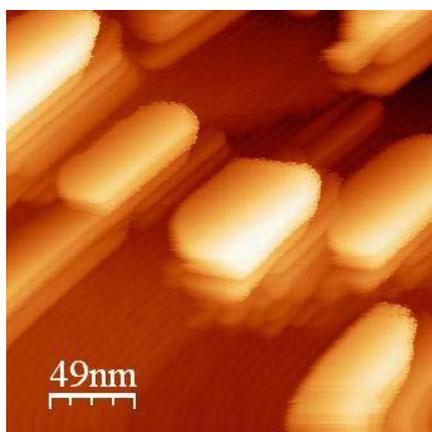


Рис. 15. СТМ изображение при постоянном токе: слоистые островки Pb на подложке Si(7 7 10) [46].

Сечения, представленные на Рис. 16b, с показывают, что в большинстве случаев, толщина слоя составляет 2 нм, что соответствует 7 МС свинца. Статистический анализ проводился по распределению высот по площади на 12 различных участках поверхности. Итоговое распределение толщин слоев в слоистой структуре островков представлено в виде гистограммы на Рис. 16d. На гистограмме видно, что максимальной является вероятность обнаружить слои толщиной 7 МС.

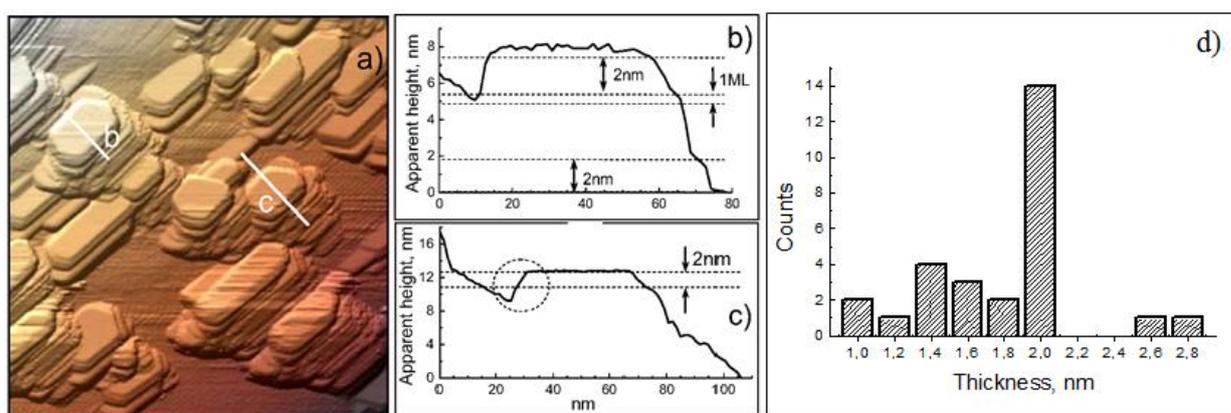


Рис. 16. а) СТМ изображение пленки: Pb вместе с плоскостью сечения совпадающей с Pb(111) верхней стороны поверхности; б), в) поперечные сечения с, b, соответственно; д) гистограмма распределения толщин слоев в островках [46].

Мы предполагаем, что образование слоистой структуры островков можно объяснить в рамках модели электронного роста [27, 28]. Наноостровок Pb, обладающий слоистой структурой, можно представить как совокупность квантовых ям, разделенных между собой границами, которые полупроницаемы для электронов проводимости. Энергия электронного газа, локализованного в рамках одного слоя, в силу квантования электронного спектра, меньше энергии электронного газа в слое той же толщины бездефектного кристалла Pb. Поэтому образование слоистой структуры связано с тем, что энергия электронной подсистемы островка Pb, не разбитого на слои, превосходит суммарную энергию электронных подсистем всех слоев такого же по размеру слоистого островка. Для реализации условий квантования электронного спектра, границы между слоями

должны обеспечивать циклическое движение электронов при отражении от них. С другой стороны, выигрыш в энергии от разбиения островка на слои должен превышать энергию, затрачиваемую на образование границы. Кандидатами на роль межслоевой границы могут выступать как двойниковые границы, так и дефекты упаковки, поскольку в ГЦК металлах именно эти дефекты обладают минимальной энергией образования [47].

## **Выводы к Главе 1**

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию роста тонких пленок свинца и различных свойств  $\text{Sb}(111)$ , вопросы модуляции зарядовой плотности и влияние нарушения ковалентной связи в кристаллической структуре приповерхностного слоя до сих пор остаются открытыми.

В рамках данной работы была определена следующая цель: исследование атомной и электронной структуры слоистого пайерлсовского полуметалла  $\text{Sb}$  и двумерных слоев  $\text{Pb}$  в слоистой структуре  $\text{Pb}(111)/\text{Si}(111)7 \times 7$ . Особое внимание уделено роли электронной подсистемы при формировании дефектов кристаллической структуры. Исследования проводились в рамках модельных расчетов в приближении теории функционала плотности (ТФП).

В работе решались следующие основные задачи:

1. Исследовать локальное нарушение пайерлсовского перехода при разрыве ковалентных связей на поверхности  $\text{Sb}(111)$  на кристаллическую и электронную структуру  $\text{Sb}$ .
2. Изучить атомную и электронную структуру ультра тонких пленок  $\text{Pb}$  на поверхности  $\text{Sb}(111)$ .
3. Исследовать влияние образования стоячей электронной волны на расслоение наностроек  $\text{Pb}$  на поверхности  $\text{Si}$ .

## Глава 2. Методика моделирования в приближении ТФП

В настоящее время теория функционала плотности (ТФП) является одной из наиболее популярных методик расчета электронной структуры в физике конденсированного состояния, поскольку в ней отлично выдержан баланс между точностью и затратами вычислительных мощностей. Это позволило провести анализ большого числа систем, что невозможно было реализовать, используя традиционные *ab initio* методики. В наши дни традиционные методы, использующие вариационный принцип, либо теорию возмущения, применяются для получения высокоточных результатов в рамках систем малого размера, которые впоследствии используются для тестирования модельных расчетов в приближении теории функционала плотности.

Ниже представлено краткое описание ТФП, приведены основные сведения о программном пакете «Vienna Ab initio Simulation Package» (VASP), в рамках которого проводились модельные ТФП расчеты в данной диссертации, а также представлена методика выбора параметров расчетов для исследуемых систем.

### 2.1 Уравнение Шредингера для многочастичной задачи

Основной проблемой физики твердого тела является тот факт, что кристалл представляет собой сложно устроенную совокупность электронов и ядер. Это множество частиц составляет единый ансамбль благодаря балансу между силами отталкивания между частицами одного сорта и притяжения между разными частицами. Электростатическую энергию взаимодействия между двумя частицами можно записать [48, 49, 50]:

$$E_{ee} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ee}}, \quad E_{n_1 n_2} = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{nn}}, \quad E_{en} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{en}} \quad (2.1)$$

где  $e$  - заряд электрона,  $Z$  - атомный номер,  $\epsilon_0$  - диэлектрическая постоянная,  $r_{ee}$  - расстояние между электронами,  $r_{nn}$  - между ядрами,  $r_{en}$  - между электронами и ядрами.

Для того чтобы описать поведение квантовой частицы, необходимо найти волновую функцию  $\psi(r)$  в каждой точке пространства,  $r = xu_x + yu_y + zu_z$  ( $u_x, u_y, u_z$  - единичные векторы вдоль Декартовых осей) удовлетворяющую уравнению Шредингера [51]:

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (2.2)$$

где  $E$  - собственные значения энергии для волновой функции  $\psi(r)$ , а гамильтониан имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (2.3)$$

где первое слагаемое есть оператор кинетической энергии  $\hat{T}$ , а второе слагаемое – оператор потенциальной энергии  $\hat{V}$ ,  $\hbar$  постоянная Планка.

В равновесном состоянии система обладает наименьшей энергией, т.е. система описывается волновой функцией  $\psi_0(r)$  (основное состояние системы). Для заряженной частицы распределение заряда в равновесном состоянии определяется как  $|\psi_0(r)|^2$ .

В случае системы многих частиц волновая функция  $\Psi(R, r) = \Psi(R_1, \dots, R_M, r_1, \dots, r_N)$  зависит от координат каждого электрона  $r_1, \dots, r_N$  и каждого атома  $R_1, \dots, R_M$ . Вероятность найти  $i$ -ый электрон в позиции  $r$  определяется выражением:

$$P(r = r_i) = \int \Psi(R_1, \dots, R_M, r_1, \dots, r_{i-1}, r, r_{i+1}, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_{i-1} dr_{i+1} \dots dr_N dR_1 \dots dR_M \quad (2.4)$$

В свою очередь для вероятности нахождения любого электрона в позиции  $r$ , т.е. электронной плотности, имеем

$$n(r) = \sum_i^N P(r = r_i) \quad (2.5)$$

Обратим внимание на то, что электроны являются неразличимыми частицами, вследствие этого (2.5) можно переписать как

$$n(r) = N \int |\Psi(R_1, \dots, R_M, r, r_2, \dots, r_N)|^2 dr_2 \dots dr_N dR_1 \dots dR_M \quad (2.6)$$

Из условия нормировки  $\Psi$  на единицу объема следует:

$$\int |\Psi(R_1, \dots, R_M, r_1, \dots, r_N)|^2 dr_1 \dots dr_N dR_1 \dots dR_M = 1 \quad (2.7)$$

Комбинируя условие (2.6) с уравнением (2.7) можно получить, что интеграл от плотности электронного заряда по всему объему дает полное число электронов  $N$ :

$$\int n(r) dr = N \quad (2.8)$$

Для многочастичной волновой функции уравнение Шредингера имеет вид:

$$\hat{H}\Psi = E_{total}\Psi \quad (2.9)$$

где собственное значение  $E_{total}$  соответствует полной энергии системы в квантовом состоянии, которое описывается многочастичной волновой функцией  $\Psi$ .

В отличие от случая с одной частицей операторы кинетической энергии переписутся как

$$\hat{T} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{nucl} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \quad (2.10)$$

где  $m_e$  - масса электрона,  $M_I$  - масса  $I$  ядра, а оператор потенциальной энергии можно записать в соответствии с (2.1) как

$$\begin{aligned} \hat{V} &= \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{el-nucl} + \hat{V}_{nucl-nucl} = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} \end{aligned} \quad (2.11)$$

Важно заметить, что уравнения (2.9) – (2.11) содержат величины  $\epsilon_0$ ,  $\hbar$ ,  $e$ ,  $m_e$ ,  $Z_I$ ,  $M_I$ , которые являются фундаментальными физическими константами и не зависят от выбора исследуемого материала, по этой причине для упрощения полученных выражений обычно используют атомные единицы Хартри:

$$E_{Ha} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} \quad (2.12)$$

где  $a_0$  - Боровский радиус.

Тогда уравнения (2.9) – (2.11) в атомных единицах Хартри, положив  $e = 1$ , переписутся как

$$\left[ -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi = E_{total} \Psi \quad (2.13)$$

Полученная форма многочастичного уравнения Шредингера наиболее часто используется в «ab initio» моделировании. Как видно из уравнения (2.13), в него входят внешние параметры: атомное число  $Z_I$  и атомная масса  $M_I$ .

Таким образом, решая уравнения (2.13) можно было бы вычислить многие равновесные свойства материалов в основном состоянии: упругие свойства, фазовые диаграммы, тепловые свойства и т.п. Однако решение (2.13) представляет собой трудновыполнимую задачу, которую невозможно решить аналитически.

## 2.2 Катастрофа Ван Флека

Для понимания проблемы вычисления многочастичной волновой функции можно сделать оценку необходимого объема памяти вычислительной машины для решения данной задачи. Для простоты зафиксируем атомы и будем строить волновую функцию электронной системы  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$ . Как известно даже для такой более простой системы возникнет проблема, известная как «катастрофа Ван Флека» [52, 53]. В общем случае, с точки зрения проведения расчетов многоэлектронная волновая функция  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  должна удовлетворять следующим условиям:

- 1)  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  может быть вычислена с достаточной точностью;
- 2)  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  может быть записана с достаточной точностью.

Для начала построим приближение  $\tilde{\Psi}$  к точной волновой функции  $\Psi$ . Пусть решение  $\tilde{\Psi}$  является приемлемой точности если

$$|\tilde{\Psi}, \Psi|^2 \geq 0.5, \quad (2.14)$$

где число 0.5 выбрано произвольно.

Рассмотрим  $M$  неперекрывающихся одинаковых молекул, каждая из которых содержит  $N$  электронов. Обозначим точные волновые функции  $\psi_i(r_1, \dots, r_N)$ , а

приближенные -  $\tilde{\psi}_l(r_1, \dots, r_N)$ . Пусть  $\tilde{\psi}_l$  можно вычислить с некоторой погрешностью  $\varepsilon = 10^{-2}$ , т.е.

$$|(\tilde{\psi}_l, \psi_l)| = 1 - \varepsilon. \quad (2.15)$$

Тогда для системы, состоящей из  $M = 100$  молекул, каждая молекула имеет  $N = 10$  электронов, точность вычислений можно оценить как

$$(\tilde{\Psi}, \Psi) = (1 - \varepsilon)^M \approx e^{-\varepsilon M} = e^{-1} \approx 0.37, \quad (2.16)$$

что можно считать почти приемлемым по критерию (2.14).

В тоже время заметим, что если в (2.16) подставить (2.14), то наблюдается экспоненциальный рост погрешности вычислений с возрастанием числа электронов, даже увеличение в 10 раз приведет к  $|\tilde{\Psi}, \Psi|^2 \approx e^{-10} \approx 3 \times 10^{-9}$ . Из этого следует, что невозможно рассчитать с достаточной точностью систему  $N \geq N_0 \approx 10^3$  методом волновых функций.

Переходя ко второму пункту, а именно, к записи волновой функции  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  в цифровом виде, мы вновь сталкиваемся с некоторыми проблемами [53]. Пусть мы смогли каким-то способом получить точное приближение  $\tilde{\psi}_l(r_1, \dots, r_N)$ , удовлетворяющее условию (2.14) для  $N = 10^3$ , и теперь эту волновую функцию хотим записать на цифровой носитель. Какой объем памяти в вычислительной машине нам потребуется? Пусть  $q$  бит памяти приходится на переменную, тогда общее количество бит необходимое для сохранения данных можно записать как:

$$B = q^{3N}, \quad (2.17)$$

для  $q = 3$  мы получаем  $B \approx 10^{1500}$ , такое число довольно нереалистичное, поскольку полное число барионов в доступной вселенной оценивается как  $10^{80}$  [53]. Следовательно, нет никакой возможности хранить такой большой объем данных при использовании существующих способов хранения и записи информации.

Поскольку был рассмотрена простая система в рамках использования многочастичной волновой функции и даже в этом случае мы сталкиваемся с проблемой «экспоненциальной стенки», то не приходится ожидать улучшения ситуации в более сложном случае, где рассматривается вся система целиком,

включая ионы и их взаимодействие между собой. В течение прошлого столетия большое количество ученых прилагали значительные усилия, чтобы обойти проблему «экспоненциальной стенки». В результате этого на сегодняшний день существует большая иерархия приближений к уравнению (2.13), которые позволяют нам изучать материалы на уровне отдельных атомов с разной степенью сложности и точности.

### 2.3 Приближение Борна-Оппенгеймера (приближение закрепленных атомов)

После подстановки в уравнение (2.13) атомных чисел и их массы, соответствующих данному материалу, необходимо понять, как найти решение этого уравнения. Нетрудно заметить, уравнение (2.13) является слишком общим, поскольку оно применимо практически для любых веществ: газов, жидкостей, кристаллов. Следовательно, решение будет достаточно сложным. Таким образом, возникает необходимость сузить круг возможностей. Поскольку масса электрона в  $10^4$ - $10^5$  раз меньше массы ядра, поэтому время необходимое для установления стационарного состояния для электронов будет намного меньше, чем для ядер. Можно сказать, что электроны всегда находятся в своём основном состоянии относительно конфигурации атомов.

В таком контексте, полную волновую функцию  $\Psi$  можно представить как произведение электронной  $\Psi_R$  (индекс указывает на зависимость от ядерных координат) и ядерной волновых функций  $\chi$ :

$$\Psi(R_1, \dots, R_M, r_1, \dots, r_N) = \Psi_R(r_1, \dots, r_N) \chi(R_1, \dots, R_M). \quad (2.18)$$

Тогда (2.13) можно записать как

$$\left[ -\sum_{I=1}^M \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi_R \chi + \left[ -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \right] \Psi_R \chi = E_{total} \Psi_R \chi \quad (2.19)$$

Для начала выделим часть, связанную с электронной подсистемой:

$$\left[ -\sum_i \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i V_n(r_i, R) \right] \Psi_R = E_R \Psi_R \quad (2.20)$$

это выражение является фундаментальным уравнением теории электронной структуры, более подробно оно будет рассмотрено дальше. Если предположить, что ядра будут зафиксированы и имеется способ решения (2.20), то можно найти энергию электронной подсистемы  $E_R$ . Затем «позволяем ядрам двигаться» в соответствии с их квантово-механическими волновыми функциями. Ядра остаются близко к их первоначальным координатам, а это, в свою очередь, не сильно влияет на волновую функцию электронов. Важно отметить, что это применимо только к материалам в их равновесном состоянии. Таким образом, используя (2.18) и (2.20) в (2.19) получаем:

$$E_R \Psi_R \chi + \left[ -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \right] \Psi_R \chi = E_{total} \Psi_R \chi \quad (2.21)$$

Если (2.21) домножим на  $\Psi_R$ , проинтегрируем по всем электронным переменным  $\int dr_1 \dots dr_N$  и используем условие нормализации (2.7) то получим:

$$\left[ -\sum_I \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + E_R \right] \chi = E_{total} \chi \quad (2.22)$$

- уравнение Шредингера на ядерную подсистему. Таким образом (2.13) удалось разделить на два отдельных уравнения: (2.20) электронное и (2.22) ядерное. Это называется приближением Борна-Оппенгеймера [54]. Данное приближение позволяет упростить начальную задачу, разбив ее на две более простые.

Идея записи полной волновой функции в виде (2.18) всегда правомерна, тем не менее в общем случае нельзя гарантировать, что электронная компонента  $\Psi_R$  является решением уравнения Шредингера только для электронов уравнения (2.20). В самом общем случае, даже если  $\Psi_R$  не является собственным состоянием (2.20), оно безусловно может быть записано как линейная комбинация собственных состояний  $\Psi_R^{(n)}$ :

$$\Psi_R = \sum_n c_R^{(n)} \Psi_R^{(n)} \quad (2.23)$$

где  $c_R^{(n)}$  должны быть вычислены, а  $n = 0, 1, \dots$ .

Использование только членов с наименьшей энергией линейной комбинации в (2.23) неявным образом предполагает, что при изменении координат ядер электроны эволюционируют из основного состояния при начальных координатах к основному электронному состоянию, связанному с конечными координатами ядер. Это можно интерпретировать следующим образом: ядра движутся настолько медленно, что электроны всегда имеют достаточно времени, чтобы принять свое основное состояние в новых условиях. В этих условиях электроны не обмениваются энергией с ядрами, следовательно, их эволюция адиабатична (понятие адиабатической электронно-ядерной динамики аналогично понятию адиабатических процессов в термодинамике [55], по этой причине данное приближение также называют адиабатическим приближением).

Величина ошибки в этом приближении, составляет  $(M_{nucl} / m_e)^{-1/4}$  [56], где  $M_{nucl}$  масса ядра. Для Рb поправка составляет примерно 4%. Важно отметить, что приближение Борна-Оппенгеймера действительно только для материалов, находящихся в равновесном состоянии или близком к нему. В этом приближении ядра не могут стимулировать электронные переходы в возбуждённое состояние. Заметим, что данное приближение неприменимо для расчета электрон-фононного взаимодействия.

## 2.4 Приближение невзаимодействующих электронов

Теперь необходимо найти решения этих двух задач. Начнем с электронного уравнения, поскольку оно требует только положение ядер атомов (которое можно получить из рентгеновской кристаллографии, и считать их неподвижными) и их заряды.

Обратим внимание на, что (2.20) схоже с одночастичным уравнением Шредингера. Главное отличие в том, что в уравнении описывается система электронов и есть члены, соответствующие кулоновскому отталкиванию между ними. Тогда, если вести обозначение одноэлектронного гамильтониана:

$$\hat{H}_0(r) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_n(r) \quad (2.24)$$

то многочастичный гамильтониан можно представить следующим образом:

$$\hat{H}(r_1, \dots, r_N) = \sum_i \hat{H}_0(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|}. \quad (2.25)$$

Первым интуитивно простым упрощением, к которому можно прибегнуть, является рассмотрение уравнения (2.20) как системы не взаимодействующих электронов, т.е. мы убираем член, связанный с кулоновским отталкиванием электронов друг от друга. Тогда уравнение Шредингера примет следующий вид:

$$\sum_i \hat{H}_0(r_i) \Psi_R = E_R \Psi_R. \quad (2.26)$$

Условие отсутствия взаимодействия электронов приводит к тому, что вероятность  $|\Psi_R(r_1, \dots, r_N)|^2$  найти 1-ый электрон в  $r_1$ , 2-ой в  $r_2$ , ...,  $N$ -ый в  $r_N$  должна задаваться произведением индивидуальных вероятностей  $|\phi_i(r_i)|^2$  нахождения  $i$ -го электрона в позиции  $r_i$ . Пусть решение уравнения (2.26) может быть записано как:

$$\Psi_R(r_1, \dots, r_N) = \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N). \quad (2.27)$$

и функцию  $\phi_i$  можно найти из решения одночастичного уравнения Шредингера:

$$\hat{H}_0(r) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (2.28)$$

для которого  $\varepsilon_1$  наименьшее собственное значение и выполняется следующая цепочка неравенств  $\varepsilon_1 < \varepsilon_2 < \varepsilon_3 < \dots < \varepsilon_N$ .

Используя так определённое пробное решение можно переписать (2.26) как:

$$\left[ \sum_i \hat{H}_0(r_i) \right] \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N) = E \phi_1(r_1) \dots \phi_N(r_N). \quad (2.29)$$

Поскольку  $\hat{H}_0(r_i)$  одночастичный гамильтониан, то он действует только на соответствующую функцию  $\phi_i(r)$ . Расписав (2.29) в развернутом виде и подействовав на соответствующие  $\phi_i(r)$  функции можно видеть, что полная энергия невзаимодействующих электронов запишется как:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \dots + \varepsilon_N. \quad (2.30)$$

Таким образом, в приближении независимых электронов конфигурации с наименьшей энергией получаются, вследствие заполнения собственных состояний с наименьшей энергией (уравнение (2.28)) с одним электроном в каждом состоянии, начиная с самого низкого собственного значения энергии. Подобную реализацию обычно рассматривают в курсе физики конденсированного состояния [7, 8].

В таком интуитивно понятном и простом с точки зрения физики приближении есть два недостатка:

1. Волновая функция должна подчиняться принципу Паули [57, 6], следовательно  $\Psi$  должна менять знак, когда происходит обмен электронов, т.е. когда  $r_1$  меняется на  $r_2$ . (2.27) в общем случае не подчиняется этому правилу.
2. Кулоновский терм, соответствующий отталкиванию электронов друг от друга, имеет ту же величину, что и другие члены, и поэтому он не является пренебрежимо малым.

## 2.5 Принцип Паули

Принцип Паули гласит, что никакие два электрона не могут находиться в одном и том же электронном состоянии, или эквивалентное утверждение, поскольку электроны являются фермионами, волновая функция  $\Psi$  должна менять знак, если мы поменяем переменные любых двух электронов местами [6].

Данный принцип хорошо иллюстрирует следующий пример: предположим, что система состоит из двух электронов, волновая функция  $\phi_1(r_1)\phi_2(r_2)$ , где  $\phi_1 \neq \phi_2$ , не соответствует принципу исключения, и по этой причине мы не можем использовать (2.27). Однако если волновую функцию представить в несколько другом виде:

$$\Psi_R(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(r_1)\phi_2(r_2) - \phi_1(r_2)\phi_2(r_1)], \quad (2.31)$$

то легко видеть из прямой подстановки, что  $\Psi_R(r_1, r_2) = -\Psi_R(r_2, r_1)$ . Помимо этого каждое слагаемое правой части уравнения (2.31) дает полную энергию  $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$  при использовании (2.31) в (2.26), поэтому любая комбинация этих слагаемых также является решением для той же энергии. Для полноты рассмотрим, какой вид имеет плотность заряда в этом случае:

$$\begin{aligned} n(r) &= 2 \int |\Psi_R(r, r_2)|^2 dr_2 = 2 \int \Psi_R^*(r_1, r_2) \Psi_R(r, r_2) dr_2 = \\ &= \int [\phi_1^*(r) \phi_2^*(r_2) - \phi_1^*(r_2) \phi_2^*(r)] \cdot [\phi_1(r) \phi_2(r_2) - \phi_1(r_2) \phi_2(r)] dr_2 = \\ &= |\phi_1(r)|^2 + |\phi_2(r)|^2 - \phi_1^*(r) \phi_2(r) \int \phi_2^*(r_2) \phi_1(r_2) dr_2 - \phi_2^*(r) \phi_1(r) \int \phi_1^*(r_2) \phi_2(r_2) dr_2 \end{aligned} \quad (2.32)$$

Поскольку мы предполагаем, что частицы не взаимодействуют, то два последних интеграла обнуляются и тогда:

$$n(r) = |\phi_1(r)|^2 + |\phi_2(r)|^2. \quad (2.33)$$

Переходя к  $N$  электронам, волновая функция имеет схожий вид с (2.31), т.е.:

$$\Psi_R(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_1(r_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(r_1) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}, \quad (2.34)$$

данное представление волновой функции называется детерминантом Слэттера [58], в котором первый множитель отвечает за нормировку волновой функции. Плотность заряда в соответствии с (2.33) примет вид:

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2. \quad (2.35)$$

Этот результат достаточно легко понять, когда электроны независимы друг от друга, вероятность нахождения  $i$ -го электрона в точке  $r$  соответствует  $|\phi_i(r)|^2$ . В некотором смысле плотность заряда представляет собой логическую операцию “ИЛИ” вероятностей нахождения 1, 2, 3, ...,  $N$  электронов в точке  $r$ .

## 2.6 Приближение среднего поля (потенциал Хартри)

Исключение кулоновского отталкивания электронов в приближении не взаимодействующих электронов в многочастичном уравнении Шредингера

является радикальным решением, однако такой шаг позволил получить плотность заряда (2.35) с которым уже достаточно просто работать. Возникает достаточно простой вопрос: а можно оставаясь в одночастичном приближении учитывать кулоновское отталкивание в той или иной форме?

Из классической электростатики известно [49, 50], что распределение электронного заряда  $n(r)$  может быть получено из электростатического потенциала  $\phi(r)$  из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \phi(r) = 4\pi n(r). \quad (2.36)$$

Электроны, располагающиеся в этом электростатическом потенциале, имеют потенциальную энергию  $V_H(r) = -\phi(r)$  в единицах Хартри. В литературе  $V_H(r)$  обычно называют потенциалом Хартри, по определению он также удовлетворяет уравнению Пуассона:

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi n(r). \quad (2.37)$$

Решение (2.37) этого уравнения имеет следующий вид:

$$V_H(r) = \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr', \quad (2.38)$$

Это выражение показывает, что каждый элемент объема  $dr'$  имеющий заряд  $dQ = n(r')dr'$  создает кулоновский потенциал  $dQ/|r-r'|$  в точке  $r$ . Используем полученный результат (2.38) и включим его в (2.24) и (2.28):

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (2.39)$$

где  $V_H$  есть усредненный потенциал, который испытывает каждый электрон. Такое включение взаимодействия называют приближением среднего поля. Выражения (2.35), (2.37), (2.39) должны решаться одновременно, т.е.  $\phi_i$  из (2.39) должны быть такими, чтобы при использовании их в (2.35) и (2.37) получить потенциал  $V_H$ , который при подстановке в (2.39) даст вновь ту же волновую функцию  $\phi_i$ . По этой причине этот процесс вычисления называется методом самосогласованного поля. Такой способ вычисления был предложен Хартри [59].

## 2.7 Уравнение Хартри-Фока

Электроны взаимодействуют между собой, однако это взаимодействие не сильное, и, следовательно, решение можно искать в форме слэттеровского детерминанта. Чтобы найти одночастичную волновую функцию  $\phi_i$  в этом случае будет использован вариационный принцип. Пусть  $\Psi_R$  соответствует наименьшей энергии. Эту энергию можно получить так:

$$E = \int \Psi_R^* H \Psi_R dr_1 \dots dr_N . \quad (2.40)$$

Минимизация  $E$  по отношению к вариациям функций  $\phi_i$  в слэттеровском детерминанте (2.34) требует, чтобы эти функции были ортогональными:

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*} = 0, \quad (2.41)$$

$$\int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad (2.42)$$

где  $\delta_{ij}$  - символ Кронекера. Учитывая полученный результат можно получить так называемое уравнение Хартри-Фока [60]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) \right] \phi_i(r) + \int V_X(r, r') \phi_i(r') dr' = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (2.43)$$

,

$$V_X(r, r') = -\sum_j \frac{\phi_j^*(r') \phi_j(r)}{|r - r'|}, \quad (2.44)$$

где сумма пробегает по занятым одночастичным состояниям.

Уравнение Хартри-Фока позволило перейти от «классического» электрона в приближении среднего поля к «квантовому». Однако данный переход внес усложнение в виде нелокального потенциала  $V_X(r, r')$  или его еще называют обменный потенциал. В одночастичном уравнении обменный потенциал  $V_X(r, r')$  возникает из-за принципа Паули и не позволяет двум электронам занять одно и тоже состояние.

## 2.7 Приближение Томаса-Ферми

Первоисточником теории функционала плотности квантовой системы является метод Томаса-Ферми [61, 62, 63]. В теории Томаса-Ферми  $E_{TF}[n]$  аппроксимируется локальным приближением кинетической энергии однородного газа невзаимодействующих электронов плюс энергии Хартри. В результате чего функционал энергии во внешнем потенциале  $V_n$ , выглядит следующим образом:

$$E_{TF}[n] = C_F \int [n(r)]^{5/3} d^e r + \int V_n(r)n(r)d^e r + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} d^e r d^3 r', \quad (2.45)$$

в котором первый интеграл соответствует кинетической энергии с  $C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}$ , второй – энергии взаимодействия электронов с внешним полем, третий - электростатическая энергия Хартри. При минимизации функционала  $E_{TF}(n)$  можно найти плотность и энергию основного состояния, при условии что выполняется (2.8). Минимизация методом Лагранжа позволяет найти связь между плотностью электронов и потенциалом:

$$\frac{1}{2}(3\pi^2)^{2/3} n(r)^{2/3} + V_n(r) + V_H(r) - \mu = 0, \quad (2.46)$$

где  $\mu$  - энергия Ферми.

Приближение Томаса-Ферми позволяет перейти к достаточно простой реализации идеи функционала плотности. Однако модель Томаса-Ферми имеет множество недостатков: не воспроизводит ни оболочную структуру атомов, ни образование связей между атомами, не дает хорошие количественные результаты. В отличие от своего предшественника современная теория функционала плотности не страдает данными недостатками

## 2.8 Теория функционала плотности

Все необходимые приготовления для изложения теории функционала плотности были сделаны, далее представлены ключевые моменты данной теории.

### 2.8.1 Полная энергия основного состояния

Полная энергия системы определяется уравнением (2.40) или эквивалентной записью, в обозначениях Дирака:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.47)$$

где оператор Гамильтона определяется выражением:

$$\hat{H}(r_1, \dots, r_N) = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_i V_n(r_i). \quad (2.48)$$

Из (2.48) видно, что гамильтониан не зависит от рассматриваемого материала, следовательно, любая флуктуация энергии будет связана с изменением многочастичной волновой функции. Таким образом, энергия является функционалом:

$$E = f[\Psi]. \quad (2.49)$$

Поскольку  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  содержит  $3N$  переменных, а плотность  $n(r)$  является функцией от трех переменных, то функционал энергии выражается через функциональную зависимость от плотности (Хоэнберг и Кон [64]):

$$E = F[n]. \quad (2.50)$$

Ключевым моментом является то, что для вычисления полной энергии основного состояния необходимо знать плотность электронов. А для более сложного случая, когда система находится в возбуждённом состоянии, необходимо знать и полную многочастичную волновую функцию.

### 2.8.2 Теоремы Хоэнберга-Кона

Теория функционала плотности основана на уравнении (2.50), которое является прямым следствием доказательства теорем Хоэнберга-Кона [64].

**Теорема 1 (Плотность как основная переменная):** В системе взаимодействующих электронов плотность основного состояния  $n(r)$  в некотором внешнем потенциале  $V_n(r)$  определяет этот потенциал с точностью до постоянной константы.

**Доказательство** (взято из [64]):

Предположим, что есть другой внешний потенциал  $V'_n(r)$  с основным состоянием  $\Psi'$  дающий ту же плотность  $n(r)$ . Очевидно, (если  $V'_n(r) - V_n(r) = const$ )  $\Psi'$  не равно  $\Psi$ , поскольку они удовлетворяют различным уравнениям Шредингера. Следовательно, если обозначить гамильтониан и энергию основного состояния как  $H, H'$  и  $E, E'$ , соответственно для  $\Psi$  и  $\Psi'$ , то, согласно минимальности свойств основного состояния

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} + \hat{V}'_n - \hat{V}_n | \Psi \rangle nj, \quad (2.51)$$

откуда

$$E' < E + \int (V'_n(r) - V_n(r))n(r)dr. \quad (2.52)$$

Используя аналогичные рассуждения можно получить:

$$E < E' + \int (V_n(r) - V'_n(r))n(r)dr. \quad (2.53)$$

Из суммирования (2.52) и (2.53) получаем, что

$$E' + E < E' + E. \quad (2.54)$$

Таким образом,  $V_n(r)$  с точностью до константы является уникальным функционалом  $n(r)$ , следовательно,  $V_n(r)$  фиксирует  $H$ , откуда видим, что основное состояние многочастичной системы является уникальным функционалом  $n(r)$ .

Зная плотность основного состояния применив (2.8) и используя теорему 1 легко получить следующее утверждение: Плотность электронов основного состояния  $n(r)$  определяет все свойства основного состояния.

**Теорема 2 (Вариационный принцип):** Можно определить универсальный функционал энергии (2.50), зависящий от плотности  $n(r)$ , для любого числа частиц и любого внешнего потенциала. Точное значение энергии основного состояния является глобальным минимумом этого функционала.

**Доказательство** (основано на [64]):

Так как  $\Psi$  является функционалом плотности  $n(r)$ , то и кинетическая энергия и энергия взаимодействия также являются функционалами плотности

$$F_{HK}[n(r)] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{U} | \Psi \rangle. \quad (2.55)$$

Для данного внешнего потенциала  $V_n(r)$  функционал энергии имеет следующий вид

$$E_v[n] \equiv \int V_n(r)n(r)dr + F_{HK}[n]. \quad (2.56)$$

Для невырожденной системы с плотностью основного состояния  $n(r)$  функционал  $E_v[n]$  равен энергии основного состояния  $E$ , при этом должно быть выполнено условие

$$N[n] \equiv \int n(r)dr = N. \quad (2.57)$$

Для системы из  $N$  частиц функционал энергии от  $\Psi'$  имеет следующий вид

$$E_v[\Psi'] \equiv \langle \Psi' | \hat{V}_n | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{T} + \hat{U} | \Psi' \rangle \quad (2.58)$$

и имеет минимум в основном состоянии  $\Psi$ , взаимосвязанный с произвольной переменной  $\Psi'$ , в которой число частиц остается постоянным. В частности,  $\Psi'$  может быть основным состоянием, ассоциированным с различными внешними потенциалами  $V'_n$ .

Таким образом, из (2.56) и (2.55) следует

$$E_v[\Psi'] = \int V_n(r)n'(r)dr + F_{HK}[n'] > \int V_n(r)n(r)dr + F_{HK}[n] = E_v[\Psi]. \quad (2.59)$$

Поэтому свойство минимума (2.55) установлено относительно всех функций плотности  $n'(r)$  ассоциированных с какими-либо другими внешними потенциалами  $V'_n$ .

Если бы  $F_{HK}[n]$  была известна и была достаточно простой функцией плотности электронов, то задача определения энергии и плотности основного состояния при данном внешнем потенциале была бы довольно простой. Достаточно было бы минимизировать функционал. Отметим что  $F_{HK}[n]$  определяет только свойства основного состояния.

### 2.8.3 Самосогласованные уравнения Кона-Шэма

Одним из основных вопросов теории функционала плотности является как построить этот функционал  $F[n]$ . Как видно из (2.50), (2.55) и (2.56), в общем виде функционал можно представить как

$$E = F[n] = \int V_n(r)n(r)dr + \langle \Psi[n] | \hat{T} + \hat{U} | \Psi[n] \rangle, \quad (2.60)$$

где первое слагаемое зависит от плотности  $n(r)$ , а кинетическая и кулоновская энергии зависят от плотности неявно, что представляет собой сложную задачу. Кон и Шэма [65] предложили разделить эти неявные члены на кинетическую и кулоновскую энергию независимых электронов, как в выражении (2.39), плюс дополнительное слагаемое:

$$E = F[n] = \int V_n(r)n(r)dr - \sum_i \int \phi_i^*(r) \frac{\nabla^2}{2} \phi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' + E_{xc}[n]. \quad (2.61)$$

Первые три слагаемых: внешний потенциал, кинетическая энергия, энергия Хартри, - представляют собой полную энергию системы, составленную из невзаимодействующих электронов, а последнее  $E_{xc}$  слагаемое содержит все, что не учтено, и называется обменно-корреляционной энергией.

Из Теоремы 2 о вариационном принципе следует что плотность основного состояния  $n_0$  является функцией, которая минимизирует полную энергию:

$$\left. \frac{\delta F[n]}{\delta n} \right|_{n_0} = 0. \quad (2.62)$$

Это свойство аналогично вариационному принципу, который привел нас к уравнению Хартри-Фока. Вследствие этого, вариационный принцип Хоэнберга-Кона приводит к уравнениям Кона-Шэма [65]:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (2.63)$$

где первые три слагаемых аналогичны (2.39), а дополнительный член определяется как

$$V_{xc}(r) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(r)}. \quad (2.64)$$

и называется обменно-корреляционным потенциалом.

Для того чтобы понять как решаются уравнения Кона-Шэма, распишем все элементы встречающиеся в этих уравнениях:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r), \quad (2.65)$$

$$V_{eff}(r) = V_n(r) + V_H(r) + V_{xc}(r), \quad (2.66)$$

$$V_n(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r - R_I|}, \quad (2.67)$$

$$\nabla^2 V_H(r) = -4\pi m(r), \quad (2.68)$$

$$V_{xc}(r) = \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \right|_{n(r)}, \quad (2.69)$$

$$n(r) = \sum_i |\phi_i(r)|^2. \quad (2.70)$$

Уравнение (2.65) представляет собой стандартное одночастичное уравнение Шредингера, и может быть решено как стандартная задача на нахождение собственного значения. Однако для того чтобы определить собственные функции  $\phi_i(r)$  и собственные значения  $\varepsilon_i$ , необходимо знать эффективный потенциал  $V_{eff}(r)$ . Сложность состоит в том, что  $V_H$  и  $V_{xc}$  зависят от плотности электронов  $n(r)$ , а плотность в свою очередь зависит от неизвестных собственных функций  $\phi_i(r)$ . Другими словами, каждое решение  $\phi_i(r)$  неявно зависит от всех решений  $\phi_j(r)$ , описывающих занятые электронные состояния. Тот факт, что все решения связаны друг с другом в уравнениях (2.65) - (2.70), предполагает, что они должны быть решены согласовано. Это означает, если в (2.70) подставим  $\phi_i(r)$  для получения плотности, определим соответствующий потенциал  $V_{eff}(r)$ , используя (2.66), и снова решим уравнение Шредингера (2.65), то найдем в качестве решения те же самые  $\phi_i(r)$ . На практике решения уравнений Кона-Шэма представляет собой схематически изображённую на Рис. 17 последовательность действий. Решение происходит в следующем порядке:

1. Определение координат ядер и вычисление ядерного потенциала  $V_n$  из уравнения (2.67). Эта информация доступна из кристаллографии, однако в некоторых случаях такой информации нет и надо исходить из соображений физико-химических предположений.
2. Можно использовать  $V_n$  как первое приближения  $V_{eff}$ , однако, это слишком «грубое» приближение. Лучше «угадать» возможную электронную плотность  $n(r)$ , чтобы определить предварительно приближения к  $V_H$  и  $V_{xc}$ . Простое приближение состоит в том, чтобы построить начальное приближение для плотности электронов  $n_{init}(r)$  путем сложения плотностей, соответствующих плотности изолированных атомов, но расположенных в атомных позициях в соответствии с кристаллографией рассматриваемого материала.
3. Используя плотность, получаем  $V_H$  и  $V_{xc}$ .
4. Из найденных потенциалов конструируем  $V_{eff}$ .
5. Приступаем к численному решению уравнений Кона-Шэма, это может быть сделано, например, путем дискретизации пространства сеткой точек и представления Лапласа с использованием формул конечных разностей.
6. Из уравнения Кона-Шэма получаем новые волновые функции  $\phi_i(r)$ , которые используются для построения новой плотности  $n(r)$ .
7. Сравниваем новую плотность и предыдущую. Если не совпадает с заданной точностью, то повторяем процесс с 3 шага, в ином случае переходим к шагу 8.
8. Полученную плотность основного состояния  $n(r)$  можно использовать для вычисления различных свойств материала.

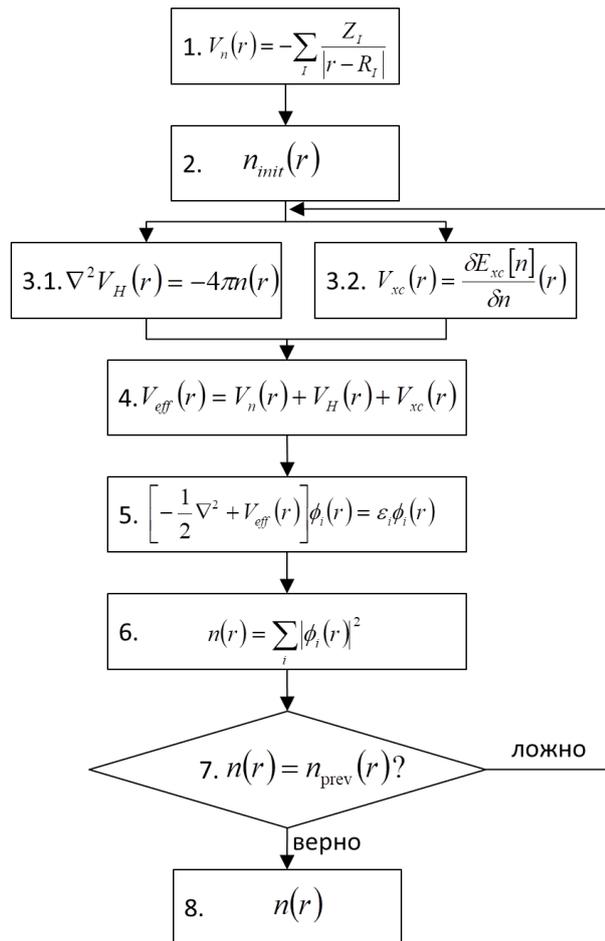


Рис. 17. Схематичное представление самосогласованого решения уравнений Кона-Шэма.

### 2.8.4 Обменно-корреляционные функционалы

«Теорию Кона-Шэма можно рассматривать как формальное обоснование теории Хартри. Точные  $E_{xc}$  и  $V_{xc}$  определяют все эффекты, связанные с системой многих тел. Очевидно, что надо рассматривать функционал  $E_{xc}[n]$ . Практическая полезность для основного состояния ТФП полностью зависит от того, может быть найдено приближение для функционала  $E_{xc}[n]$ , которое одновременно и достаточно простое и достаточно точное? - В. Кон. [53]. В настоящее время используются несколько видов функционалов  $E_{xc}[n]$ , которые будут продемонстрированы ниже.

**Приближение локальной плотности (Local Density Approximation, LDA)** – является наиболее простым приближением обменно-корреляционной энергии

[65]. В данном приближении обменно-корреляционный функционал  $E_{xc}[n]$  имеет следующий вид:

$$E_{xc}^{LDA}[n(r)] = \int \varepsilon_{xc}(n(r))n(r)dr, \quad (2.71)$$

где  $\varepsilon_{xc}(n(r))$  - обменно-корреляционная энергия на частицу однородного электронного газа плотности  $n$  [65]. Для однородного электронного газа можно точно рассчитать обменную энергию и определить корреляционную энергию с помощью численных методов, таким образом получаем

$$\varepsilon_{xc}(n(r)) = \varepsilon_x(n(r)) + \varepsilon_c(n(r)). \quad (2.72)$$

Для обменной энергии однородного электронного газа  $\varepsilon_x(n(r))$  можно воспользоваться следующим выражением:

$$\varepsilon_x(n(r)) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{4}{3}} \Omega, \quad (2.73)$$

где  $\Omega$  объем системы, в которой расположен однородный электронный газ.

Для корреляционной энергии электронного газа нет простого аналитического выражения, однако, рассчитать этот член возможно для простой модели путем непосредственного решения многочастичного уравнения Шредингера с использованием стохастических численных методов [66]. Корреляционную энергию можно получить из результатов Кеперлея и Алдера, исключая известные кинетические, хартриевские и обменные вклады из вычисленной полной энергии. В дальнейшем данные Кеперлея и Алдера были параметризованы Пердью и Зангером [67], выражение для  $\varepsilon_c$  приняло следующий вид:

$$\varepsilon_c = nV \cdot \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.002 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{-0.1423}{1 + 1.0529 r_s + 0.3334 r_s^2}, & r_s \geq 1 \end{cases}, \quad (2.74)$$

где  $r_s$  обозначат радиус Вигнера-Зейтца, т.е. определяется как радиус сферы, занятой в среднем каждым электроном:

$$\frac{\Omega}{N} = \frac{4\pi}{3} r_s^3 = \frac{1}{n}. \quad (2.75)$$

Выше представленная функция  $\varepsilon_c$  не является единственным представлением корреляционной энергии и на данный момент есть большой спектр ее реализации, т.к. эта функция не известна аналитически, но постоянно улучшается на основе квантового моделирования с использованием метода Монте-Карло и адаптируется к аналитическому представлению. LDA приближение полученное из данных об электроном газе, работает достаточно точно. Результаты расчётов с LDA показали, что оно дает энергию ионизации атомов, энергии диссоциации молекул и энергии связи твердых тел с приемлемой точностью (10-20%), а длины связи и геометрию молекул и твердых тел с точностью  $\sim 1\%$ .

**Обобщённое градиентное приближение (Generalized Gradient Approximation, GGA)** – является приближением, учитывающим не только плотность в конкретной точке  $n(r)$ , но и ее изменение, т.е. градиент электронной плотности  $\nabla n(r)$ . В GGA обменно-корреляционная энергия имеет следующий вид:

$$E_{xc}^{GGA}[n(r)] = \int f(n(r), \nabla n(r)) dr. \quad (2.76)$$

GGA обеспечивает заметное повышение точности расчета за счет расширения обменно-корреляционного функционала  $E_{xc}[n(r)]$ . Эти функционалы часто называют нелокальными или градиентными поправками, поскольку они зависят от плотности электронов и величины ее градиента в данной точке. Большинство нелокальных функционалов является довольно сложными функциями.

Наиболее популярными являются: приближение Беке (B88) [68], приближение Пердью-Вонга (PW91) [69], приближение Пердью-Бурке-Эрнзехофа (PBE) (упрощенный PW91 с незначительными изменениями) [70], приближение PBEsol (правильно описывает кристаллические твердые тела, в то время как PBE хорошо описывает атомы и молекулы) [71]. Использование GGA вместо LDA позволяет снизить ошибку в несколько раз при расчете энергии. Выбор же функционала зависит от рассматриваемой системы [72].

## 2.8.5 Численное решение уравнений Кона-Шэма

**Выбор метода расчета.** Для решения самосогласованных уравнений Кона-Шэма существует два основных подхода [73]:

- 1) Методы прямого определения минимума функционала Кона-Шэма,
- 2) Итерационные методы диагонализации гамильтониана Кона-Шэма в сочетании с последовательным уточнением плотности задряда.

Первоначально были разработаны прямые методы, которые имеют достаточно удобные схемы расчета электронного состояния системы в основном состоянии. Однако, в этом случае есть ограничения на волновые функции, возникающие из формализма Лагранжа использованного в оригинальном методе [74]. Алгоритмы, основанные на данном методе, относительно медленные и менее эффективны, чем итерационные методы, основанные на многократной диагонализации гамильтониана Кона-Шэма. По этой причине мы использовали итерационные методы.

**Базисный набор векторов.** На Рис. 17 представлена схема расчета. В процессе расчета происходит многократное решение одноэлектронного уравнения Шредингера (2.65). В приближении идеальной бесконечной решетки трансляционная симметрия кристалла определяется тройкой базисных векторов:

$$R = \sum_{i=1}^3 x_i a_i \quad (2.77)$$

где  $a_i$  – базисные вектора,  $x_i$  – целое число. Кристаллической решетке соответствует обратная решетка:

$$g = \sum_{i=1}^3 n_i b_i \quad (2.78)$$

где  $b_i$  – базисные вектора обратной решетки,  $n_i$  – целое число. В периодическом потенциале кристаллической решетки собственные функции уравнения Шредингера являются блоховскими функциями (1.8) (см. пункт 1.2). Набор таких блоховских функций представляет полный базис для волновых функций любого состояния электрона в кристалле. Для решения (2.65), используя стандартные численные алгоритмы, одночастичную функцию  $\phi_i(r)$  представляют в виде разложения по набору базисных функций:

$$\phi_{i,k}(r) = \sum_G c_{ij} v_{jk}(r), \quad (2.79)$$

где  $v_{jk}(r)$  - блоховские функции. Умножим (2.65) слева на  $v_{jk}(r)$  и, с учетом (2.79), получим линейную задачу на собственные значения

$$\sum_j [H_{ej}^k - \varepsilon_{ik} S_{ej}^k] c_{ij} = 0, \quad (2.80)$$

где

$$H_{ej}^k = \langle v_{ek} | \hat{H} | v_{jk} \rangle, \quad (2.81)$$

$$S_{ej}^k = \langle v_{ek} | v_{jk} \rangle. \quad (2.82)$$

Существует множество способов выбора функции  $v(r)$ , которые, в свою очередь, будут приводить к тому или иному способу расчета электронной структуры. Таким образом, выбор базиса определяет способ вычисления матричных элементов.

Самой простой системой полного набора ортонормированных базисных функций для кристаллической решетки являются плоские волны. Из условия ортогональности базисных функций следует, что матрица (2.82) является единичной, а полнота позволяет исследовать сходимость расчета по числу базисных функций. В этом случае точность расчета определяется размерностью базиса. Отметим, что плоские волны также являются собственными функциями оператора кинетической энергии.

В этом случае одноэлектронная волновая функция  $\phi_{i,k}(r)$  может быть разложена по базису плоских волн, нормированных на объем элементарной ячейки,

$$\phi_{i,k}(r) = \sum_{|G| < G_{\max}} C_G(k) \exp(i(G+k) \cdot r), \quad (2.83)$$

где  $C_G(k)$  - фурье компонента волновой функции. Таким образом, точность счета прямо зависит от количества базисных функций, в тоже время увеличение базисного набора приводит к увеличению необходимых машинных мощностей. Для обозначения набора базисных функций вводится параметр Энергии отсечки, который определяется следующим образом:

$$E_{cut} = \frac{|G_{max}|^2}{2}. \quad (2.84)$$

Приближение псевдопотенциала в методе плоских волн (метод присоединённых плоских волн (ППВ)), позволяет значительно уменьшить базисный набор плоских волн в разложении (2.83) В этом приближении атомные волновые функции не испытывают сильных искажений в кристалле, поэтому такие состояния логично использовать в качестве базисного набора. В методе ППВ потенциал выбирается в виде потенциала жестких шаров (muffin-tin потенциал)

$$U(r) = \begin{cases} V(|r-R|), & |r-R| \leq r_0 \\ 0, & |r-R| > r_0 \end{cases}, \quad (2.85)$$

где  $r_0$  – радиус muffin-tin сферы, который должен быть меньше половины расстояния между ближними ядрами. В этом случае функции, являющиеся решением одноэлектронного уравнения Шредингера (2.65) с потенциалом вида (2.86) можно разложить по набору базисных функций (2.79), однако ППВ-функции  $v_{G+k}$  состоят из двух частей: плоских волн и комбинации волновых функций атомных орбиталей.

**К-Сетка.** В заданном базисе, для определения полной электронной плотности необходимо провести интегрирование по всем возможным значениям  $k$  в зоне Брюллюэна. В расчётах интегрирование заменяется на суммирование по конечному числу К-точек. Наиболее распространённый метод выбора К-точек был предложен Монкхорстом и Паком [75]:

$$\begin{aligned} k &= m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3 \\ m_i &= \frac{2j - n_i - 1}{2n_i}, \quad j = 1, 2, \dots, n_i \end{aligned}, \quad (2.86)$$

где  $n_i$  число К-точек в направлении  $i$ . При учете симметрии кристаллической решетки некоторые К-точки могут быть эквивалентными, что позволяет оптимизировать вычислительные ресурсы.

## 2.9 Программа VASP

Все ТФП расчеты, представленные в этой работе, выполнялись с использованием программного пакета Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) версии 5.4.4 [76, 77, 78, 73], разработанного в Венском университете. Официальный сайт программного обеспечения <https://www.vasp.at>

VASP итеративно решает уравнения Кона-Шэма, используя плоские волны в качестве базиса. Основное состояние электронной системы определяется с помощью схемы Давидсона [79] или с помощью алгоритма RMM-DIIS [80, 81]. Обменно-корреляционная энергия может быть вычислена при помощи следующих функционалов, реализованных в VASP: LDA [65], PW91 [69], PBE [70], PBEsol [71].

Для описания взаимодействия между ионами и электронами применяется псевдопотенциал Вандербиля (US-PP) [82, 83] или используется метод projector-augmented wave (PAW) [84, 85]. Для задания частичной заселенности можно использовать Ферми сглаживание, сглаживание функциями Гаусса и методом Метфессея-Пакстона [86].

Для оптимизации координат атомов используется квазиклассический алгоритм Ньютона или метод сопряженных градиентов.

## 2.10 Моделирование СТМ изображений

Для моделирования изображения, полученного при помощи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), в простом случае можно используется приближение Терсоффа-Хаманна [87], в рамках которого туннельный ток представлен как:

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_s(\varepsilon_F - eV + \varepsilon) \rho_t(\varepsilon_F + \varepsilon) M(eV, \varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.87)$$

где  $V$  – приложенное туннельное напряжение,  $\rho_s, \rho_t$  – электронные плотности в образце и игле,  $M(eV, \varepsilon)$  – коэффициент прохождения. В предположении, что  $\rho_t$  и  $M(eV, \varepsilon)$  не сильно изменяются при интегрировании (2.87), получаем

$$I \sim \int_0^{eV} \rho_s(\varepsilon_F - eV + \varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.88)$$

т.е. туннельный ток пропорционален электронной плотности в интервале энергий от  $\varepsilon_F$  до  $\varepsilon_F - eV$ . Таким образом, для моделирования СТМ изображения используется следующая схема:

1. Вычисляем интеграл (2.88) в интервале от  $V_s$  до  $\varepsilon_F$ .
2. На расстоянии 2-4 Å от поверхности строим 3D поверхность с постоянным значением интеграла (2.88). В рамках приближения Терсоффа-Хаманна эта поверхность соответствует экспериментальным СТМ-изображениям, полученным в режиме постоянного тока.

## 2.11 Создание структур и выбор параметров расчетов

При проведении расчетов необходимо корректно выбирать параметры расчетов. Результаты расчетов могут существенно зависеть от энергии отсечки  $E_{cut}$ , плотности к-сетки и расстояния между соседними слоями в схеме свободностоящих слоев [88]. Увеличение этих параметров приводит к увеличению точности расчетов, но в тоже время это приводит к росту требуемых вычислительных ресурсов. Однако некорректный выбор параметров ухудшает точность расчетов или вообще может приводить к некорректным результатам. Вследствие этого для каждой системы необходимо проводить тестирование на сходимость: значение параметра увеличивать до тех пор, пока в результате расчетов полная энергия на один атом не перестанет изменяться. Параметры расчета в настоящей работе признавались оптимальными при достижении точности определения полной энергии 1мэВ.

### 2.11.1 Моделирование объемного кристалла

Моделирование объемного кристалла позволяет определить основные параметры счета: энергию отсечки, плотность к-сетки, функционал, стартовые значения параметров решетки кристалла и т.д. В дальнейшем данные параметры необходимо будет скорректировать под условия моделирования тонких пленок. В

тоже время, данные о структуре кристалла и его свойствах, полученные в процессе моделирования объемного кристалла, позволяют провести анализ того, насколько сильно поверхность влияет на кристаллическую структуру и сопутствующие свойства материала. За критерий корректности расчета бралось совпадение параметров расчетной объемной кристаллической решетки с полученными экспериментально.

Объемный кристалл свинца имеет структуру г.ц.к. [7, 8, 89]. В качестве модели для расчетов объемного кристалла использовался куб, атомы свинца располагались в вершине и в центрах граней куба Рис. 18а. В случае сурьмы кристалл имеет ромбоэдрическую решетку [9, 89]. В качестве модели для расчетов объемного кристалла использовался ромбоэдр, внутри которого на большой диагонали располагаются два атома Рис. 18б.

Процесс тестирования параметров выполнялся по следующей схеме:

1. Создаем структуру с известными из эксперимента параметрами.
2. Проводим конвергенцию по энергии отсечки и при большом количестве  $k$ -точек (для определённости  $20 \times 20 \times 20$ , но потом это значение берется из 3 шага).
3. Проводим конвергенцию по  $k$ -точкам с полученной энергией.
4. В результате оптимизации положения атомов и векторов решетки с параметрами из 1 и 2 получаем новую структуру.

Повторяем шаги 2-4 пока изменения структуры не станут меньше  $10^{-4}$  Å.

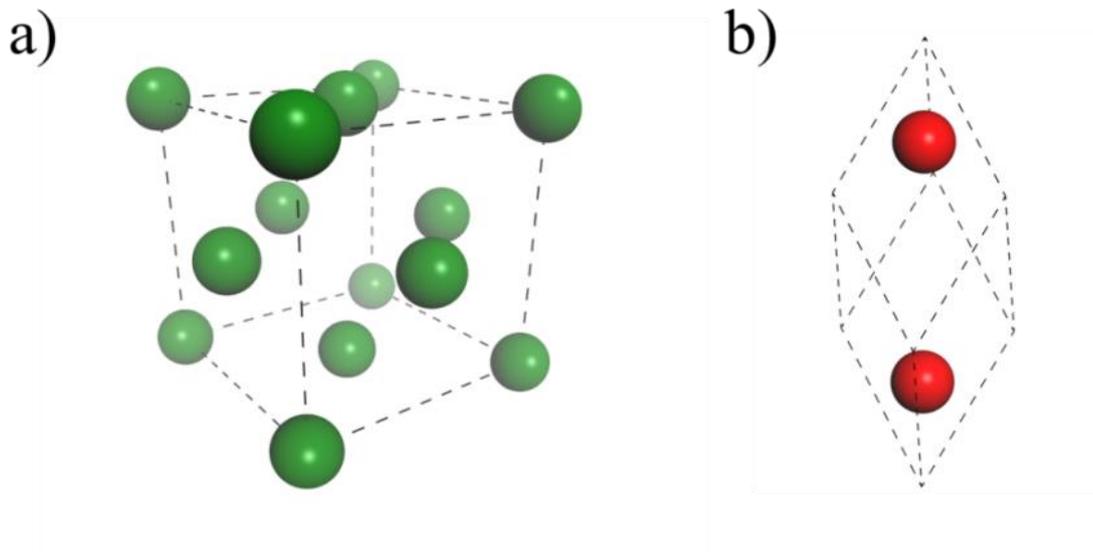


Рис. 18. Изображение кристаллической расчетной ячейки, соответствующие объемным решеткам а) свинца и б) сурьмы.

В расчетах энергия отсечки варьировалась в диапазоне от 100 до 700, а набор  $k$ -точек от 1 до 25. На Рис. 19 представлены результаты расчета сходимости последнего шага для выше приведенных структур. Оптимальными параметрами расчетов являются энергия отсечки 400 эВ и  $k$ -сетка  $17 \times 17 \times 17$  для Pb, 400 эВ и  $21 \times 21 \times 21$   $k$ -сетка для Sb.

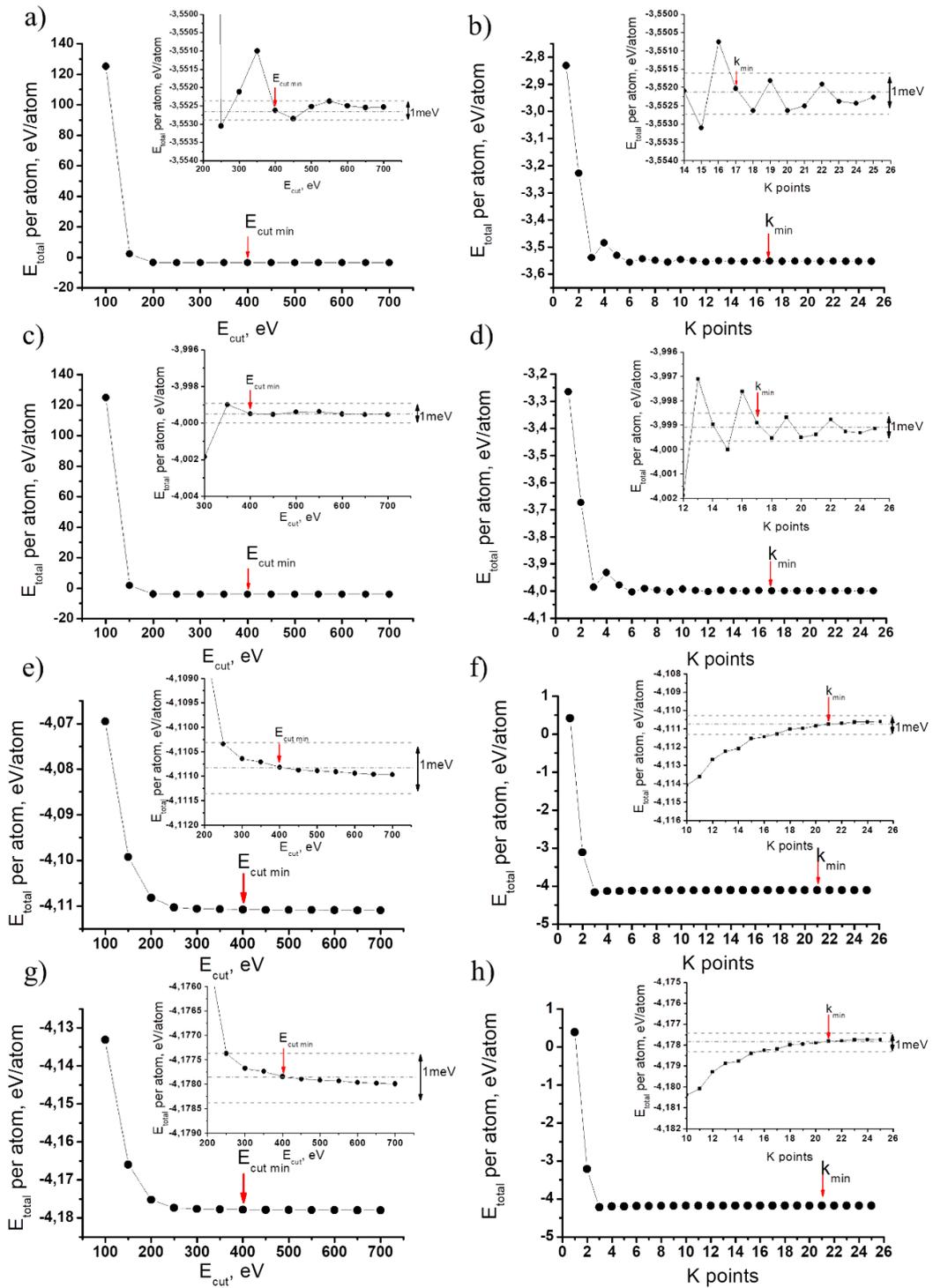


Рис. 19. Тест на сходимость по полной энергии системы: а) зависимость энергии от  $E_{\text{cut}}$  для Рb (функционал PBE), б) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Рb (функционал PBE), в) Зависимость энергии от  $E_{\text{cut}}$  для Рb (функционал PBEsol). д) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Рb (функционал PBEsol), е) Зависимость энергии от  $E_{\text{cut}}$  для Sb (функционал PBE) без учета спин-орбитального взаимодействия, ф) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Sb (функционал PBE) без учета спин-орбитального взаимодействия, г) Зависимость энергии от  $E_{\text{cut}}$  для Sb (функционал PBE) с учетом спин-орбитального взаимодействия, х) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Sb (функционал PBE) с учетом спин-орбитального взаимодействия.

После процедуры конвергенции, значения параметров кристаллической решетки оказываются весьма близкими к экспериментальным: параметр решетки для Pb равен 5.031 Å (функционал PBE) и 4.931 Å (функционал PBEsol), углы в обоих случаях оставались равными 90°, для Sb равен 4.588 Å и угол 56.96° (функционал PBE) без учета спин-орбитального взаимодействия и 4.594 Å и угол 56.96° (функционал PBE) с учетом спин-орбитального взаимодействия, литературные данные: 4.93-4.95 [7, 8, 89] для Pb и 4.506 Å и 57.1° угол для Sb [89].

Сравнение результатов расчетов с другими работами показали, что значения параметров решетки, полученные для Pb, также нашли свое согласие с данными [90, 91] полученными значения для Sb и находятся в хорошем согласии с параметрами кристаллической структуры Sb [18]. Учет спин-орбитального взаимодействия приводил к изменению параметров кристаллической структуры менее чем на 0.5 %, что согласуется с результатами [19].

### **2.11.2 Моделирование поверхности**

Для моделирования поверхности применялась так называемая модель свободно стоящих слоев [88]. Суть данной модели заключается в том, что в расчетную ячейку помещают вакуумный зазор, достаточного размера для исключения влияния между образовавшимися слоями, который в свою очередь позволяет нарушить трансляционную симметрию в одном из направлений. В рамках данной работы вакуумный зазор располагался так, что образовывалась поверхность параллельная плоскости (111), примеры расчетных структур пленок Pb и Sb толщиной в 8 атомных слоев с вакуумным зазором в 20 Å представлены на Рис. 20a и b, соответственно.

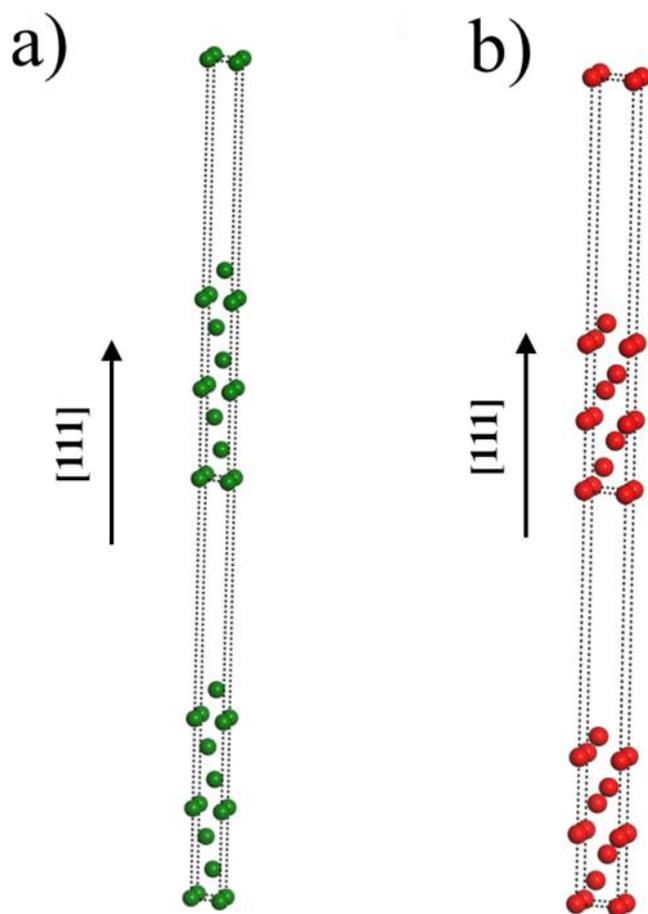


Рис. 20. Изображение кристаллической расчетной ячейки с вакуумным зазором в  $20\text{\AA}$ , соответствующий структуре а) свинца и б) сурьмы.

Как для объемных кристаллов, так и для структур, соответствующих тонким пленкам проводилась процедура конвергенции. На Рис. 21 приведены результаты процедуры конвергенции для структур Pb и Sb толщиной 8 атомных слоев.

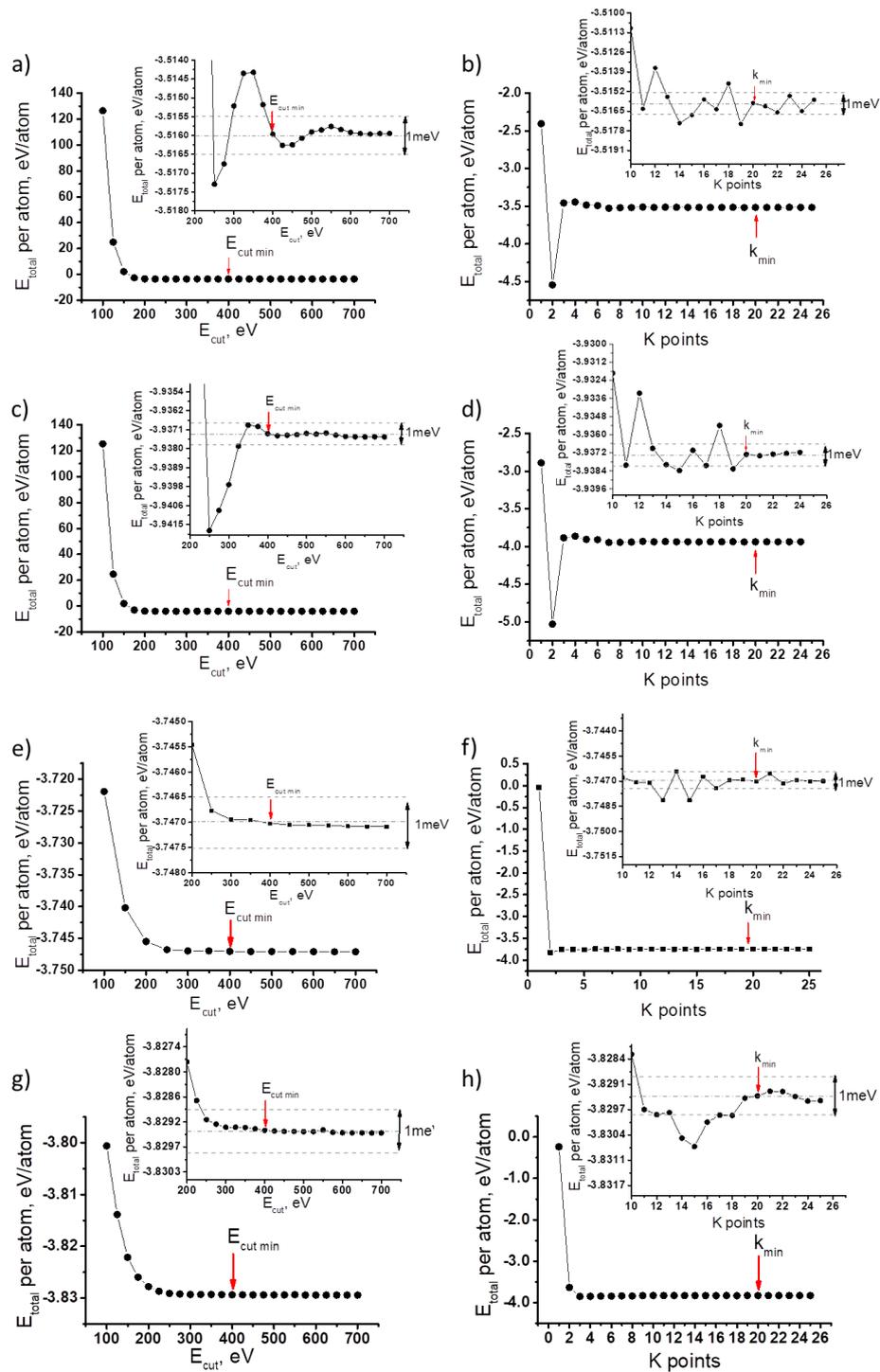


Рис. 21. Тест на сходимость по полной энергии системы: а) Зависимость энергии от  $E_{cut}$  для Pb (функционал PBE), б) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Pb (функционал PBE), в) Зависимость энергии от  $E_{cut}$  для Pb (функционал PBEsol). д) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Pb (функционал PBEsol), е) Зависимость энергии от  $E_{cut}$  для Sb (функционал PBE) без учета спин-орбитального взаимодействия, ф) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Sb (функционал PBE) без учета спин-орбитального взаимодействия. . г) Зависимость энергии от  $E_{cut}$  для Sb (функционал PBE) с учетом спин-орбитального взаимодействия. h) Зависимость энергии от числа  $k$ -точек для Sb (функционал PBE) с учетом спин-орбитального взаимодействия.

В результате процедуры конвергенции были определены оптимальные величины энергии отсечки и k-сетки. Для Pb и Sb энергия отсечки 400 эВ и  $20 \times 20 \times 1$  k-сетка.

## **Выводы к главе 2**

Определены оптимальные величины энергии отсечки и k-сетки. Для Pb и Sb энергия отсечки 400 эВ и  $20 \times 20 \times 1$  k-сетка. Использование этих параметров позволяет получить достоверные результаты, которые будут соответствовать точности определения полной энергии, приходящийся на один атом рассматриваемой кристаллической структуры, равной 1мэВ. Отметим, что при ТФП моделировании необходимо тщательно подбирать параметры расчета, чтобы исключить вероятность появления некорректных данных.

## Глава 3. Локальное нарушение пайерлсовского перехода на поверхности Sb(111)

### 3.1 Кристаллическая структура Sb(111)

Одним из важных элементов при описании влияния дефекта структуры пленки, возникшего в результате нарушения Пайерлсовского перехода, является необходимость описания поведения пленки Sb(111) при разных толщинах. Для определённости под ромбоэдрической кристаллической структурой пленки Sb(111) будет принята структура поверхности, которой была образована в результате разрыва Ван-дер-Ваальсовой связи между спаренными слоями Sb(111). Это связано с тем, что энергия необходимая для разрыва ковалентных связей спаренных слоев Sb(111) существенно выше энергии разрыва Ван-дер-Ваальсовой связи между спаренными слоями Sb(111). Т.е. естественно предположить, что при раскалывании кристалла Sb будет реализована структура поверхности, образованная в результате разрыва Ван-дер-Ваальсовой связи между спаренными слоями Sb(111). Моделирование ромбоэдрической кристаллической структуры пленки Sb(111) позволит не только верифицировать ТФП расчет для данной структуры, но и создаст опору для дальнейших рассуждений в данном направлении, своего рода точка отсчета. Так для расчета были выбраны три модельные структуры, обладающие ромбоэдрической кристаллической структурой, толщиной 8, 20 и 40 атомных слоёв Sb(111) (15.6 Å, 39 Å и 78 Å соответственно). Основным проявлением пайерлсовского перехода в кристаллической структуре Sb является чередующаяся зависимость межплоскостного расстояния в направлении [111]. Поэтому кристаллическую структуру Sb удобно описывать в виде зависимости межплоскостного расстояния в направлении [111] от номера межплоскостного промежутка.

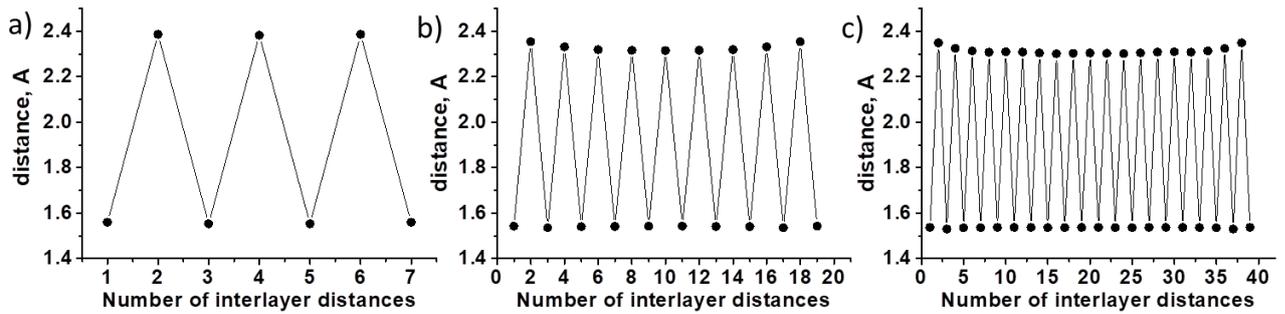


Рис. 22. а), б), с) Зависимости межплоскостного расстояния в направлении [111] от номера межплоскостного промежутка для модельных структур толщиной 8, 20 и 40 атомных слоев соответственно представляют собой чередование значений короткого межплоскостного расстояния бислоя и длинного межплоскостного расстояния между бислоями. Межплоскостное расстояние вблизи поверхности Sb(111) изменяется не более, чем на 2 %.

Результаты ТФП расчета тонкой пленки Sb(111) с ромбоэдрической кристаллической структурой представлены на Рис. 22. Как видно из Рис. 22 кристаллическая структура Sb(111) может быть представлена как последовательность спаренных слоев (бислоев), связанных ковалентными связями (межплоскостное расстояние 1.54 Å). Между бислоями реализуется ван-дер-ваальсова связь (межплоскостное расстояние 2.31Å). Зависимость межплоскостного расстояния в направлении [111] от номера межплоскостного промежутка представляет собой чередование этих значений. Данное поведение хорошо описывается формулой, применяемой для описания полиацетиленовой цепочки в SSH модели (1.17):

$$u(z) = (-1)^z \cdot 0.385 + 1.925 \quad (3.1)$$

где z-номер межплоскостного расстояния.

Незначительное изменение межплоскостного расстояния от указанных значений наблюдаются в двух приповерхностных слоях, что хорошо согласуется с литературными данными [43]. Межплоскостные расстояния приповерхностных слоёв Sb(111) изменяются не более, чем на 2 %, в то время как латеральное искажение структуры не превышало 0.5%.

Расчет дисперсии электронов показал полную состоятельность проведенных модельных расчетов в приближении ТФП. Расчет проводился как без учета спин-орбитального взаимодействия (Рис. 23а), так и с его учетом (Рис. 23б).

Зависимости  $E(\mathbf{k})$ , полученные в результате модельных расчетов, находятся в хорошем согласии как с литературными [92, 93, 94, 2], так и с экспериментальными данными (Рис. 23с). В частности, получена дисперсия топологических поверхностных состояний в виде безмассового дираковского конуса в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна с дираковской точкой на 0.24 эВ ниже уровня Ферми.

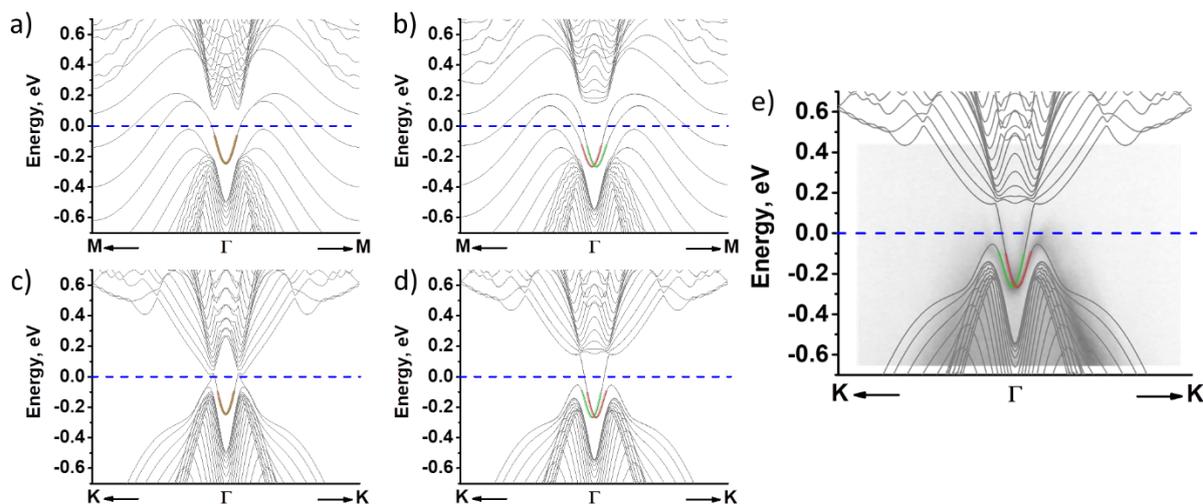


Рис. 23. Результаты модельных расчётов дисперсии электронов  $E(\mathbf{k})$  без учета спин-орбитального взаимодействия (a,c) и с учетом (b,d) для кристаллических структур толщиной 40. Поверхностные состояния в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна локализованы на 0.24 эВ ниже уровня Ферми. e) Наложение рассчитанной дисперсии электронов  $E(\mathbf{k})$  с учетом спин-орбитального взаимодействия на экспериментальные данные фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (тоновое изображение).

### 3.2 Атомная структура дефекта

Для ТФП расчета кристаллической структуры двумерного дефекта использовались модели, содержащие нечетное число атомных плоскостей Sb(111) 9, 21 и 41 (16 Å, 39 Å и 77 Å, соответственно). В таких стартовых структурах всегда присутствует атомная плоскость с оборванными ковалентными связями. В результате геометрической оптимизации данные структуры претерпевают сильное искажение в направлении [111] (Рис. 24).

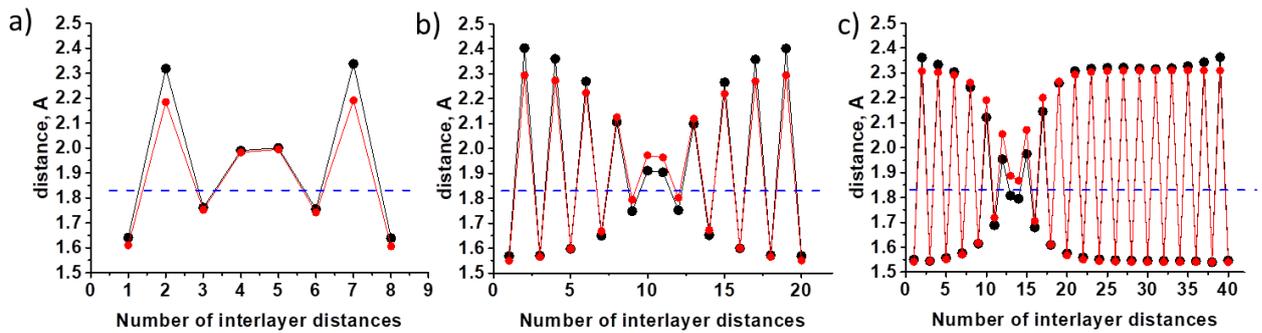


Рис. 24. а), б), с) Зависимости межплоскостного расстояния в направлении  $[111]$  от номера межплоскостного промежутка для модельных структур толщиной 9, 21 и 41 атомных слоев соответственно показывают, что разрыв ковалентной связи в стартовой структуре приводит к образованию солитона. Черными кружками обозначены результаты ТФП расчета, красные кружки соответствуют зависимости 3.2, описывающей топологический солитон в SSH модели. Синей пунктирной линией отмечено межплоскостное расстояние в направлении  $[111]$  для кубической прафазы.

Нарушение чередующейся зависимости межплоскостного расстояния вдоль  $[111]$  происходит в ограниченной области размером 8-10 межплоскостных расстояний, что для структур малых толщин, сравнимых с толщиной дефектной области, является критичным, для пленки  $Sb(111)$  толщиной в 9 и 21 моно атомный слой дефект локализуется посередине. Межплоскостные расстояния в области дефекта изменяются, приближая кристаллическую структуру приповерхностного слоя к структуре металлической кубической прафазы  $Sb$ . Однако полного восстановления структуры прафазы не происходит. Ранее в [95] экспериментально наблюдали переход ромбоэдрической структуры  $Sb$  в кубическую фазу при высоком давлении (более 8 ГПа). В остальной части модельной структуры наблюдается чередование межплоскостного расстояния с параметрами межплоскостных расстояний близких к параметрам ромбоэдрической кристаллической структуры. Для интерпретации результатов СТМ эксперимента важно отметить, что деформация кристаллической структуры приводит к тому, что на поверхности структуры находится бислой, т.е. разорванных ковалентных связей на поверхности нет.

Данный двумерный дефект кристаллической структуры хорошо описывается топологическим солитоном в SSH модели [14]:

$$u(z) = (-1)^{(z-1)} \cdot 0.385 \cdot \tanh\left(\frac{z-z_0}{w}\right) + 1,925 \quad (3.2)$$

где  $z_0$  - положение центра солитона, удвоенное значение  $w$  равно размеру солитона. Используя (3.2) получаем значения положения центра солитона и его размера, представленные в (Таблица 1). Как видно из (Таблица 1),  $z_0$  имеет дробное значение, которое говорит о том, что центр солитона располагается на одной из плоскостей или около нее, а значения размера солитона варьируется между 12 и 16 Å. Такое смещение в глубину структуры является важным результатом, который должен учитываться при планировании экспериментов для визуализации двумерного дефекта.

Таблица 1. Положение и размер солитона в зависимости от толщины рассматриваемой структуры.			
Толщина, атомные слои	$z_0$	$W$	Размер солитона, Å
9	4.45	3	12.15
21	10.55	4.4	14.82
41	13.4	4	15.16

### 3.3 Энергетические вклады дефектов

Важным моментом при формировании реальной поверхности кристалла является энергия, необходимая для ее формирования. Были проведены модельные ТФП расчеты энергии структур, заключенные в одинаковые по форме и объему расчётные ячейки (пример ячейки представлен на Рис. 25 а, ячейка представлена серой линией), но имеющие различия в положении атомов (атомных слоев) внутри этих ячеек (красные шары на Рис. 25 а). Расчеты выполнялись следующим образом:

1. Пример ромбоэдрической кристаллической структуры толщиной в 40 атомных слоев, представлен на Рис. 25а. Полную энергию ромбоэдрической кристаллической структуры  $Sb(111)$  толщиной  $N$  (четно целое число) атомных слоев можно представить как

$$E_N^{Perf} = NE_{Slab} + 2E_{\sigma}^{vdW}, \quad (3.3)$$

где  $E_{Slab}$  - энергия 1-го атомного слой в объеме,  $E_{\sigma}^{vdW}$  - энергия поверхности, образованная разрывом по ван-дер-ваальсовой связи.

2. Энергию образования поверхности Sb(111) при разрыве по длиной связи  $E_{vdw}$  определяли, предполагая, что полная энергия основного состояния 40 слойной структуры (Рис. 25а) отличается от полной энергии двух 20 слойных структур (Рис. 25b) на  $2E_{\sigma}^{vdW}$ . Таким образом  $E_{\sigma}^{vdW}$  можно определить как

$$E_{\sigma}^{vdW} = \frac{E_{40}^{Perf} - E_{2 \times 20}^{Perf}}{2}. \quad (3.4)$$

Проведенный ГФП расчет показал, что  $E_{\sigma}^{vdW} = 0.155$  эВ, а энергия ван-дер-ваальсовой связи  $E_{vdw} = 0.31$  эВ.

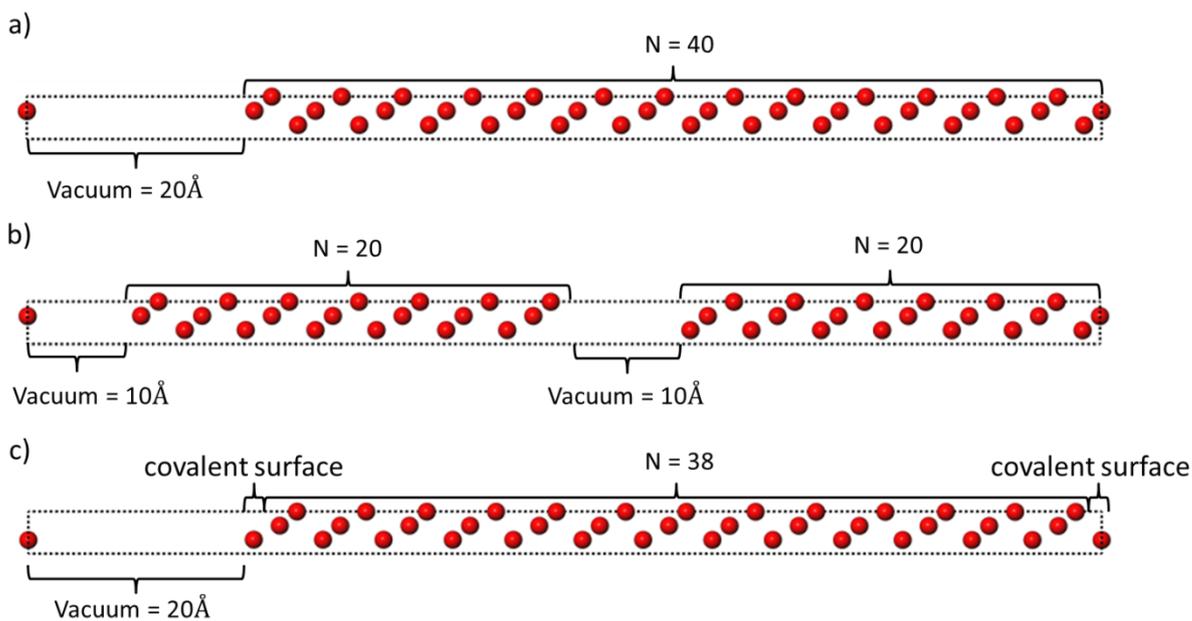


Рис. 25 Модели используемые в ГФП расчете: а) Модельная структура толщиной в 40 атомных слоев Sb(111) с двумя поверхностями, образованными разрывом по Ван-дер-Ваальсовым связи, и вакуумный зазор толщиной в 20 Å; б) Модельная структура состоящая из 2-х 20 атомных слоев Sb(111) разделенных вакуумным зазором в 10 Å, каждая поверхность образована разрывом по Ван-дер-Ваальсовой связи; в) Модельная структура толщиной в 40 атомных слоев Sb(111) с двумя поверхностями, образованными разрывом по ковалентной связи, и вакуумный зазор толщиной в 20 Å

3. Для определения энергии образования ковалентной связи  $E_{cov}$  использовали структуру, состоящую из  $(N-1)/2$  бислоев и 2-х атомных плоскостей Sb(111), расположенных по разные стороны  $(N-1)/2$  бислоевой структуры (Рис. 25с). Положение всех атомов структуры совпадали с их положениями в

кристаллической структуре Sb. При расчетах положения атомов оставались фиксированными. В этом случае полная энергия структуры определяется как

$$E_N^{Cov} = NE_{Slab} + 2E_{\sigma}^{Cov}, \quad (3.5)$$

где  $E_{\sigma}^{Cov}$  - энергия поверхности, образованной разрывов по ковалентной связи.

Используя результаты расчетов 1) и 2) и формулы, полученной из (3.3) и (3.5),

$$E_{\sigma}^{Cov} = \frac{E_N^{Perf} - E_N^{Cov}}{2} + E_{\sigma}^{VdW}, \quad (3.6)$$

получаем оценку на энергию разрыва по ковалентной связи. Результаты ТФП расчетов для структур толщиной 8, 20 и 40 слоев представлены в Таблица 2.

Таблица 2. Энергия поверхности, образованной разрывов по ковалентной связи, и энергия ковалентной связи в зависимости от толщины		
Толщина, атомные слой	$E_{\sigma}^{Cov}$ , эВ	$E_{cov}$ , эВ
8	1.562	3.124
20	1.572	3.144
40	1.575	3.15

4. Для определения энергии солитона на поверхности Sb(111) в структурах, показанных на Рис. 24, необходимо рассмотреть два случая: 1). тонкая структура – солитон располагается ровно по центру структуры (9 и 21 атомный слой), 2). толстая – солитон локализуется вблизи поверхности (41 атомный слой). Таким образом, полную энергию для этих структур можно записать как

$$E_N^{sol} = NE_{Slab} + 2E_{\sigma}^{sol-thin}, \quad (3.7)$$

где  $E_{\sigma}^{sol-thin}$  - энергия поверхности, сформировавшийся в результате появления солитона в центре структуры, и для толстых структур

$$E_N^{sol} = NE_{Slab} + E_{\sigma}^{VdW} + E_{\sigma}^{sol}, \quad (3.8)$$

где  $E_{\sigma}^{sol}$  - энергия поверхности с солитоном локализованным вблизи поверхности.

Для корректной оценки энергетических вкладов сравнивались энергии стартовой структуры с разрывами как по ковалентной связи, так и по Ван-дер-Вальсовой и конечная (оптимизированная) структура, в объеме которой содержится солитон.

При таком рассмотрении полная энергия стартовой структуры записывается как

$$E_N^{Cov+VdW} = NE_{Slab} + E_{\sigma}^{VdW} + E_{\sigma}^{Cov}. \quad (3.9)$$

Используя (3.7) и (3.9) получаем энергию поверхности тонкой кристаллической структуры с солитоном

$$E_{\sigma}^{sol-thin} = \frac{E_N^{Sol} - E_N^{Cov+VdW} + E_{\sigma}^{VdW} + E_{\sigma}^{Cov}}{2}, \quad (3.10)$$

для толстой структуры, применяя (3.8) и (3.9), получаем энергию поверхности

$$E_{\sigma}^{sol} = E_N^{Sol} - E_N^{Cov+VdW} + E_{\sigma}^{Cov}. \quad (3.11)$$

В результате ТФП расчетов получаем  $E_{\sigma}^{sol-thin} = 0.5$  эВ и  $E_{\sigma}^{sol} = 0.8$  эВ.

Проведенные модельные расчеты показали, что  $E_{vdw} = 0.31$  эВ, а энергия образования ковалентной связи составляет  $E_{cov} = 3.1$  эВ. Образование нарушенного приповерхностного слоя - солитона приводит к релаксации кристаллической структуры приповерхностного слоя и понижению энергии почти вдвое, от 0.5 до 0.8 эВ, по сравнению с энергией образования ковалентной связи, что существенно увеличивает вероятность образования участков поверхности, полученных разрывом ковалентных связей при раскалывании кристалла Sb. В тоже время, энергия образования солитона на поверхности Sb(111) существенно выше энергии разрыва кристалла по длинной связи.

### 3.4 Электронная структура дефекта

С точки зрения свойств электронной системы наиболее интересной областью зоны Бриллюэна является окрестность  $\Gamma$  точки вблизи уровня Ферми, где локализованы топологические поверхностные состояния. К сожалению, наши вычислительные возможности не позволили провести расчеты зонной структуры с учетом спин-орбитального взаимодействия для модельной структуры, содержащей солитон.

Однако, и без спин-орбитального взаимодействия ТФП расчет показал, что наличие солитона в модельной структуре Sb(111) приводит к существенным изменениям в дисперсии электронов в окрестности  $\Gamma$  точки вблизи уровня Ферми. В присутствии солитона возникают дополнительные ветви  $E(k)$ . Это усложняет

интерпретацию электронного спектра, в частности, весьма затруднительно определить ветви спектра, обусловленные топологическими поверхностными состояниями (Рис. 26а).

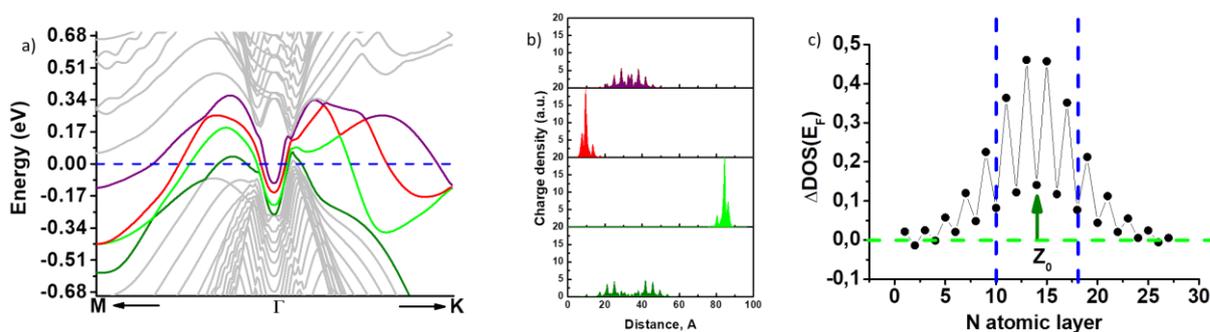


Рис. 26. а) Результаты модельных расчётов дисперсии электронов  $E(k)$  для кристаллических структур толщиной 41 атомный слой Sb(111), б) пространственное распределение электронной плотности для состояний в  $\Gamma$  точке выделенных цветом зон в (а), в) Зависимость плотности состояний на уровне Ферми от номера атомной плоскости

Для идентификации ветвей спектра для каждой из них в  $\Gamma$  точке было построено пространственное распределение электронной плотности (Рис. 26б). На Рис. 26б видно, что электронная плотность выделенная красным и светло-зеленым цветом (теми же цветами выделены ветви на Рис. 26а) локализованы вблизи поверхности. Таким образом, ветви, отмеченные красным и светло-зеленым цветом на Рис. 26а, соответствуют поверхностным состояниям. Аналогичный анализ Рис. 26б показал, что ветви, выделенные фиолетовым и темно-зеленым цветом на Рис. 26а, соответствуют солитонным состояниям. Так же из Рис. 26б видно, что электронная плотность поверхностных состояний (красный цвет) перекрывается с электронной плотностью солитонных состояний (темно зеленый цвет), из чего можно сделать вывод о взаимодействии поверхностных состояний, отмеченных красным цветом, с солитоном, в результате которого красная зона поднимается на 0.07 эВ. Энергия минимума красной ветви в  $\Gamma$  точке принимает значение равное -0.149 эВ. В тоже время электронная плотность поверхностного состояния, отмеченного темно-зеленым цветом, локализованы далеко от

солитона, поэтому влияние солитона на них мало. Энергия минимума темно-зеленой ветви в  $\Gamma$  точке принимает значение равное  $-0.217$  эВ.

Анализ изменения плотности состояний на уровне Ферми относительно плотности состояний на уровне Ферми для ромбоэдрической структуры по каждой атомной плоскости Sb(111) показал осциллирующую зависимость (Рис. 26с). Из Рис. 26с видно, что вблизи ядра солитона наблюдается значительное увеличение плотности состояний.

### **3.5 Зонная структура Sb и поверхностные состояния на поверхности Sb(111)**

Поверхностные состояния – электронные состояния, пространственно локализованные вблизи поверхности кристалла и находящиеся в запрещённой зоне электронного спектра. Одним из ключевых вопросов зонной структуры Sb является происхождение топологических поверхностных состояний на поверхности (111). С точки зрения структуры электронного спектра кристалла Sb, нечетное число электронов на внешней оболочке атома Sb ( $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^3$ ) предполагает наличие наполовину заполненной зоны. В этом случае кубическая прафаза кристаллической Sb является металлом и поверхностные состояния отсутствуют. Пайерлсовский переход приводит к деформации кристаллической структуры кубической прафазы и, как следствие, открытию щели в центре зоны Бриллюэна, в окрестности  $\Gamma$  точки. Электронные состояния, определяющие транспортные свойства кристаллов Sb, локализованы на границе Зоны Бриллюэна, вблизи M точки. По этой причине Sb является пайерлсовским полуметаллом.

При моделировании кристаллической структуры и расчете электронного спектра Sb представляется логичным в качестве стартовой структуры выбрать кубическую прафазу кристаллической Sb. Это позволит проследить генезис топологических поверхностных состояний в процессе пайерлсовского перехода от кубической прафазы к ромбоэдрической кристаллической структуре.

Кристаллическую структуру Sb можно представить в виде сдвоенных атомных слоев Sb(111), связанных ковалентной связью расположенных на расстоянии

1.54Å друг от друга. Сдвоенные слои удерживаются между собой силами Ван-дер-Ваальса на расстоянии 2.31Å. Кристаллическую структуру Sb удобно описывать в виде зависимости межплоскостного расстояния в направлении [111] от номера межплоскостного промежутка, представленной на Рис. 22. Для модельной структуры кристалла Sb толщиной 40 атомных слоев Sb(111) межплоскостное расстояние представляет собой осциллирующую зависимость с незначительным увеличением ван-дер-ваальсового промежутка вблизи поверхностей структуры 2.348 Å. Амплитуда осцилляций  $A_0$  равна разности межплоскостных расстояний ван-дер-ваальсового и ковалентного промежутков ( $A_0 = 0.77$  Å). Для кубической прафазы кристаллической Sb межплоскостное расстояние в направлении [111] не зависит от номера межплоскостного промежутка и составляет 1.83 Å (Рис. 27). В процессе геометрической оптимизации стартовой структуры кубической прафазы координаты атомов Sb в плоскости (111) сохраняются, а изменяются Z-координаты атомов (направление Z совпадает с [111]) при этом возрастает амплитуда осцилляций  $A_0$  с увеличением номера итерации (Рис. 27).

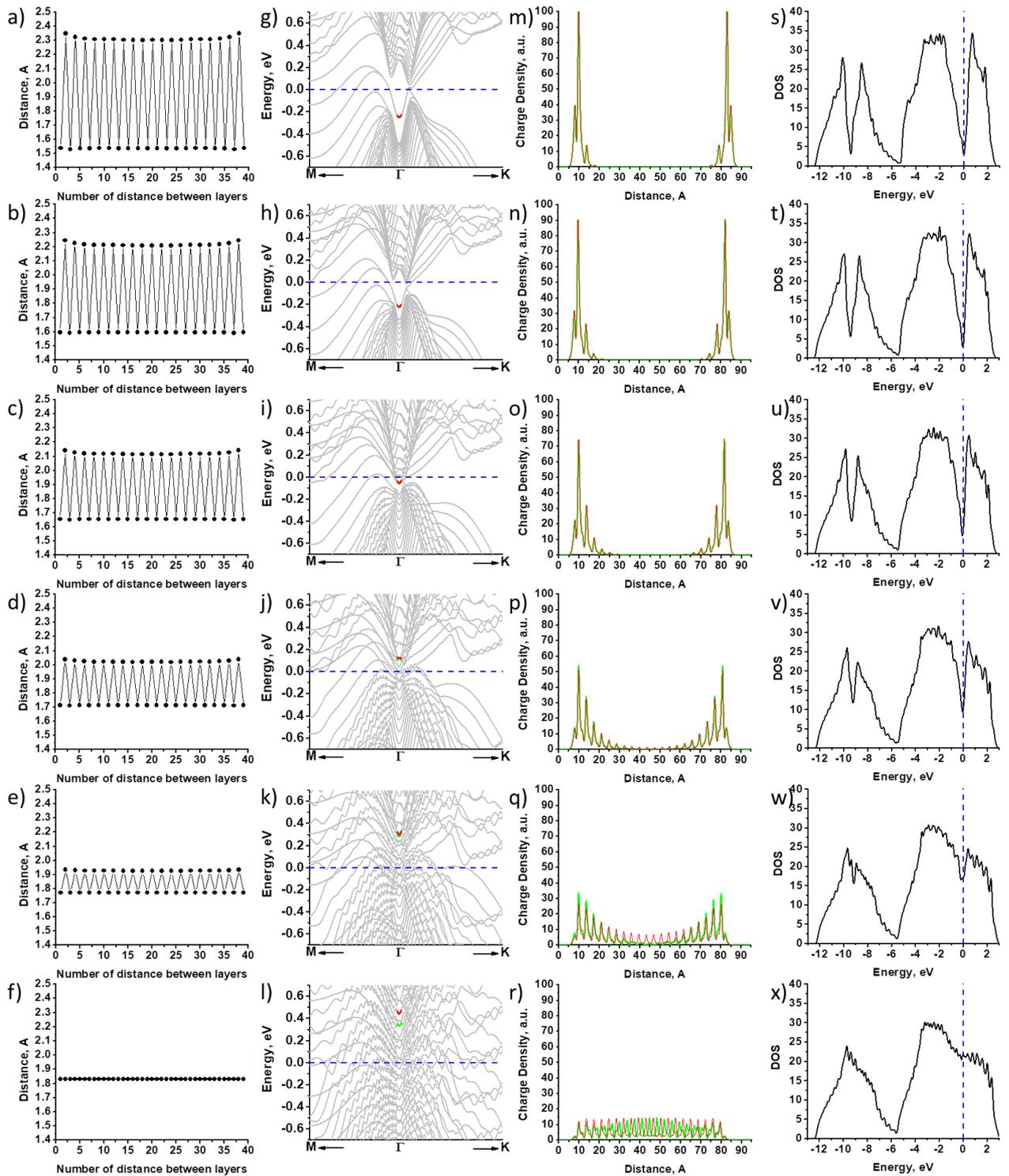


Рис. 27. a), b), d), e), f) модельные структуры; g), h), i), j), k) дисперсия электронов для структур a), b), d), e), f) соответственно; m), n), o), p), q), r) пространственное распределение плотности заряда в  $\Gamma$  точке для ветвей отмеченных красным и зеленым цветом на дисперсиях g), h), i), j), k); плотность состояний для структур a), b), d), e), f).

Результаты расчета электронной структуры кубической прафазы Sb представлены на Рис. 27. Прафаза Sb действительно является металлом с

высокой плотностью состояний на уровне Ферми (Рис. 27х). В результате пайерлсовского перехода в окрестности  $\Gamma$  точки зоны Бриллюэна открывается щель ( $E_g = 0.759$  эВ), где расположены ветви поверхностных состояний (Рис. 27). Расчет электронного спектра проводился с учетом спин-орбитального взаимодействия. Представленная дисперсия электронов хорошо согласуется с результатами ARPES (тоновое изображение на Рис. 23): положение дираковской точки 0.24 эВ ниже уровня Ферми (экспериментальное значение 0.2 эВ), эффективная масса в минимумах  $E(k)$  (на Рис. 23 выделены красным и зеленым цветом) составляет 0.15  $m_e$  (экспериментальное значение 0.11), где  $m_e$  масса свободного электрона. Плотность состояний вблизи уровня Ферми подавлена, что обусловлено открытием щели  $E_g$  вследствие пайерлсовского перехода. Конечное значение  $DOS(E_F) > 0$  обусловлено электронными состояниями, локализованными на границе Зоны Бриллюэна, вблизи  $M$  точки. Модельные расчеты с учетом спин-орбитального взаимодействия не позволяют определить область пространственной локализации поверхностных состояний. Поэтому мы провели расчеты в приближении ТФП без учета спин-орбитального взаимодействия. На Рис. 27 представлено распределение заряда для электронов различных ветвей зонной структуры вблизи  $\Gamma$  точки зоны Бриллюэна. Электроны поверхностных состояний локализованы в поверхностном слое толщиной  $\approx 10$  Å. Электроны объемных состояний распределены равномерно по толщине модельной структуры. Отметим, что ветви поверхностных состояний, расположенные в щели вблизи  $\Gamma$  точки, легко идентифицировать в зонной структуре, рассчитанной для ромбоэдрической структуры Sb, однако весьма затруднительно распознать электронные состояния в зонной структуре кубической псевдосферы, которые при пайерлсовском переходе локализуются в поверхностные состояния. Поэтому мы последовательно двигались от конечной итерации к исходной. На Рис. 27 представлена последовательность модельных кристаллических структур и результаты расчета зонной структуры для них.

Отметим следующие важные результаты расчета:

1. Сдвиг атомных плоскостей (111) приводит к открытию щели  $E_g$  в  $\Gamma$  точке зоны Бриллюэна. Рост амплитуды  $A_0$  приводит к возрастанию щели, максимальная щель для ромбоэдрической структуры равна  $E_g = 0.75$  эВ
2. Дно зоны поверхностных состояний в  $\Gamma$  точке в процессе эволюции кристаллической структуры смещается в область низких энергий (0.25 эВ ниже уровня Ферми для ромбоэдрической структуры)
3. Изначально делокализованные в кубической прафазе электронные состояния локализуются вблизи поверхности, образуя топологически защищенные поверхностные состояния. Размер области локализации уменьшается по мере возрастания щели.
4. Эффективная масса электронов поверхностных состояний в  $\Gamma$  точке практически не зависит от эволюции кристаллической структуры и составляет  $0.15 m_e$ .

Заметим, размер локализации поверхностных состояний определяется затуханием волновой функции электронов в объем кристалла. В простейшей модели ступенчатого потенциала волновая функция спадает как

$$\psi \propto \exp\left(-\frac{Z\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}\right). \quad (3.12)$$

где  $m$  – масса электрона,  $U$  – высота потенциального барьера, для поверхностных состояний – щель в спектре  $E_g$ . Величина  $L_{atten} = \frac{\sqrt{2m(U-E)}}{\hbar}$  представляет собой размер затухания волновой функции  $L_{atten}$ . На Рис. 28 представлена зависимость размера локализации поверхностных состояний от  $(U-E)$ . Отклонение представленной зависимости на Рис. 28 (обозначенной черным цветом) от корневой (обозначена красным цветом, эффективная масса  $0.44m_e$ ) обусловлено отличием формы потенциального барьера от ступенчатой модели.

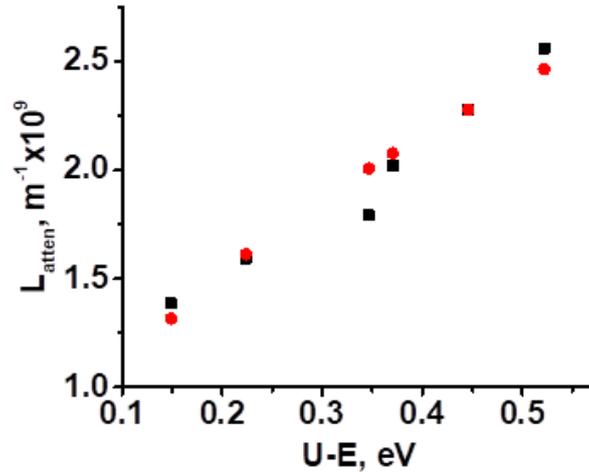


Рис. 28. Зависимость размера затухания волной функции  $L_{atten}$  от величины  $E_g - E$ , черным цветом – результат ТФП расчета, красным – корневая зависимость с эффективной массой электрона  $0.44m_e$ .

### Выводы к Главе 3

Проведены систематические исследования атомной и электронной структуры дефектов на поверхности (111) топологического полуметалла Sb. Обнаружен новый тип двумерного дефекта в пайерлсовских диэлектриках, связанный с локальным нарушением условий пайерлсовского перехода при разрыве ковалентных связей. Предложена модель этого дефекта. Проведены модельные расчеты атомной и электронной структуры дефекта в приближении теории функционала плотности.

1. Модельные расчеты атомной и электронной структуры двумерных дефектов на поверхности Sb(111) в приближении ТФП показали, что вблизи атомной плоскости с оборванными ковалентными связями структуры происходит сильное искажение кристаллической структуры в направлении [111]. Нарушение чередующейся зависимости межплоскостного расстояния вдоль [111] происходит в ограниченной области размером 12-16Å и хорошо описывается в SSH модели солитоном. Установлено, что солитон локализуется на расстоянии  $Z_0 \approx 2.5$  нм от поверхности модельной структуры.
2. Проведённые модельные расчёты показали, что энергия разрыва по длинной связи  $E_{vdw} = 0.3$  эВ, а энергия образования ковалентной связи составляет

$E_{Cov}=3.15$  эВ. Образование нарушенного приповерхностного слоя в присутствии двумерного дефекта (участка поверхности образованного при разрыве кристалла по короткой связи), приводит к изменению кристаллической структуры приповерхностного слоя и понижению энергии почти вдвое  $E_{\sigma}^{sol}=0.8$  эВ по сравнению с энергией поверхности  $E_{\sigma}^{Cov}=1.57$  эВ, образованной разрывом по ковалентной связи. Однако энергия образования солитона на поверхности Sb(111) существенно выше энергии разрыва кристалла по длинной связи.

3. Наличие солитона в модельной структуре приводит к существенным изменениям в дисперсии электронов в окрестности  $\Gamma$  точки вблизи уровня Ферми. В присутствии солитона возникают дополнительные ветви  $E(k)$ .
4. Показано, что присутствие солитона вблизи поверхности обуславливает сдвиг дна зоны топологических поверхностных состояний к уровню Ферми на  $0.07$  эВ.

## Глава 4. Особенности интерфейса тонкой пленки Pb и Sb(111)

Адсорбция инородных атомов на поверхность твердого тела может существенно изменять кристаллическую структуру поверхности и влиять на свойства электронной системы. Взаимодействие атомов адсорбата с атомами подложки определяет свойства интерфейса тонких пленок и, зачастую, их транспортные свойства. Исследования интерфейса сверхпроводящих пленок в настоящее время является одним из актуальных направлений исследований [96, 97, 98, 99, 100]. Исследования эффекта близости на границе раздела между сверхпроводником и нетривиальными топологическим полуметаллом вызовут нетрадиционную сверхпроводимость через [101]. Так же стоит упомянуть, что недавние исследования показали, что наведенная сверхпроводимость может проявляться в полуметаллических нано проводах благодаря эффекту близости [102, 103]. Поэтому исследование тонкой пленки Pb на поверхности полуметалла Sb(111) представляет собой большой интерес.

Основным источником сведений для построения стартовой модели ТФП расчета были экспериментальные данные СТМ и СТС исследований тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111) (полученные коллегами группы проф. Родичева Д.) [104], которые показали, что в ультратонких островках Pb отсутствует сверхпроводимость при температурах выше 1.3 К. Это свидетельствует о сильном взаимодействии Pb и Sb на интерфейсе.

### 4.1 Атомная структура тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111)

СТМ и СТС исследования 0.3 МС Pb осажденного на поверхность Sb(111) показали, что островки свинца растут в соответствии с механизмом Вольмера-Вебера. Островки имели ширину 5-10 нм и высоту 1-5 МС. На СТМ изображении самого тонкого островка толщиной 1МС наблюдался муаровый узор, периодичность муарового узора составляла  $1.8 \pm 0.15$  нм (Рис. 31a, b), что соответствует пяти межатомным атомным расстояниям Pb и четырем Sb ( $3.5 \text{ \AA}$  и  $4.3 \text{ \AA}$  для Pb(111) и Sb(111) соответственно [93, 105]). Модель структуры муара

представлена на Рис. 29а. В тоже время на СТМ изображениях более толстых островков маур не наблюдали.

В качестве стартовой структуры для ТФП моделирования использовалась расчетная ячейка, состоящая из супер структуры Pb(111) (5×5 элементарных ячеек) толщиной в один атомный слой на супер структуре Sb(111) (4×4 элементарных ячеек) толщиной в 8 атомных слоев, два последних слоя были закреплены, чтобы моделировать положения атомов в объеме.

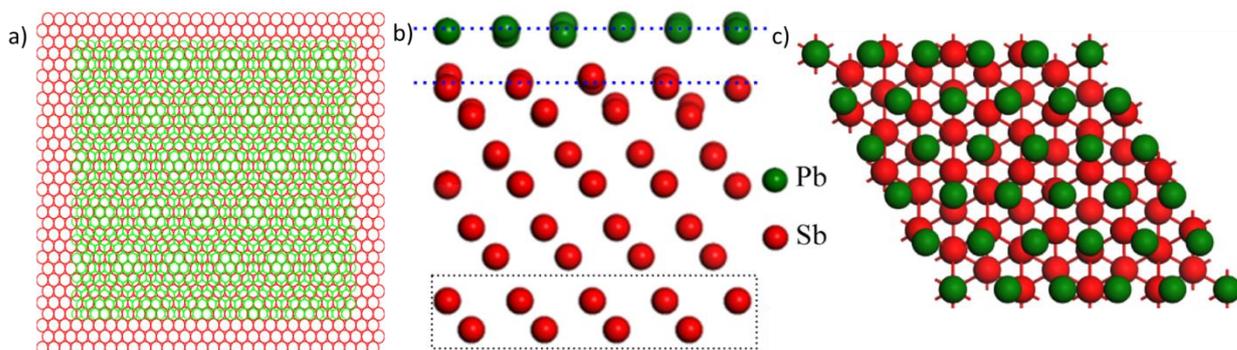


Рис. 29 а) Схематическое представление структуры маура, (зеленые кружки - атомы Pb, красные кружки - атомы Sb), б) вид сбоку и с) вид сверху модельной структуры, используемой в ТФП моделировании, состоящей из атомного слоя атомов Pb (зеленый цвет) над 8 атомными слоями Sb(111) (красный). Черным пунктирным прямоугольником выделены последние два атомных слоя Sb, в которых положения атомов были зафиксированы. Синие линии представляют среднее положение атомного слоя Pb и верхнего слоя Sb.

В результате релаксации атомной структуры наблюдается незначительное отклонение атомов от своего начального положения (Рис. 29b,c), изменение атомных положений в плоскости не превышает  $0.1 \text{ \AA}$  для всех атомов, а изменение положения по нормали к поверхности внутри ячейки не превышает  $0.3 \text{ \AA}$ . Такие отклонения позволяют утверждать, что наличие тонкой пленки Pb не привело к возникновению двумерного дефекта, подобного солитону, возникающему при разрыве ковалентной связи.

Чтобы подтвердить полученную атомную структуры был проведен также анализ плотности состояний. Так для сравнения была построена еще одна структура аналогичная предыдущей, но без атомного слоя Pb, что соответствует чистой поверхности Sb(111). Анализ плотности состояний (DOS) всей структуры показал, что вблизи уровня Ферми наблюдается увеличение плотности состояний

(Рис. 30а) в случае с атомным слоем Pb на поверхности Sb(111). А разница DOS между указанными структурами находит хорошее согласие с экспериментальными данными (Рис. 30b) [104].

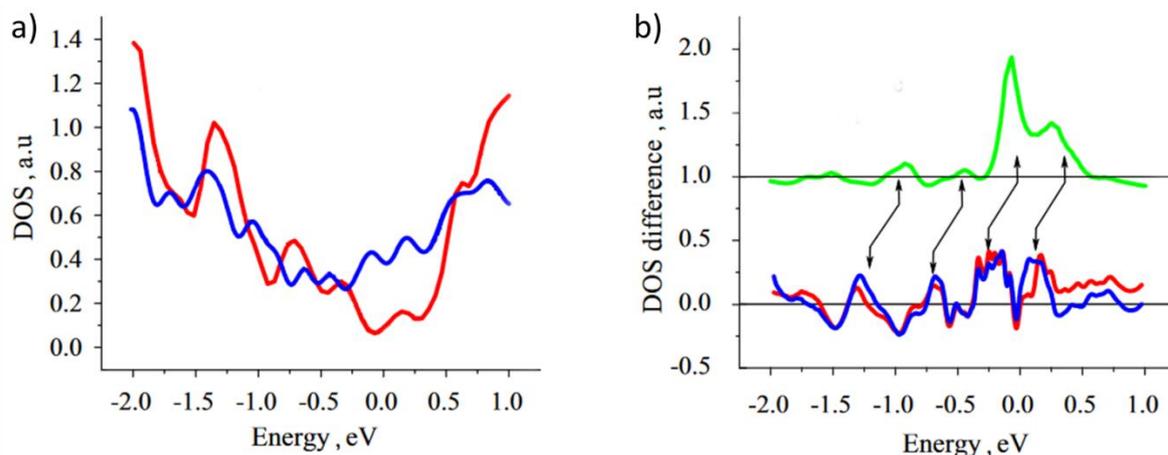


Рис. 30. а) ТФП расчет плотности состояний 8 атомных слоев Sb(111) (обозначен красным цветом), атомного слоя Pb на поверхности Sb(111) (обозначен синим цветом). б) разница DOS, определенная как  $(DOS_{Pb/Sb(111)} - DOS_{Sb(111)}) / DOS_{Sb(111)}$  (обозначена зеленым цветом, сдвинута для ясности), синим и красным цветом представлены экспериментальные спектры  $dI/dV$  [104].

## 4.2 Моделирование СТМ изображения тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111).

Одним из аргументов подтверждающих электронное происхождение измеренных экспериментально  $dI/dV$  модуляций являются модельные СТМ изображения для двух разных напряжений смещения Рис. 31с (-0.85 эВ) и Рис. 31d (0.15 эВ), показывающие резкую смену контраста, что хорошо согласуется с экспериментальными данными, представленными на Рис. 31а, б. Линейные профили, взятые вдоль синих линий на Рис. 31с, d, представлены на Рис. 31е, f соответственно. Красные (зеленые) стрелки указывают положение атомов Sb (Pb) на интерфейсе, в то время как синие стрелки указывают на особенности, которые не соответствуют положению ни одного из атомов. Оба изображения и профили линий доказывают, что положения возвышенностей и впадин на СТМ изображениях сильно зависят от приложенного напряжения смещения.

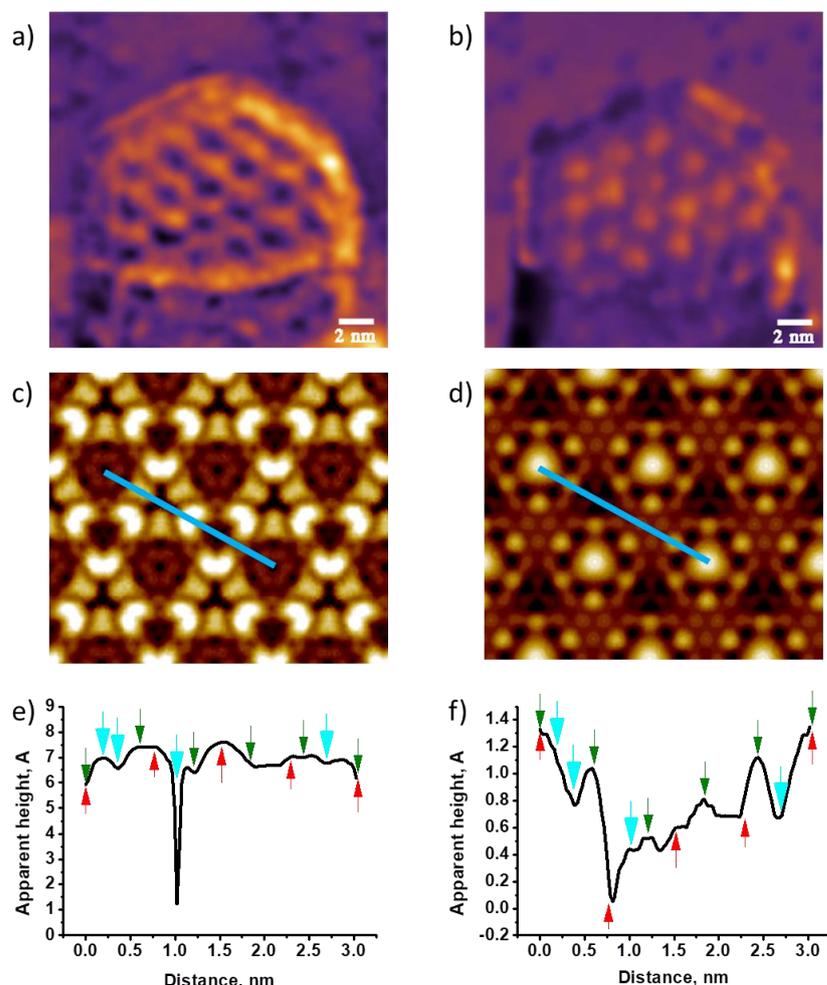


Рис. 31 а) и б) СТМ изображения монослоя Pb на Sb(111) при  $V_{\text{bias}}=-1.56\text{V}$  и  $V_{\text{bias}}=-0.74\text{V}$ , соответственно [104]; в) и д) ТФП моделирование СТМ изображения при  $-0.85\text{ эВ}$  и  $0.15\text{ эВ}$ , демонстрирующие инверсию контраста на а) и б). е) и ф) профиль высот вдоль синих линий на в) и д), соответственно. Красные (зеленые) стрелки указывают положения атомов Sb (Pb) на интерфейсе, синие стрелки указывают на особенности не связанные с положениями атомов.

### 4.3 Перераспределения заряда на интерфейсе Pb/Sb(111)

Чтобы выявить перенос заряда, вызванного взаимодействием Pb и Sb на интерфейсе, были проведены расчеты распределения заряда для Pb/Sb(111), одного атомного слоя Pb и чистой поверхности Sb(111) (суперячейки схематически изображены на Рис. 32а-с, все ячейки имеют одинаковую форму и объем)). Супер ячейки Pb и Sb(111) были получены из полностью релаксированной структуры Pb/Sb(111) путем удаления атомов Sb и Pb соответственно. Распределения плотности зарядов  $\rho(\text{Pb/Sb}(111))$ ,  $\rho(\text{Sb}(111))$  и  $\rho(\text{Pb})$  были получены интегрированием по плоскости, параллельной плоскости

поверхности структуры, как функции расстояния от нижнего атомного слоя Sb(111) и указаны фиолетовым цветом слева от структуры (Рис 31a-c).  $\Delta\rho = \rho(\text{Pb/Sb}(111)) - \rho(\text{Sb}(111)) - \rho(\text{Pb})$  представлено на Рис. 32d (черная линия) Синяя кривая соответствует зависимости  $\int_{E_F - 0.5\text{eV}}^{E_F} \rho(\text{Pb/Sb}(111)) dE$  от расстояния до нижней поверхности Sb(111). Красные пунктирные линии представляют среднее вертикальное положение плоскостей Sb(111) (подложка Sb(111)), в то время как зеленая показывает положение слоя Pb.

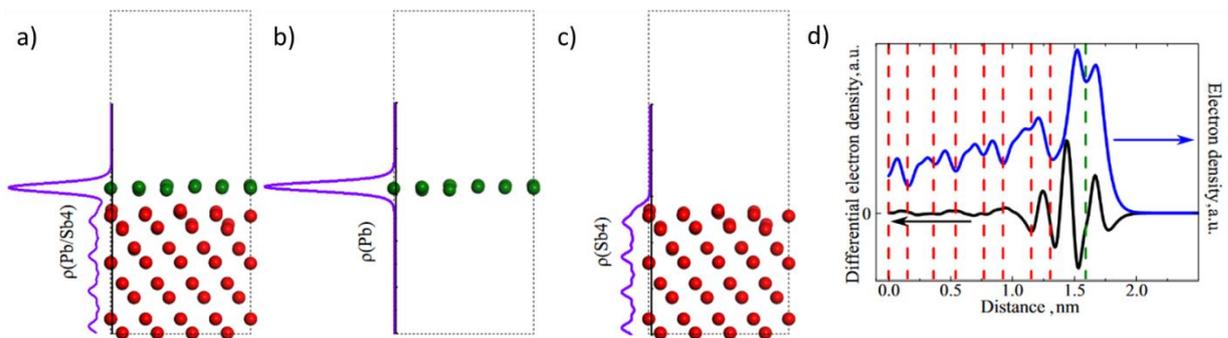


Рис. 32 a), b) и c) суперячейка Pb/Sb(111), монослой Pb и суперячейка Sb(111) соответственно, использованные при ТФИ моделировании. Плотности заряда  $\rho(\text{Pb/Sb}(111))$ ,  $\rho(\text{Sb}(111))$  и  $\rho(\text{Pb})$ , как функции расстояния от нижней поверхности Sb(111), представлены на левой стороне каждой структуры фиолетовым цветом. d) Разница распределения зарядовой плотности  $\rho(\text{Pb/Sb}(111)) - \rho(\text{Sb}(111)) - \rho(\text{Pb})$  обозначена черным цветом, распределение частичной плотности заряда  $\rho(\text{Pb/Sb}(111))$ , интегрированного по энергии от уровня Ферми до -0.5 эВ, как функция от расстояния от нижнего слоя Sb(111), обозначена синим. Красные и зеленые пунктирные линии обозначают положения плоскостей Sb и Pb соответственно.

Как и ожидалось, плотность заряда намного больше в монослое Pb. Осциллирующая вблизи интерфейса зависимость  $\Delta\rho$  показывает, что взаимодействие Pb и Sb короткодействующее и локализовано в области интерфейса. Однако взаимодействие приводит к возмущению плотности состояний электронов с энергией Ферми вблизи интерфейса (Рис. 32)

Отметим, что свинец и сурьма образуют эвтектику в объемном материале при 250 °C [106]. Однако, растворимость этих двух материалов довольно низкая при комнатной температуре [106] поэтому не ожидается, что исследуемая наноструктура состоит из сплава PbSb. Это подтверждается проведенными модельными расчетами.

## Выводы к Главе 4

Расчеты интерфейса Pb/Sb(111) в рамках ТФП показали:

1. В результате осаждения атомного слоя Pb на поверхность Sb(111) не происходит образование сплавов SbPb или проникновения атомов осаждаемого материала в подложку Sb(111)
2. Адсорбция атомов Pb на поверхности Sb(111) не приводит к нарушению ковалентной связи атомов Sb – локального нарушения пайерлсовского перехода не наблюдается
3. ТФП расчеты интерфейса Pb(111)/Sb(111) показали, что отклонение положения отдельных атомов Sb от их положений в объемной кристаллической решетке достигают 0.3 Å. Отклонение атомов Pb от их положений в атомной плоскости Pb(111) составляют ту же величину. Полученные значения хорошо согласуются с корrugациями муарового узора, наблюдавшегося в СТМ эксперименте
4. В результате сильного взаимодействия между атомами подложки Sb(111) и ультратонкой пленки Pb(111) происходит перераспределение заряда на интерфейсе, что может приводить к подавлению сверхпроводимости и образованию периодической модуляции плотности заряда с периодом  $17 \text{ \AA} \div 18 \text{ \AA}$ .

## Глава 5. Формирование двойниковой границы в тонкой пленке Pb(111)

### 5.1 Энергия образования планарного дефекта

Из СТМ изображений, представленных на Рис. 15 и Рис. 16, видно, что тонкая пленка Pb, выращенная на вицинальной поверхности Si(7 7 10) имеет слоистую структуру. И, как отмечалось ранее, для реализации условий квантования электронного спектра границы между слоями должны обеспечивать циклическое движение электронов при отражении от них. С другой стороны, выигрыш в энергии от разбиения островка на слои должен превышать энергию, затрачиваемую на образование границы. Кандидатами на роль межслоевой границы могут выступать как двойниковые границы, так и дефекты упаковки, поскольку в ГЦК металлах именно эти дефекты обладают минимальной энергией образования [47].

В связи с этим, одним из важных аспектов моделирования роста пленки Pb было определение энергии образования планарного дефекта. Обратим внимание, что при увеличении толщины пленки Pb происходит уменьшение амплитуды осцилляций энергии, связанной с квантованием электронного спектра тонких пленок (Рис. 14). При толщинах больших 20 МС амплитуда осцилляций становится незначительной. Поэтому, для определения энергии образования планарных дефектов использовались модельные структуры толщиной более 20 МС. Расчет проводился для структуры толщиной 51 МС. В рамках данной работы в качестве планарных дефектов использовались двойниковая граница и дефект упаковки [47].

Для моделирования были использованы три модели. На Рис. 33а представлена модель слоя толщиной 51 МС, в кристаллической решетке которого положение атомов Pb совпадало с их положением в идеальной кристаллической решетке объемного кристалла (совершенная кристаллическая структура). Модель, содержащая двойниковую границу, представлена на Рис. 33б. Положение двойниковой границы обозначено красным цветом. На Рис. 33с представлена

модель, содержащая дефект упаковки. Положение дефекта упаковки обозначено красной стрелкой.

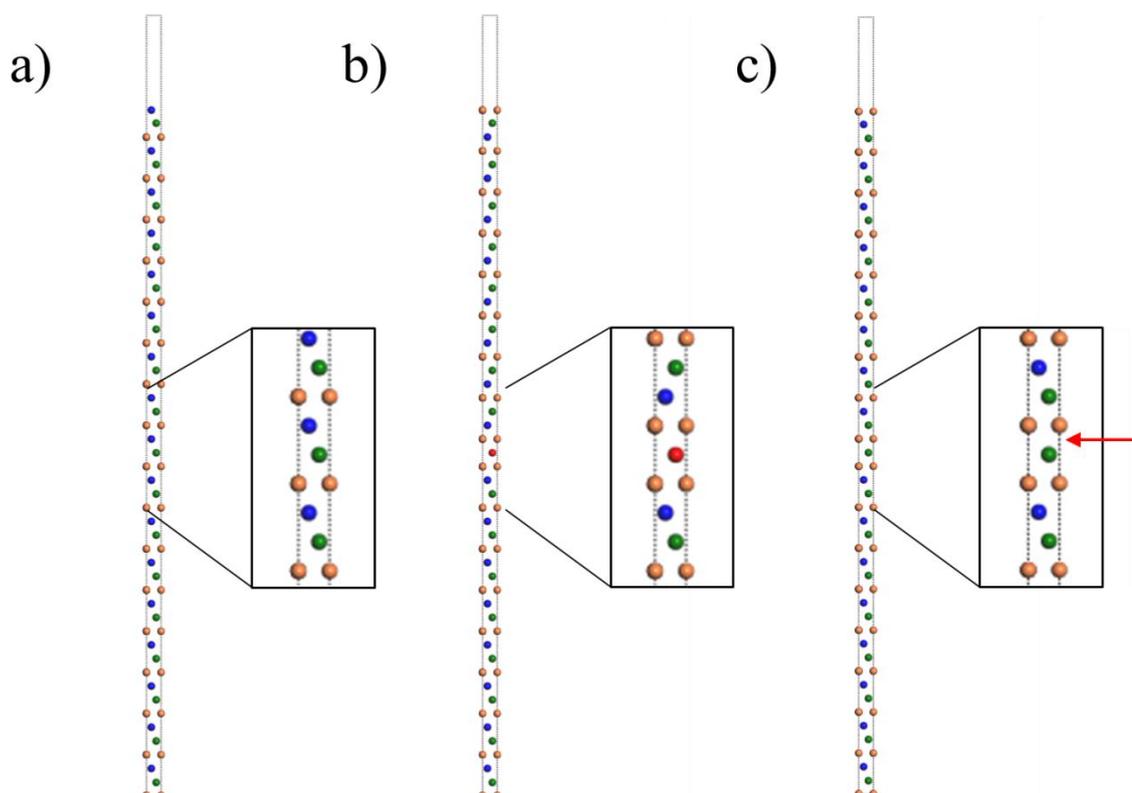


Рис. 33. а) Модель совершенной кристаллической структуры; б) модель кристаллической структуры, обладающей двойниковой границей (выделен красным); с) модель кристаллической структуры, с дефектом упаковки, положение обозначено красной стрелкой.

Энергия планарного дефекта определялась как разность полных энергий, для модели, содержащей планарный дефект, и модели с совершенной кристаллической структурой. Расчет показал, что энергия образования двойниковой границы  $E_{ТВ}$  составляет 15 мэВ/атом, а энергия дефекта упаковки оказалась почти вдвое большей – 32 мэВ/атом, что согласуется литературными данными [107, 108]. Т.е. в простейшем случае его энергия должна быть в 2 раза больше энергии образования двойниковой границы, что находится в хорошем соответствии с результатами модельных расчетов. Таким образом, энергия образования двойниковой границы существенно ниже энергии образования дефекта упаковки. В силу этого, именно двойниковая граница использовалась в моделировании структуры наноструктура Рb, разделенного на слои.

## 5.2 Моделирование кристаллической структуры с двойниковой границей в тонкой пленке.

Квантование электронного спектра существенно для тонких островков толщиной меньше 20 МС (Рис. 14). В наших модельных расчетах при моделировании расслоения наностроек РЬ использовались кристаллические структуры толщиной от 1 до 30 атомных слоев. Примеры расчетных моделей для структур толщиной 17 атомных слоев представлены на Рис. 34.

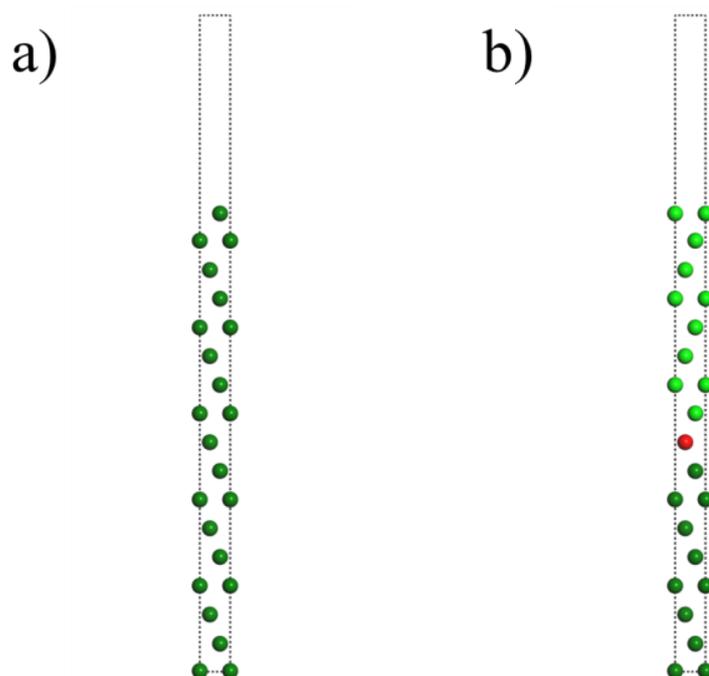


Рис. 34. а) Модель совершенной кристаллической структуры; б) модель кристаллической структуры, обладающей двойниковой границей (выделен красным).

В результате геометрической оптимизации показано, что в зависимости от толщины модельной структуры изменяются параметры решетки в плоскости поверхности Рис. 35а. При толщине модельной структуры большей 20 атомных слоев параметр поверхностной решетки составляет  $3.55\text{\AA}$  и  $3.48\text{\AA}$  при использовании функционалов PBE и PBEsol соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными. Расчет поверхностной энергии, представленный на Рис. 35б, показал, что поверхностная энергия имеет осциллирующую зависимость от толщины атомных слоев в пленке, что находится в согласии с результатами работ [23, 109]. Геометрическая оптимизация структур,

содержащих двойниковую границу, так же показывает, что в таких структурах параметр решетки изменяется в зависимости от модельной структуры Рис. 35с.

Для оценки разности полной энергии модели пленки, содержащей двойниковую границу, и бездефектной пленки использовалась следующая формула:

$$E_{\Delta} = E_{TB}^{totl} - E_I^{totl}, \quad (5.1)$$

где  $E_{TB}^{totl}$  – полная энергия кристаллической структуры пленки, содержащей двойниковую границу,  $E_I^{totl}$  – полная энергия бездефектной кристаллической структуры пленки той же толщины. Из рис. 35 следует, что минимальной полной энергией обладает структура толщиной 9 атомных слоев. Локальные минимумы наблюдаются так же на толщинах 17, 21 атомный слой. Т.е. кристаллическая структура Рb толщиной 2.5 нм, составленная из двух слоев 1.2 нм, разделённых двойниковой границей, соответствует минимуму энергии. Оценим выигрыш энергии, обусловленный квантованием электронного спектра из-за расслоения островка в результате образования двойниковой границы. Поскольку  $E_{\Delta} \approx 10 meV$ , а  $E_{TB} = 14 meV$  то  $\Delta E = E_{\Delta} - E_{TB} \approx -4 meV$ . Полученная величина сравнима с температурой, при которой выращивали пленку [46], но мала по сравнению с характерными энергиями электронного газа ( $E_F = 9.47 eV$  [8],  $W = 4.05 eV$  - работа выхода [89])

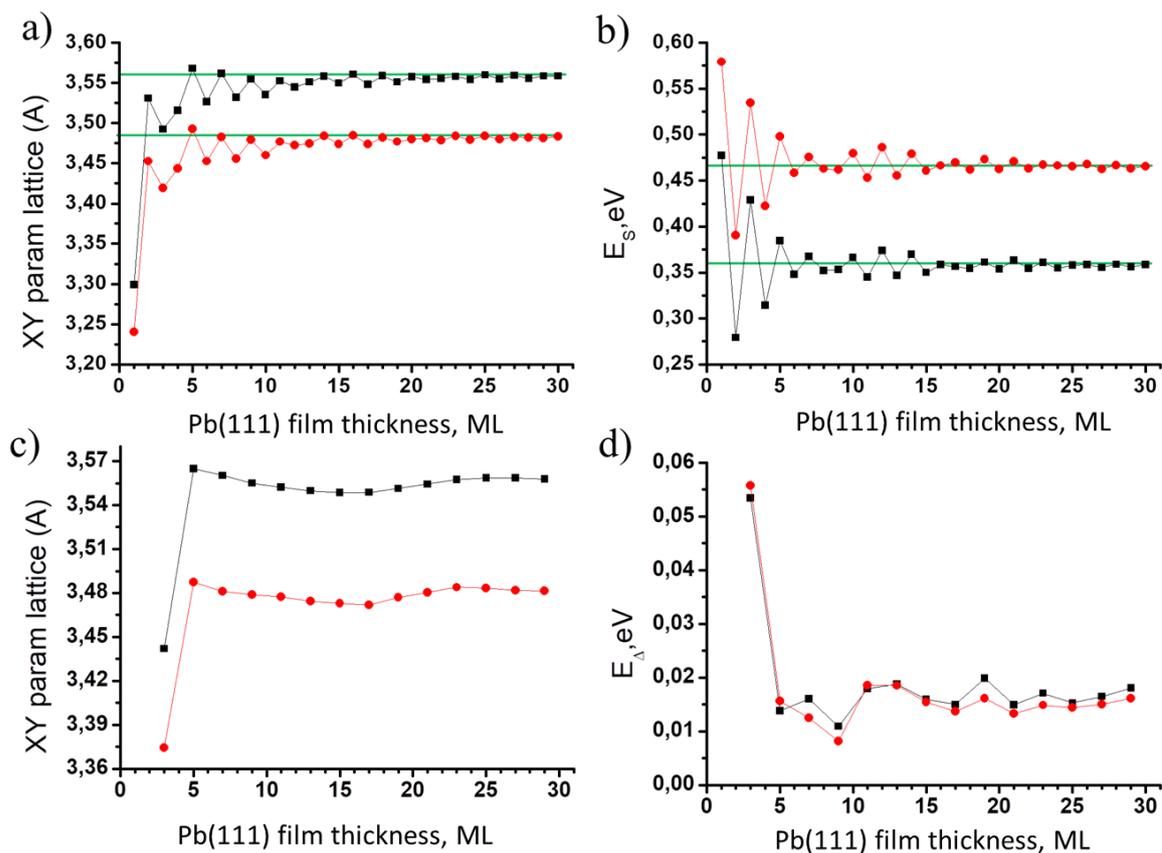


Рис. 35. а) Зависимость постоянной двумерной решетки для совершенной структуры Pb(111). б) Поверхностная энергия бездефектной структуры Pb (111). в) Зависимость постоянной двумерной решетки для структуры Pb(111) с дефектом. д) Разность энергий идеальной и с дефектом структуры Pb (111). Красным отмечены данные, полученные при использовании функционала PBEsol, черным – PBE.

Расчеты с использованием геометрической оптимизации показали, что положения атомов в пленке отличаются от их положений в идеальной кристаллической решетке. На Рис. 36 представлена зависимость межплоскостных расстояний между МС от расстояния до поверхности кристаллического слоя для бездефектной структуры и структуры с двойниковой границей. Расстояние между атомными плоскостями Pb(111) вблизи поверхности на  $0.1\text{\AA}$  меньше аналогичного расстояния в объеме кристалла Pb. Изменение расстояния для последующих слоев существенно меньше, однако имеет осциллирующий характер. Это позволяет провести оценки упругих напряжений. Зная распределение межплоскостных расстояний кристаллической структуры пленки, можно оценить энергию поля упругих напряжений (смотри Приложение 1):

$$E_l = 3.34 \sum_i^n x_i^2 . \quad (5.2)$$

Энергия поля упругих напряжений имеет осциллирующую зависимость от толщины модельной бездефектной структуры пленки (Рис. 36), что согласуется с результатами работы [109]. Амплитуда осцилляций не превышает 5 meV. Наличие двойниковой границы не существенно влияет на распределение поля упругих напряжений. На Рис. 36 представлена энергия упругого поля напряжений от толщины пленки, содержащей двойниковую границу. Упругая энергия стремится к константе при возрастании толщины модельной структуры.

Разность упругих энергий структуры, содержащей двойниковую границу, и бездефектной структуры, представлена на Рис. 36. Из графика видно, что при толщинах 4, 7 МС (два кристаллических слоя толщиной, разделённых двойниковой границей) введение двойниковой границы уменьшает механическое напряжение кристаллической структуры.

В рамках данной работы не представляется возможным провести модельные расчеты выигрыша энергии за счет релаксации упругой энергии на интерфейсе островок свинца-Si(7 7 10). Это связано с ограниченным вычислительным ресурсом использовавшегося вычислительного комплекса. Однако представленные модельные расчеты показывают, что этот вклад может оказывать существенное влияние на формирование дефектной структуры островка Pb.

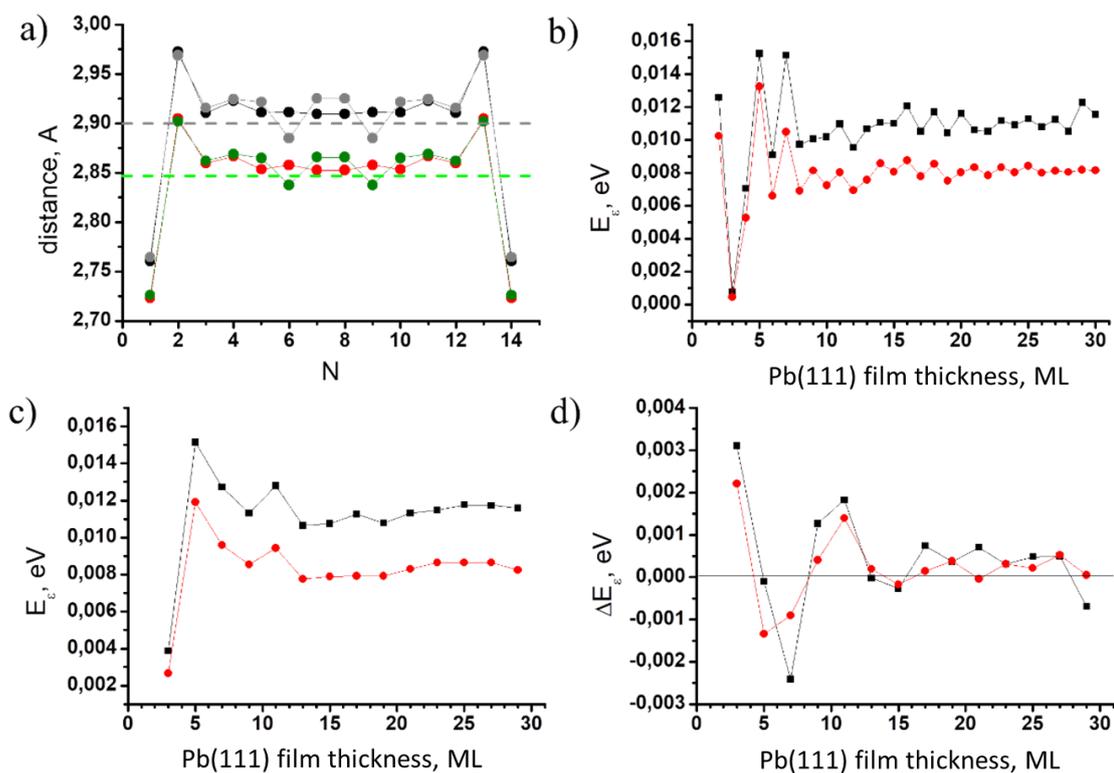


Рис. 36. а) Отклонение межплоскостных расстояний от положений в объеме (обозначены пунктиром), полученных в результате релаксации с использованием функционала PBE(PBEsol) в кристаллическом слое толщиной в 15 МС, черным(красным) – бездефектная кристаллическая структура, серым(зеленым) – кристаллическая структура, обладающая двойниковой границей. б) Энергия упругого поля напряжения бездефектной кристаллической структуры толщиной  $L$ . в) Энергия упругого поля напряжения кристаллической структуры толщиной  $L$ , обладающей двойниковой границей. д) Разность энергий напряжений структуры с двойниковой границей и с идеальной решёткой Pb(111).

### 5.3. Начальная стадия формирования двойниковой границы

Как было показано, энергия образования двойниковой границы сопоставима с выигрышем энергии при образовании стоячей электронной волны в слое свинца оптимальной толщины с точки зрения расслоения островка Pb. В связи с этим, важным моментом является исследование начальной стадии формирования слоя.

Для исследования начальной стадии формирования двойниковой границы в нанопленках свинца были проведены расчеты энергии как отдельных атомов, так и атомных кластеров Pb на поверхности кристаллических слоев Pb разной толщины.

При моделировании использовалась суперячейка  $5 \times 5$  поверхности Pb(111) (пример поверхности Pb(111) представлен на Рис. 37). Положения атомов

поверхности Pb(111) и адатомов Pb было зафиксировано, это было сделано, чтобы все расчеты проводились в одинаковых условиях. Данное ограничение возникло из-за ограниченных вычислительных мощностей.

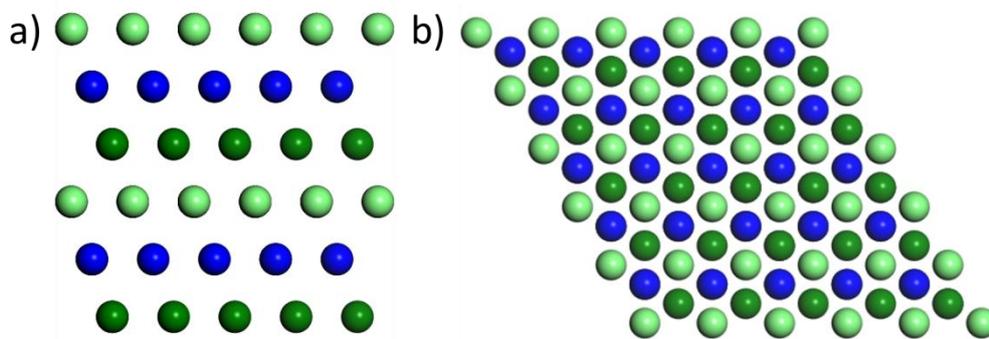


Рис. 37. а) вид сбоку и б) вид сверху модели суперчейки  $5 \times 5$  совершенной кристаллической структуры поверхности Pb (111) толщиной в 6 атомный слоев.

### 5.3.1. Одиночный атом на поверхности Pb(111)

Одним из простых способов исследования начальной стадии формирования двойниковой границы является изучения процесса осаждения одно адатома Pb на поверхность Pb(111). Одиночный атом Pb, адсорбированный на поверхности, может располагаться двумя способами (заведомо исключаем все остальные промежуточные состояния на данном этапе):

1) Положение атома, представленное на Рис. 38а и б, соответствует продолжению роста бездефектной ГЦК структуры. В дальнейшем такое расположение атома будет обозначаться «ГЦК».

2) Положение атома, представленное на Рис. 38с и d, соответствует «ГПУ» позиции: такое положение соответствует началу роста двойниковой границы.

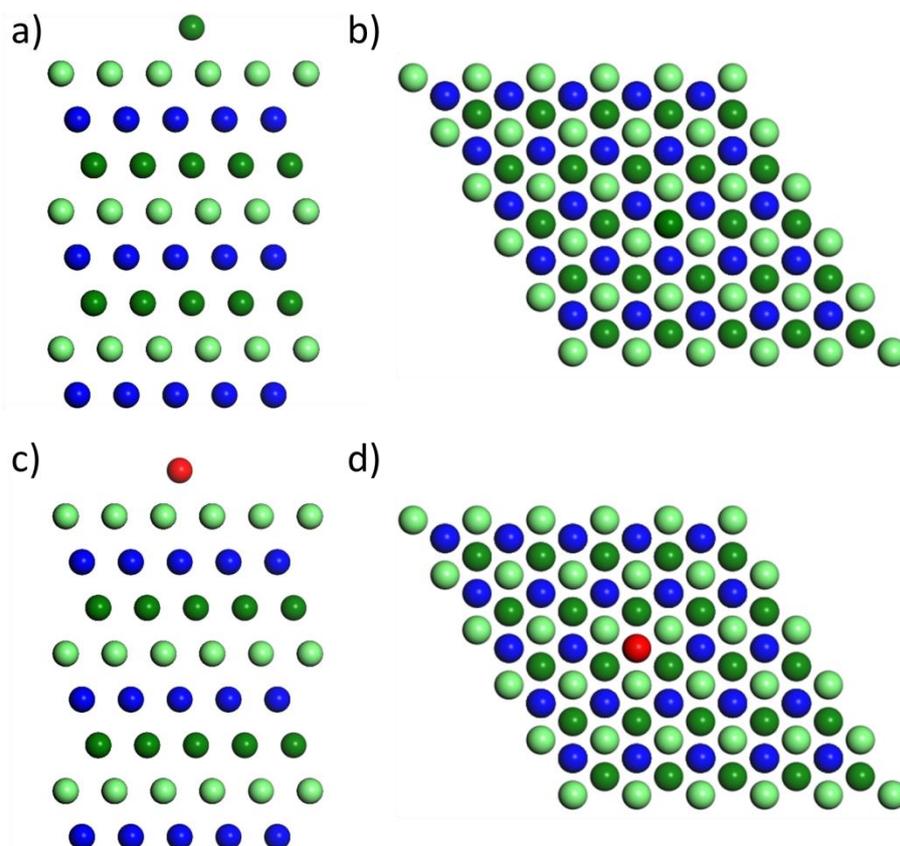


Рис. 38. а) вид сбоку и б) вид сверху модели структуры бездефектного слоя Pb с адсорбированным атомом в ГЦК положении: с) вид сбоку и d) вид сверху модели структуры бездефектного слоя Pb с адсорбированным атомом в ГПУ положении.

В результате ТФП расчета были получены полные энергии структуры с одним адатомом на поверхности в двух положениях для структур, обладающих толщиной от 1 до 9 атомных слоев. Разность энергий кристаллических структур с одиночным атомом в позиции ГПУ и с атомом в позиции ГЦК в зависимости от толщины кристаллической пленки представлена на Рис. 39. Видно, что для одного атома, располагающегося в ГПУ положении, энергетически выгодны структуры, состоящие из 3, 4 и 8 слоёв (Рис. 39).

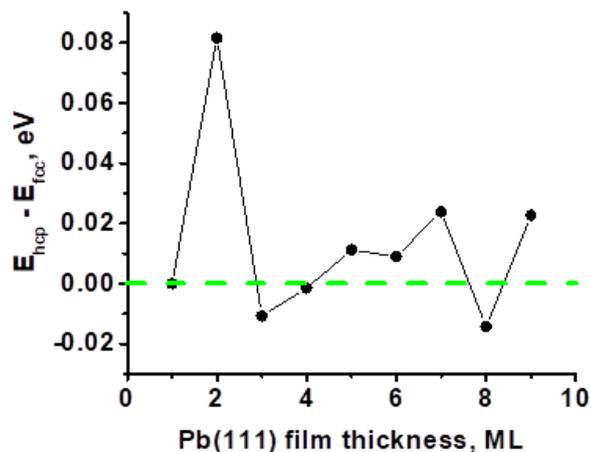


Рис. 39. Разность энергий кристаллических структур с одиночным атомом в позиции ГПУ и с атомом в позиции ГЦК на поверхности бруска; N – число МС в кристаллическом слое, без учета верхнего слоя, где располагается один атом.

В процессе напыления атомы, попадающие на поверхность, с равной вероятностью попадают в ГПУ и ГЦК позиции. Структура монослоя, которая получается в результате напыления, определяется тем, на сколько атомы мобильны и на сколько легко атомы перескакивают из ГЦК в ГПУ позицию и обратно. В результате ТФП моделирования была установлена зависимость энергии атома от его координаты при перемещении между ГПУ и ГЦК позициями (Рис. 40). Из данного графика видно, что два состояния атома в позициях ГПУ и ГЦК разделены энергетическим барьером высотой 0.2 эВ.

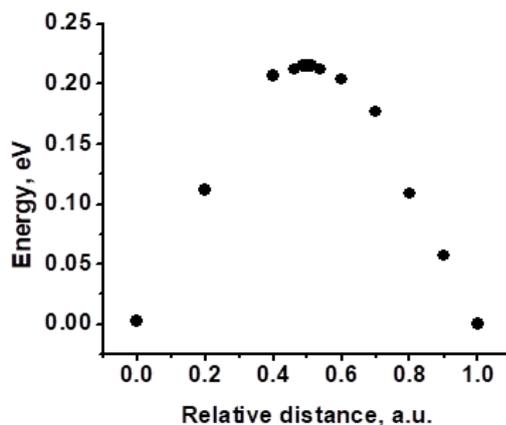


Рис. 40. Зависимость энергии от координаты при перемещении атома из ГЦК в ГПУ положение.

Расчёт зависимости энергии атома при небольшом отклонении атома от положения равновесия в ГПУ или ГЦК позиции представлен на Рис. 41. Красная кривая – параболическая зависимость, проведенная по методу наименьших квадратов, которая позволила найти частоту колебания атома в положении ГПУ и ГЦК (Таблица 3):

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (5.3)$$

где  $k$  - коэффициент при квадратичном члене в энергетической зависимости,  $m$  – масса атома Pb.

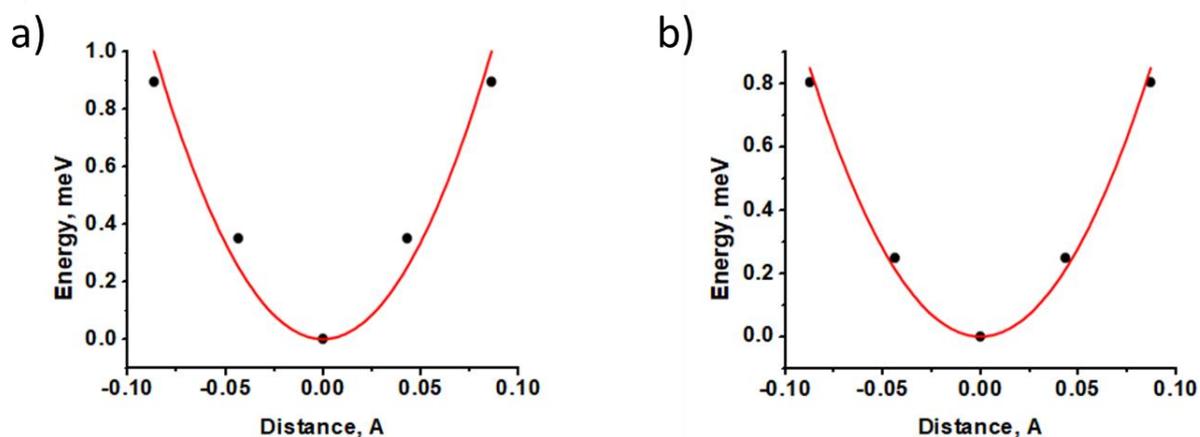


Рис. 41. Энергетическая зависимость для небольшого отклонения атома от положения равновесия: а) ГПУ; б) ГЦК.

Таблица 3. Частота колебания атома вблизи позиции ГПУ или ГЦК на поверхности кристаллического слоя ( $T=300\text{K}$ ).	
Положение	Частота колебания, Гц $\times 10^{11}$
ГПУ	5.75
ГЦК	5.58

Предполагая активационный механизм перескока атома между положениями ГЦК и ГПУ, время жизни атома в указанных положениях можно определить, используя формулу:

$$\tau = \frac{1}{\nu \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)}, \quad (5.4)$$

где  $\nu$  - частота колебаний атома Pb,  $E_B$  - высота потенциального барьера между ГПУ и ГЦК положениями,  $T$  - температура,  $k_B$  - постоянная Больцмана. Для комнатной температуры были установлены следующие значения времени жизни и частоты колебания атома на поверхности (таблица 4).

Таблица 4. Время жизни атома в позициях ГПУ и ГЦК на поверхности кристаллического слоя ( $T=300\text{K}$ ).	
Положение	Время жизни, $\text{с} \times 10^{-8}$
ГПУ	1.2
ГЦК	1.1

Из таблицы видно, что перескок атома из положения ГПУ и ГЦК и обратно происходит за время порядка 10 нс.

### 5.3.2. Формирование кластера атомов на поверхности Pb(111)

В процессе гомоэпитаксии, при послойном росте, существенным становится взаимодействие между атомами на поверхности и образование кластеров. Поэтому в качестве следующего шага моделирования были проведены расчёты энергии кластеров из 2-х, 3-х, и 4х атомов, расположенных на структурах пленки толщинами 6 и 8 МС. Для наглядности на Рис. 42 представлены модели кластеров, расположенных на пленке толщиной в 8 атомных слоев. Моделирование было проведено как для кластеров, у которых все атомы расположены в ГЦК позиции, так и в случае расположения атомов в ГПУ позиции, смешанные позиции не рассматривались.

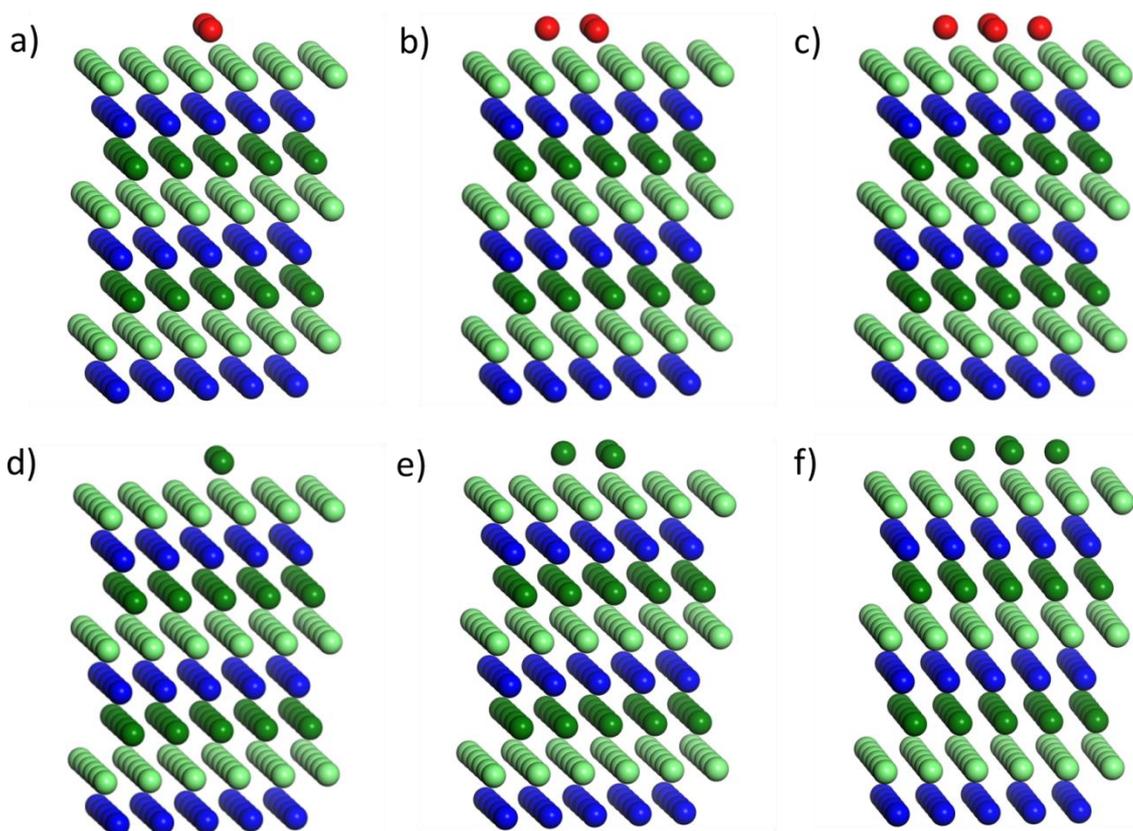


Рис. 42. Модели кристаллического слоя толщиной 8 атомных слоев с адсорбированными кластерами: а) два, б) три, с) четыре атома на поверхности в ГПУ позиции; д) два, е) три, ф) четыре атома на поверхности в ГЦК позиции

Зависимость выигрыша по энергии для кластера, в случае расположения атомов в ГПУ позиции, от числа атомов в кластере - функция немонотонная (Таблица 5). Однако проведенное нами моделирование из-за ограниченных вычислительных ресурсов не позволило определить размер критического зародыша.

Таблица 5. Разность энергий кластера, состоящего из атомов, расположенных в ГПУ положении, и кластера, состоящего из атомов, расположенных в ГЦК положении, от количества в нем атомов.		
Число атомов в кластере	Разность энергий Энергия, эВ	
	8 слоев	6 слоев
1	-0,0143	0,00898
2	0,05862	0,07496
3	0,19963	0,19863
4	0,18969	0,16651

### 5.3.3. Формирование димеров Pb на поверхности Pb(111)

Альтернативой образованию кластеров на поверхности является рост «разреженного» слоя на поверхности, т.е. адатомы занимают не соседние позиции с первым осаждённым атомом на поверхности, а места, немного удаленные от него. В силу ограничений, наложенных на ячейку из-за вычислительных мощностей, получаем, что на поверхности супер ячейки  $5 \times 5$  имеется 4 не эквивалентных расположения двух атомов на поверхности тонкой пленки (Рис. 43).

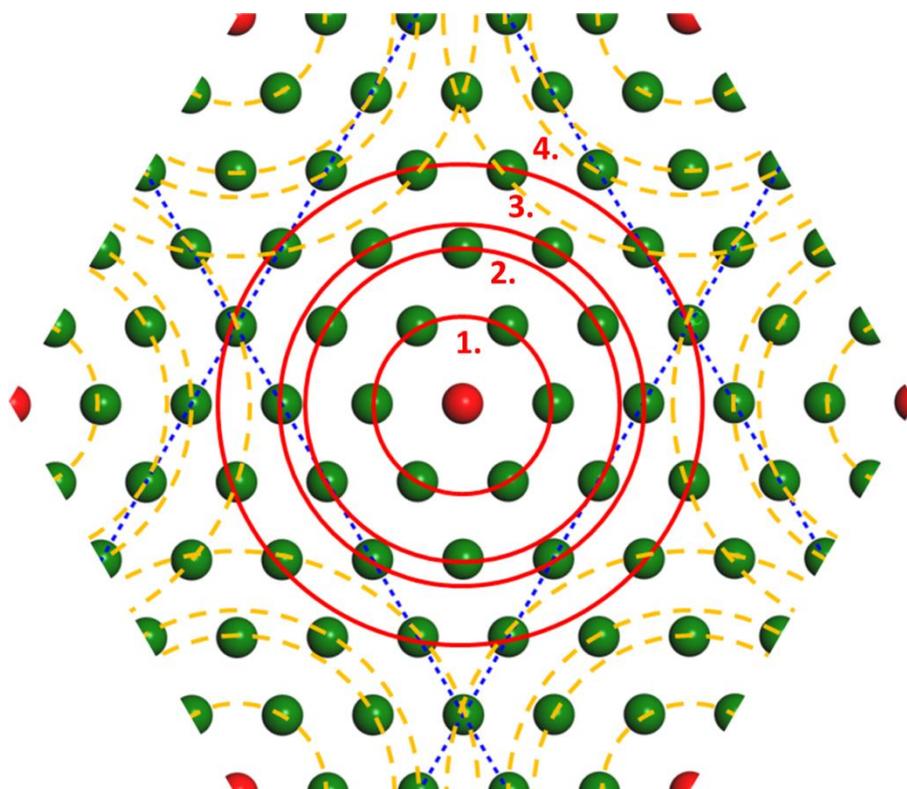


Рис. 43. На рисунке изображены 4 координационные сферы, на которые может расположиться второй атом относительно первого, выделенного красным. Синим цветом обозначены границы, отделяющие расчетную ячейку от ее трансляционного отображения в пространстве. Оранжевым цветом обозначены те же координационные сферы что и красным, но отложенные от трансляционных отображений исходного атома, обозначенного красным.

В результате ТФП расчетов для четырех возможных расположений атомов в димере Pb на поверхности для структур пленок толщиной в 6 и 8 МС были получены полные энергии системы, что позволило оценить разности энергий

кристаллических структур с двумя атомами в позиции ГПУ и с атомами в позиции ГЦК в зависимости от расстояния между ними (Рис. 43).

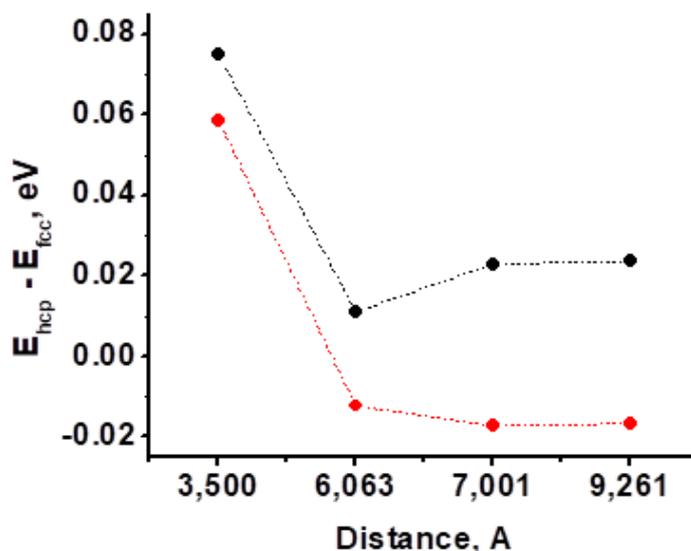


Рис. 44. Разность энергий структуры, обладающей димерами, расположенными в ГПУ положении на поверхности, и структуры, обладающей димерами, расположенными в ГЦК положении на поверхности, в зависимости от расстояния между атомами для пленки толщиной 6 нм (черный) и толщиной 8 нм (красный).

Из представленных зависимостей видно, что ГЦК димерам энергетически выгодно образовываться на поверхности пленки толщиной 6 нм, когда условия образования стоячих электронных волн не выполнены. В этом случае рост 7-го монослоя соответствует росту пленки, обладающей бездефектной структурой. На поверхности пленки толщиной 8 нм (условия образования стоячих электронных волн выполнены), при больших расстояниях между атомами энергетически выгодно образование ГПУ димеров. Различное поведение димеров в этих случаях, по-видимому, обусловлено косвенным взаимодействием адсорбированных атомов через электронную систему объема пленки. Подобное явление наблюдалось в работе [110]. Таким образом, рост разреженного 9-го монослоя приводит к образованию двойниковой границы.

## Выводы к Главе 5

В заключение отметим, что бездефектная структура и структура, обладающая двойниковой границей, с термодинамической точки зрения равновероятны, в случае если введение двойниковой границы приводит к образованию стоячей электронной волны в рамках каждого бездефектного слоя, что обуславливает понижение энергии электронной подсистемы. Это означает, что двойниковая граница, действительно, может выступать в качестве межслоевой границы в наноструктурах свинца, а расслоение островков обусловлено квантованием спектра электронов в потенциальной яме, образованной двумя соседними межслоевыми границами. В то же время анализ кинетики показывает, что формирование двойниковой границы происходит на начальной стадии формирования 9 монослоя. Расположение атомов Рb в ГПУ позициях обусловлено их косвенным взаимодействием через электронную систему объема пленки.

Таким образом модельные расчеты слоистой структуры наноструктур Рb показали:

1. Применимость модели электронного роста для объяснения образования слоистой структуры наноструктур.
2. Расслоение наноструктур Рb обусловлено образованием двойниковых границ, которые являются стенками квантовых ям при образовании стоячих электронных волн.
3. Формирование двойниковой границы происходит на начальной стадии формирования 9 монослоя.
4. Расположение атомов Рb в ГПУ позициях обусловлено их косвенным взаимодействием через электронную систему объема пленки.

## Заключение

В работе представлены результаты исследования тонких пленок Pb(111) и поверхности Sb(111) в рамках теории функционала плотности. Моделирование методом теории функционала плотности позволило провести теоретический анализ электронной и кристаллической структуры двумерных слоев, образованных наличием двумерных дефектов. Впервые показано, что солитон можно наблюдать не только в одномерных цепочках, но и в приповерхностных слоях трехмерных пайерлсовских диэлектриков.

Основные результаты ТФП расчетов:

1. При разрыве ковалентных связей на поверхности Sb(111) образуется двумерный дефект – солитон, локализованный вблизи поверхности.
2. Энергия, необходимая для разрыва ковалентных связей на поверхности Sb(111) при образовании солитона ( $E_{Sol} = 1.6$  эВ), вдвое меньше энергии образования ковалентной связи ( $E_{Cov} = 3.1$  эВ).
3. Наличие солитона в приповерхностной области Sb(111) приводит к существенному изменению дисперсии электронов в окрестности  $\Gamma$  точки вблизи уровня Ферми. В присутствии солитона возникают дополнительные ветви  $E(k)$ .
4. Присутствие солитона вблизи поверхности приводит к сдвигу дна зоны топологических поверхностных состояний на 0.07 эВ.
5. В результате осаждения атомного слоя Pb на поверхность Sb(111) не происходит образование сплавов SbPb или проникновения атомов осаждаемого материала в подложку Sb(111)
6. Адсорбция атомов Pb на поверхности Sb(111) не приводит к нарушению ковалентной связи атомов Sb – локального нарушения пайерлсовского перехода не происходит.
7. В результате сильного взаимодействия между атомами подложки Sb(111) и ультратонкой пленки Pb(111) происходит перераспределение заряда на интерфейсе, что может приводить к подавлению сверхпроводимости и

образованию периодической модуляции плотности заряда с периодом  $17 \text{ \AA} \div 18 \text{ \AA}$ .

8. Модельные расчеты роста островка Pb показывают применимость модели «электронного роста» для объяснения образования слоистой структуры. Расслоение наностроек Pb обусловлено образованием двойниковых границ, которые являются стенками квантовых ям при образовании стоячих электронных волн.

## Приложения

### Приложение 1. Метод оценки энергии напряжения слоистой структуры

Для оценки деформационной энергии, необходимо провести геометрическую оптимизацию структуры. После релаксации мы определяем расстояние  $x_i$  между соседними слоями (Рис. 45а), упрощением является то, что нас не интересуют координаты расположения атомов в пространстве, поскольку атомный слой (111) мы рассматриваем как целое. Таким образом, необходимо знать только z-компоненту положения атомов. Из введенного упрощения систему можно рассматривать как совокупность пружинок соединённых последовательно друг за другом (Рис. 45b).

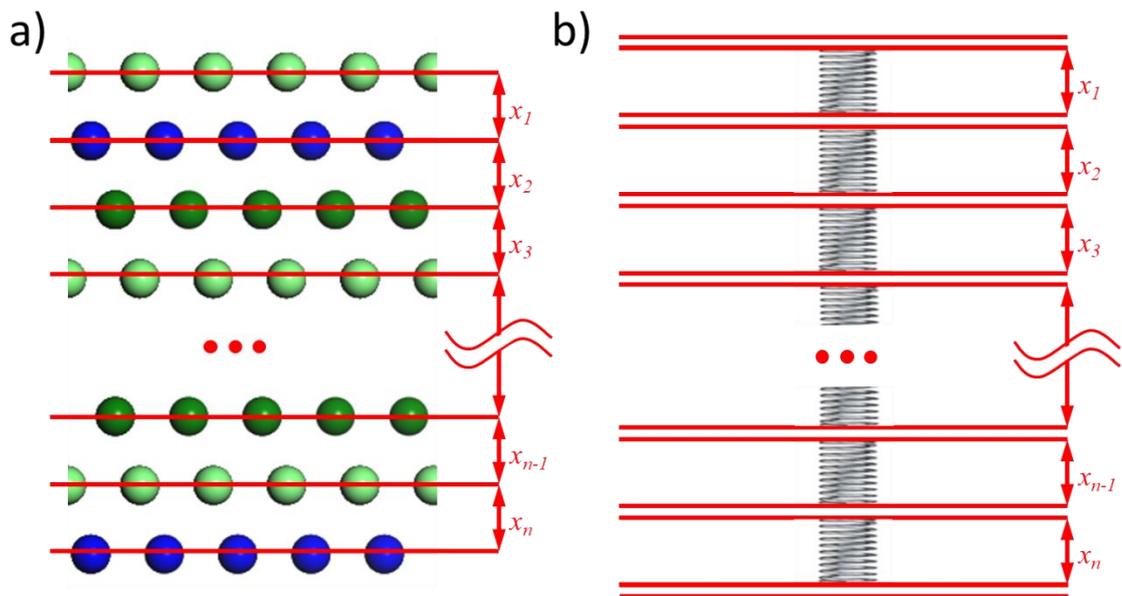


Рис. 45. а) Определение расстояний между слоями в кристаллической структуре; б) Модельное упрощение слоистой структуры в виде последовательно соединённых пружин.

Таким образом, можно оценить энергию деформации как:

$$E_l = \frac{k}{2} \sum_i^n x_i^2, \quad (0.1)$$

где  $k$  - коэффициент упругости, и выражается как:

$$k = \frac{ES}{L}, \quad (0.2)$$

где величина  $E$  – модуль Юнга,  $S$  – площадь поперечного сечения и  $L$  - длина недеформированной пружины.

Из (0.1) и (0.2) получаем:

$$E_l = \frac{ES}{2L} \sum_i^n x_i^2 . \quad (0.3)$$

Так как расчет проводится в одной элементарной ячейке, то за площадь сечения можно взять площадь, которая получается при сечении элементарной ячейки плоскостью параллельной плоскости одного атомного слоя, и площадь  $S$  этого сечения равна  $10,6 \text{ \AA}^2$ . Длина недеформированной пружины соответствует недеформированному межплоскостному расстоянию между двумя атомными слоями, таким образом,  $L$  равно  $2,858 \text{ \AA}$ , а модуль Юнга для Pb равен 18 ГПа. И формула (0.3) приобретает достаточно простой вид:

$$E_l = 3.34 \sum_i^n x_i^2 \quad (0.4)$$

## **Благодарности**

В заключение мне хотелось бы поблагодарить научного руководителя Сергея Ивановича Божко за чуткое руководство и неоценимую помощь при выполнении данной работы, Ионова Андрея Михайловича за конструктивные дискуссии, позволившие облегчить написание этой работы, начальника лаборатории Молоткова Сергея Николаевича за всестороннее содействие и предоставление замечательной возможности работы в лаборатории.

Благодарю Орлову Надежду Николаевну, Протасову Светлану Георгиевну, Можчиля Раиса Николаевича, Чайку Александра Николаевича, Орлова Валерия Ивановича за обсуждения работы и поддержку при написании данной работы.

Благодарю моих дорогих и любимых родителей – Ахметшину Зямилю Гаязовну и Ксёнга Сергея Петровича, и моих братьев – Ксёнг Григория Сергеевича и Ксёнга Айнура Сергеевича, за всестороннюю поддержку моей работы.

### Список использованной литературы

1. Молотков, С.Н. О баллистическом транспорте в топологических изоляторах со структурой бордюров / С.Н. Молотков, Т.А. Потапова // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Т. 97, вып. 6. – С. 384.
2. Молотков, С.Н. Поверхностные состояния на грани (111) в полуметаллах V группы / С.Н. Молотков, В.В. Татарский // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1988. – Т. 5. – С. 17.
3. Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle / P. Drude // Annalen der Physik. – 1900. – Vol. 306. – P. 566.
4. Drude, P. Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte / P. Drude // Annalen der Physik. – 1900. – Vol. 308. – P. 369.
5. Sommerfeld, A. Zur Elektronentheorie der Metalle auf Grund der Fermischen Statistik / A. Sommerfeld // Zeitschrift für Physik. – 1928. – Vol. 47. – P. 1.
6. Паули, В. Общие принципы волновой механики(пер. К.В. Никольского) / В. Паули. – Москва-Ленинград : Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1947 – 332 с.
7. Kittel, C. Introduction to solid state physics / C. Kittel. – New York : John Wiley & Sons, Inc, 2005
8. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. Том 1. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – Москва : МИР, 1979
9. Peierls, R.E. Quantum Theory of Solids / R.E. Peierls. – London : Oxford University, 1955 – 229 pp.
10. Хакен, Х. Квантовополевая теория твердого тела / Х. Хакен. – Москва : Наука, 1980 – 341 с.
11. Gruner, G. Density Wave in Solids / G. Gruner. – Boca Raton : CRC press, 2018 – 259 pp.
12. Gruner, G. The dynamics of charge-density waves / G. Gruner // Reviews of

- Modern Physics. – 1988. – Vol. 60, N 4. – P. 1129.
13. Su, W.P. Solitons in Polyaethylene / W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger // Physical Review Letters. – 1979. – Vol. 42. – P. 1698.
  14. Su, W.P. Soliton excitations in polyacety / W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger // Physical Review B. – 1980. – Vol. 22. – P. 2099.
  15. Su, W.P. Real Time Dynamics in Polyacetylene / W.P. Su // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 1981. – Vol. 77, N 1-4. – P. 265-275.
  16. Drazin, P.G. Solitons: An Introduction / P.G. Drazin, R.S. Johnson. – Cambridge : Cambridge University Press, 1989 – 232 pp.
  17. Jalochoowski, M. Pb layer-by-layer growth at very low temperatures / M. Jalochoowski, M. Hoffmann, E. Bauer // Physical Review B. – 1995. – Vol. 51. – P. 7231.
  18. Stranski, I.N. Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander / I.N. Stranski, L. Krastanow // Abhandlungen der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse IIb. Akademie der Wissenschaften Wien. – 1938. – Vol. 146. – P. 797.
  19. Altfeder, I.B. Electron Fringes on a Quantum Wedge / I.B. Altfeder, K.A. Matveev, D.M. Chen // Physical Review Letters. – 1997. – Vol. 78. – P. 2815.
  20. Budde, K. Uniform, self-organized, seven-step height Pb/Si(111)-(7x7) islands at low temperatures / K. Budde, E. Abram, V. Yeh, M.C. Tringides // Physical Review B. – 2000. – Vol. 61. – P. R10602.
  21. Hawoong Hong. Alternating Layer and Island Growth of Pb on Si by Spontaneous Quantum Phase Separation / Hawoong Hong, C.-M. Wei, M. Y. Chou, Z. Wu, L. Basile, H. Chen, M. Holt, T.-C. Chiang // Physical Review Letters. – 2003. – Vol. 90, N 7. – P. 076104.
  22. Weitering, H.H. Structure and growth of epitaxial Pb on Si(111) / H.H. Weitering, D.R. Heslinga, T. Hibma // Physical Review B. – 1992. – Vol. 45, N 11. – P. 5991.
  23. Czoschke, P. Quantum size effects in the surface energy of Pb/Si(111) film

- nanostructures studied by surface x-ray diffraction and model calculations / P. Czoschke, Hawoong Hong, L. Basile, T.C. Chiang // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72, N 7. – P. 075402.
24. Wei, C.M. Theory of quantum size effects in thin Pb(111) films / C.M. Wei, M.Y. Chou // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 66, N 23. – P. 233408.
  25. Shao-Chun Li. Influence of quantum size effects on Pb island growth and diffusion barrier oscillations / Shao-Chun Li, Xucun Ma, Jin-Feng Jia, Yan-Feng Zhang, Dongmin Chen, Qian Niu, Feng Liu, Paul S. Weiss, Qi-Kun Xue // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, N 7. – P. 075410.
  26. Kuntova, Z. Non-classical kinetics processes and morphologies in QSE driven growth in Pb/Si(1 1 1) / Z. Kuntova, M. Hupalo, Z. Chvoj, M.C. Tringides // *Surface Science*. – 2006. – Vol. 600, N 20. – P. 4765.
  27. Zhenyu Zhang. “Electronic Growth” of Metallic Overlayers on Semiconductor Substrates / Zhenyu Zhang, Qian Niu, Chih-Kang Shih // *Physical Review Letters*. – 1998. – Vol. 80, N 24. – P. 5381.
  28. Su, W.B. Correlation between Quantized Electronic States and Oscillatory Thickness Relaxations of 2D Pb Islands on Si(111)-(7×7) Surfaces / W.B. Su, S.H. Chang, W.B. Jian, C.S. Chang, L.J. Chen, T.T. Tsong // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 86, N 22. – P. 5116.
  29. Hupalo, M. Uniform island height selection in the low temperature growth of Pb/Si(111)-(7×7) / M. Hupalo, S. Kremmer, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, E. Abram, M.C. Tringides // *Surface Science*. – 2001. – Vol. 493, N 1-3. – P. 526.
  30. Hupalo, M. Correlation between height selection and electronic structure of the uniform height Pb/Si(111) islands / M. Hupalo, M.C. Tringides // *Physical Review B*. – 2002. – Vol. 65, N 11. – P. 115406.
  31. Yeh, V. Role of the Metal/Semiconductor Interface in Quantum Size Effects: Pb/Si(111) / V. Yeh, L. Berbil-Bautista, C.Z. Wang, K.M. Ho, M.C. Tringides // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85, N 24. – P. 5158.

32. Hupalo, M. Uniform-height island growth of Pb on Si(111)-Pb( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ ) at low temperatures / M. Hupalo, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, S. Kremmer, E. Abram, M.C. Tringides // *Physical Review B*. – 2001. – Vol. 64, N 15. – P. 155307.
33. Jeffrey, C.A. Influence of Quantum Size Effects on Island Coarsening / C.A. Jeffrey, E.H. Conrad, R. Feng, M. Hupalo, C. Kim, P.J. Ryan, P.F. Miceli, M.C. Tringides // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 96, N 10. – P. 106105.
34. Wang, L.L. Uniform Pb nanowires of magic thickness on Si(111) controlled by elastic interaction and quantum size effects / L.L. Wang, X.C. Ma, P. Jiang, Y.S. Fu, S.H. Ji, J.F. Jia, Q.K. Xue // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, N 7. – P. 073404.
35. Jiang, C.S. Building Pb Nanomesas with Atomic-Layer Precision / C.S. Jiang, S.C. Li, H.B. Yu, D. Eom, X.D. Wang, P. Ebert, J.F. Jia, Q.K. Xue, C.K. Shih // *Physical Review Letters*. – 2004. – Vol. 92, N 10. – P. 106104.
36. Cracknell, A.P. The Fermi Surface, Its Concept, Determination, and Use in the Physics of Metals / A.P. Cracknell, K.C. Wong. – Oxford : Clarendon Press, 1973 – 565 pp.
37. Волко, Б.А. Безмассовые двумерные электроны в инверсном контакте / Б.А. Волко, О.А. Панкратов // *Писма в ЖЭТФ*. – 1985. – Т. 42, вып. 4. – С. 145.
38. Молотков, С.Н. Простой контрпример для Z<sub>2</sub>-классификации топологических изоляторов, основанной на соответствии объем-граница / С.Н. Молотков, М.И. Рыжкин // *Писма в ЖЭТФ*. – 2015. – Т. 102, вып. 3. – С. 216.
39. Franz, M. Topological Insulators Vol 6. / M. Franz, L. Molenkamp. – Oxford : Elsevier, 2013 – 342 pp.
40. Asbóth, J.K. A Short Course on Topological Insulators. Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions / J.K. Asbóth, L. Oroszlány, A. Pályi. – Cham : Springer International Publishing AG, 2016 – 166 pp.
41. Hasan, M.Z. Colloquium: Topological insulators / M.Z. Hasan, C.L. Kane //

- Reviews of Modern Physics. – 2010. – Vol. 82, N 4. – P. 3045.
42. Jona, F. Low-energy electron diffraction study of surfaces of antimony and bismuth / F. Jona // Surface Science. – 1967. – Vol. 8, N 1-2. – P. 57.
43. Москалев, А.А. Структурный анализ поверхности сурьмы при помощи автоматизированной высокоскоростной системы сбора данных ДМЭ / А.А. Москалев, В.С. Цой // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – Т. 5. – С. 52.
44. Chekmazov, S.V. STM/STS Study of the Sb (111) Surface / S.V. Chekmazov, S.I. Bozhko, A.A. Smirnov, A.M. Ionov, A.A. Kapustin // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 323.
45. Smirnov, A.A. Sb (111) Abnormal Behavior under Ion Etching / A.A. Smirnov, S.I. Bozhko, A.M. Ionov, S.G. Protasova, S.V. Chekmazov, A.A. Kapustin // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 327.
46. Fokin, D.A. Electronic growth of Pb on the vicinal Si surface / D.A. Fokin, S.I. Bozhko, V. Dubost, F. Debontridder, A.M. Ionov, T. Cren, D. Roditchev // Physica Status Solidi c. – 2010. – Vol. 7, N 2. – P. 165-168.
47. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – Москва : Мир, 1972 – 408 с.
48. Jackson, J.. Classical electrodynamics (3rd edn) / J. Jackson. – New York : Wiley, 1998 – 790 pp.
49. Бредов, М. М. Классическая электродинамика: Учебное пособие / М. М. Бредов, В. В. Румянцев, И. Н. Топтыгин. – Москва : Главная редакция физико-математической литературы, 1985 – 400 с.
50. Иродов, И.Е. Электромагнетизм. Основные законы / И.Е. Иродов. – Москва : БИНОМ.Лаборатория знаний, 2017 – 319 с.
51. Schrödinger,. Quantisierung als eigenwertproblem / Schrödinger – 1926. – Vol. 385, N 13. – P. 437-490.
52. Van Vleck, J. H. Nonorthogonality and Ferromagnetism / J. H. Van Vleck //

- Physical Review. – 1936. – Vol. 49. – P. 232-240.
53. Kohn, W. Electronic Structure of Matter - Wave Functions and Density Functionals / W. Kohn // Nobel Lecture. – 1999.
54. Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, R. Oppenheimer // Annalen der Physik. – 1927. – Vol. 389. – P. 457.
55. Fermi, E. Thermodynamics / E. Fermi. – New York : Dove, 1956 – 160 pp.
56. Grimvall, G. The electron–phonon interaction in metals / G. Grimvall. – Amsterdam : North Holland, 1981 – 304 pp.
57. Pauli, W. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren / W. Pauli // Zeitschrift für Physik. – 1925. – Vol. 31, N 1. – P. 765.
58. Slater, J.C. The theory of complex spectra / J.C. Slater – 1929. – Vol. 34. – P. 1293.
59. Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion. / D. R. Hartree // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1928. – Vol. 24. – P. 111.
60. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. / V. Fock // Zeitschrift für Physik. – 1930. – Vol. 61. – P. 126.
61. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields / L. H. Thomas // Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – 1927. – Vol. 23, N 5. – P. 542.
62. Fermi, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atome / E. Fermi // Accademia Nazionale dei Lincei. – 1927. – Vol. 6. – P. 602.
63. Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente / E. Fermi // Zeitschrift für Physik. – 1928. – Vol. 48, N 1-2. – P. 73.
64. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical

- Review. – 1964. – Vol. 136. – P. B864.
65. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical Review*. – 1965. – Vol. 140. – P. A 1133.
  66. Ceperley, D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method / D.M. Ceperley, B.J. Alder // *Physical Review Letters*. – 1980. – Vol. 45. – P. 566.
  67. Perdew, J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger // *Physical Review B*. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048.
  68. Becke, A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior / A.D. Becke // *Physical Review A*. – 1988. – Vol. 38. – P. 3098.
  69. Perdew, J.P. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy / J.P. Perdew, Y. Wang // *Physical Review B*. – 1992. – Vol. 45. – P. 13244.
  70. Perdew, J.P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – Vol. 77. – P. 3865.
  71. Csonka, G.I. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids / G.I. Csonka, J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, P.H.T. Philipsen, S. Lebègue, J. Paier, O.A. Vydrov, J.G. Ángyán // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2009. – Vol. 79. – P. 155107.
  72. D. Rappoport, N.R.M. Crawford, F. Furche, K. Burke. Approximate Density Functionals: Which Should I Choose? // In: *COMPUTATIONAL Inorganic and Bioinorganic Chemistry* / Ed. by Solomon, R.A. Scott, R.A. King. John Wiley & Sons Ltd, 2009. 2009.
  73. Kresse, G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // *Physical Review B*. – 1996. – Vol. 54, N 16. – P. 11169.
  74. R. Car, M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-

- Functional Theory // Physical Review Letters, Vol. 55, No. 22, 1985. P. 2471.
75. Monkhorst, H.J. Special points for Brillouin-zone integrations\* / H.J. Monkhorst, J.D. Pack // Physical Review B. – 1976. – Vol. 13. – P. 5188.
76. Kresse, G. Ab-Initio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. – 1993. – Vol. 47, N 1. – P. 558.
77. Kresse, G. Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49, N 20. – P. 14251.
78. Kresse, G. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Computational Materials Science. – 1996. – Vol. 6, N 1. – P. 15.
79. Diercksen, G.H.F. Methods in Computational Molecular Physics / G.H.F. Diercksen, S. Wilson. – Dordrecht : Springer, 1983 – 367 pp.
80. Wood, D.M. A new method for diagonalising large matrices / D.M. Wood, A. Zunger // Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1985. – Vol. 18, N 9. – P. 1343.
81. Pulay, P. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration / P. Pulay // Chemical Physics Letters. – 1980. – Vol. 73, N 2. – P. 393.
82. Vanderbilt, D. Soft Self-Consistent Pseudopotential in Generalized Eigenvalue Formalism / D. Vanderbilt // Physical Review B. – 1990. – Vol. 41, N 11. – P. 7892.
83. Kresse, G. Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition-Elements / G. Kresse, J. Hafner // Journal of Physics-Condensed Matter. – 1994. – Vol. 6, N 40. – P. 8245.
84. Blochl, P.E. Projector augmented-wave method / P.E. Blochl // Physical Review B. – 1994. – Vol. 50, N 24. – P. 17953.
85. Kresse, G. From ultrasoft pseudopotential to the projector augmented-wave method / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. – 1999. – Vol. 59, N 3. – P. 1758.

86. Methfessel, M. High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals / M. Methfessel, A.T. Paxton // *Physical Review B*. – 1989. – Vol. 40, N 6. – P. 3616.
87. Tersoff, J. Theory of the Scanning Tunneling Microscope / J. Tersoff, D.R. Hamann – 1985. – Vol. 31, N 2. – P. 805.
88. Bechstedt, F. Principles of Surface Physics / F. Bechstedt. – Berlin : Springer-Verlag, 2003 – 342 pp.
89. Зефирова, Н.С. Химическая энциклопедия: В 5т Т 4. / Под ред. Н.С. Зефирова. – Москва : Большая Российская Энциклопедия, 1995 – 639 с.
90. Yu Jia. First-principles study of quantum size effects in ultrathin Pb-Bi metal alloy films / Yu Jia, S.Y. Wang, W.G. Chen, Q. Sun, H.H. Weitering, Zhenyu Zhang // *Physical Review B*. – 2010. – Vol. 81, N 24. – P. 245425.
91. Yong Han. Quantum size effects in metal nanofilms: Comparison of an electron-gas model and density functional theory calculations / Yong Han, Da-Jiang Liu // *Physical Review B*. – 2009. – Vol. 80, N 15. – P. 155404.
92. Guang Bian. Interfacial Protection of Topological Surface States in Ultrathin Sb Films / Guang Bian, Xiaoxiong Wang, Yang Liu, T. Miller, T.C. Chiang // *Physical Review Letters*. – 2012. – Vol. 108, N 17. – P. 176401.
93. Pan, H. Realization of Dirac Cones in Few Bilayer Sb(111) Films by Surface Modification / H. Pan, X. Wang // *Nanoscale Research Letters*. – 2015. – Vol. 10. – P. 334.
94. PengFei Zhang. Topological and electronic transitions in a Sb(111) nanofilm: The interplay between quantum confinement and surface effect / PengFei Zhang, Zheng Liu, Wenhui Duan, Feng Liu, Jian Wu // *Physical Review B*. – 2012. – Vol. 85, N 20. – P. 201410(R).
95. Wang, X. Effect of pressure on the Raman modes of antimony / X. Wang, K. Kunc, I. Loa, U. Schwarz, K. Syassen // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74, N 13. – P. 134305.

96. Jian-Feng Ge. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub> / Jian-Feng Ge, Zhi-Long Liu, Canhua Liu, Chun-Lei Gao, Dong Qian, Qi-Kun Xue, Ying Liu, Jin-Feng Jia // *Nature Materials*. – 2015. – Vol. 14. – P. 285–289.
97. Buzdin, A.I. Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures / A.I. Buzdin // *Reviews of Modern Physics*. – 2005. – Vol. 77. – P. 935.
98. le Sueur, H. Phase Controlled Superconducting Proximity Effect Probed by Tunneling Spectroscopy / H. le Sueur, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, D. Esteve // *Physical Review Letters*. – 2008. – Vol. 100, N 19. – P. 197002.
99. Serrier-Garcia, L. Scanning Tunneling Spectroscopy Study of the Proximity Effect in a Disordered Two-Dimensional Metal / L. Serrier-Garcia, J.C. Cuevas, T. Cren, C. Brun, V. Cherkez, F. Debontridder, D. Fokin, F.S. Bergeret, D. Roditchev // *Physical Review Letters*. – 2013. – Vol. 110, N 15. – P. 157003.
100. Doh, Y.J. Tunable Supercurrent Through Semiconductor Nanowires / Y.J. Doh, J.A. van Dam, Roest, Bakkers, Kouwenhoven, S. De Franceschi // *Science*. – 2005. – Vol. 309, N 5732. – P. 272-275.
101. Linder, J. Unconventional Superconductivity on a Topological Insulator / J. Linder, Y. Tanaka, T. Yokoyama, A. Sudbø, N. Nagaosa // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 104, N 6. – P. 067001.
102. Li, S. Coherent Charge Transport in Ballistic InSb Nanowire Josephson Junctions / S. Li, N. Kang, D.X. Fan, L.B. Wang, Y.Q. Huang, P. Caroff, H.Q. Xu // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – P. 24822.
103. Sangiao, S. Proximity-induced superconductivity in bismuth nanostripes / S. Sangiao, L. Casado, L. Morellón, M.R. Ibarra, J.M. De Teresa // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – Vol. 50, N 12. – P. 12LT02.
104. Vincent, T. Strong coupling and periodic potential at the Pb/Sb(111) interface / T. Vincent, S. Vlaic, S. Pons, Tianzhen Zhang, H. Aubin, V.S. Stolyarov, A.S. Ksenz, A.M. Ionov, S.V. Chekmazov, S.I. Bozhko, D. Roditchev // *Physical Review B*. –

2018. – Vol. 98, N 15. – P. 155440.
105. Ma, X. Experimental observation of quantum oscillation of surface chemical reactivities / X. Ma, P. Jiang, Y. Qi, J. Jia, Y. Yang, W. Duan, W.X. Li, X. Bao, S.B. Zhang, Q.K. Xue // PNAS. – 2007. – Vol. 104, N 22. – P. 9204-9208.
106. Ashtakala, S. The Pb–Sb (Lead-Antimony) system / S. Ashtakala, A.D. Pelton, C.W. Bale // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1981. – Vol. 2, N 1. – P. 86-87.
107. Циммерман, Р. Металлургия и материаловедение(перев. с немец.) / Р. Циммерман, Грюнтер К. – Москва : МЕТАЛЛУРГИЯ, 1982 – 480 с.
108. Корнилов, И.И. Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов(перев. с англ.) / И.И. Корнилов. – Москва : МЕТАЛЛУРГИЯ, 1966 – 328 с.
109. Miao Liu. Interplay between quantum size effect and strain effect on growth of nanoscale metal thin films / Miao Liu, Yong Han, Lin Tang, Jin-Feng Jia, Qi-Kun Xue, Feng Liu // Physical Review B. – 2012. – Vol. 86, N 12. – P. 125427.
110. Браун, О.М. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов / О.М. Браун, В.К. Медведев // Успехи физических наук. – 1989. – Т. 157, вып. 4. – С. 631-666.