

На правах рукописи:

Ксёиз Андрей Сергеевич

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

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических
наук

Черноголовка 2020 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела Российской академии наук

Научный руководитель: Божко Сергей Иванович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник

Официальные оппоненты: Волохов Вадим Маркович

доктор физико-математических наук, заведующий отделом вычислительных и информационных ресурсов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики РАН

Кононенко Олег Викторович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории высококачественных и совершенных пленок

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита диссертации состоится «_____» _____ 2020 г. в 14 ч. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 002.100.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики твердого тела Российской академии наук по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 2, ИФТТ РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФТТ РАН и на сайте диссертационного совета: <http://www.issp.ac.ru/main/dis-council.html>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2020 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.100.02

доктор физико-математических наук

Зверев В.Н.

©Ксёنز А.С., 2020

©ИФТТ РАН, 2020

Общая характеристика работы

Актуальность работы.

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 являются 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. Прямое следствие 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 являются 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 модифицирует 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 локальное нарушение пайерлсовского перехода при разрыве ковалентных связей на поверхности Sb(111) на кристаллическую и электронную структуру Sb.
2. Изучить атомную и электронную структуру ультра тонких пленок Pb на поверхности Sb(111).
3. Исследовать влияние образования стоячей электронной волны на расслоение nanoостровков Pb 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 образованию 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 ≈ 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 Pb приводит к образованию двумерного дефекта – двойниковой границы. Это приводит к расслоению nanoостровков Pb 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 сверхпроводящие элементы. Напомним, что первые элементы квантовых компьютеров – сверхпроводящие Q-биты - реализованы на джозефсоновских переходах. Дефекты кристаллической структуры, например двойниковые границы, существенно меняют параметры сверхпроводящего 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 литературными данными. 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., который поставил задачу исследований и осуществлял руководство исследованиями. Группа проф. Родичева Д. (Париж) предоставила результаты СТМ/СТС эксперимента по исследованию тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111).

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы получены впервые, они были представлены и обсуждались на следующих конференциях: I Международная конференция «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов», Москва (2019); International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering University of Aveiro, Portugal (2018); 15th European Vacuum Conference («EVC – 15»), Switzerland (2018); International Conference on Computer Simulation in Physics and beyond, Москва (2017); III International Conference on Modern Problems in Physics of Surfaces and Nanostructures, Ярославль (2017); Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments, Physics Boat, Finland – Stockholm (2015); Научной Сессии НИЯУ МИФИ-2015, Москва (2015); XVIII Международная телекоммуникационная конференция молодых ученых и студентов «молодежь и наука», Москва (2014); 5th International Conference Modern trends in Physics Research MTPR-2014, Egypt (2014); XVIII Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника», Нижний Новгород (2014); X конференция по актуальным проблемам физики, материаловедения, технологии и диагностики кремния, нанометровых структур и приборов на его основе «КРЕМНИЙ – 2014», Иркутск (2014); IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: Строение, Свойства, Технологии», Украина (2013); XVII Международный симпозиум «Нанофизика и нанoeлектроника», Нижний Новгород (2013); 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), France (2013)

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 работах [A1, A2, A3, A4] в международных физических журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых международными базами данных Web of Science и Scopus.

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.

Краткое содержание диссертации

Во **Введении** сформулированы актуальность темы диссертационной работы и положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, практическая значимость данной работы, приведены данные о достоверности изложенных материалов.

В **Главе 1** представлен обзор литературы по теме диссертации. Глава посвящена фундаментальным свойствам электронной подсистемы в кристаллической решетке и явлениям, связанными с ними. Рассмотрены явления пайерлсовской неустойчивости [3] и локального нарушения пайерлсовского перехода в цепочке полиацетилена [4], а также модель электронного роста [5, 6]. Приведены основные экспериментальные данные, на основе которых проводился модельный расчет в приближении теории функционала плотности.

В **Главе 2** приведены основные аспекты метода первопринципных исследований в приближении теории функционала плотности (ТФП), в рамках которого были получены все результаты, представленные в работе. В конце главы приведены методы проверки корректности проводимых расчетов.

Глава 3 посвящена локальному нарушению пайерлсовского перехода на поверхности Sb(111).

Для расчета кристаллической структуры основного состояния поверхности Sb(111) использовали в качестве стартовой модели структуру Sb(111) с разрывом по длинной связи с обеих сторон. В стартовой структуре положение всех атомов совпадало с положениями атомов в кристаллической решетке Sb. 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 2.31 Å). 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. Зависимость межплоскостного расстояния в направлении [111] от номера межплоскостного промежутка представляет собой чередование значений длин связей. ТФП расчет показал, что ромбоэдрическую структуру имеет последовательность спаренных слоев (бислоев), связанных ковалентными связями (межплоскостное расстояние 1.54 Å). Между бислоями реализуется Ван-дер-Ваальсова связь (межплоскостное расстояние 2.31 Å). Незначительные изменения межплоскостного расстояния от указанных значений наблюдаются в двух приповерхностных слоях, что хорошо согласуется с литературными данными [7]. Межплоскостные расстояния приповерхностных слоёв Sb(111) изменяются не более чем на 2 %, в то время как латеральное искажение структуры не превышало 0.5%.

Атомная и электронная структура дефекта. Для ТФП расчета кристаллической структуры двумерного дефекта использовались модели, содержащие нечетное число атомных плоскостей Sb(111). В такой стартовой структуре всегда присутствует атомная плоскость с оборванными ковалентными связями. В результате геометрической оптимизации данные структуры претерпевают сильное искажение в направлении [111] (Рис. 1). Межплоскостные расстояния в области дефекта изменяются, приближая кристаллическую структуру приповерхностного слоя к структуре металлической кубической прафазы Sb. Однако полного восстановления структуры прафазы не происходит. 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 – разорванных ковалентных связей на поверхности нет. Данный двумерный дефект кристаллической структуры хорошо описывается топологическим солитоном в SSH модели [4]:

$$u(z) = (-1)^{(z-1)} \cdot 0.385 \cdot \tanh\left(\frac{z - z_0}{w}\right) + 1.925 \quad (1)$$

где z_0 - положение центра солитона, удвоенное значение w равно размеру солитона. Значения размера солитона варьируется между 12 и 16 Å. Солитон смещен от поверхности вглубь структуры, что является важным результатом, который должен учитываться при планировании экспериментов для визуализации двумерного дефекта.

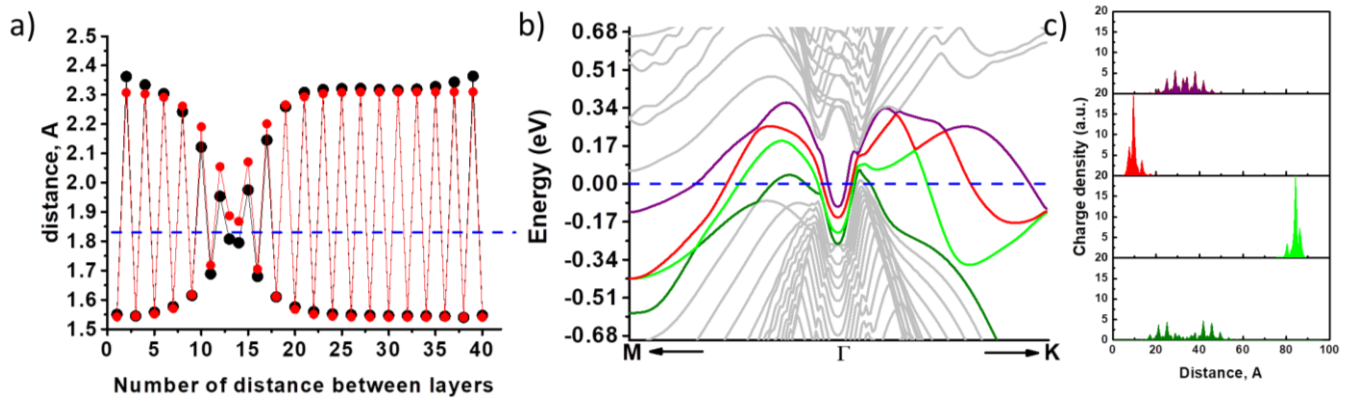


Рис. 1. а) Зависимости межплоскостного расстояния в направлении $[111]$ от номера межплоскостного промежутка для модельной структуры толщиной 41 атомный слой показывают, что разрыв ковалентной связи в стартовой структуре приводит к образованию солитона. Черными кружками обозначены результаты ТФП расчета, красные кружки соответствуют зависимости (1), описывающей топологический солитон в SSH модели. Синей пунктирной линией отмечено межплоскостное расстояние в направлении $[111]$ для кубической прафазы. б) Результаты модельных расчётов дисперсии электронов $E(k)$ для кристаллических структур толщиной 41 атомный слой Sb(111). в) пространственное распределение электронной плотности для состояний в Γ - точке, выделенных цветом зон в (б).

Модельные расчеты показали, что энергия образования Ван-дер-Вальсовой связи равна $E_{\text{vdw}} = 0.31$ эВ, а энергия образования ковалентной связи составляет $E_{\text{cov}} = 3.1$ эВ. Образование нарушенного приповерхностного слоя – солитона – приводит к релаксации кристаллической структуры приповерхностного слоя и понижению энергии почти вдвое по сравнению с энергией образования ковалентной связи, что существенно увеличивает вероятность образования участков поверхности, полученных разрывом ковалентных связей при раскалывании кристалла Sb. В то же время энергия образования солитона на поверхности Sb(111) существенно выше энергии разрыва кристалла по длинной связи.

С точки зрения свойств электронной системы наиболее интересной областью зоны Бриллюэна является окрестность Γ 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 Γ 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. 1б).

С целью идентификации ветвей спектра для каждой из них в Γ точке было построено пространственное распределение электронной плотности (Рис. 1с). На Рис. 1с видно, что электронная плотность, выделенная красным и светло-зеленым цветом (теми же цветами выделены ветви на Рис. 1b), локализована вблизи поверхности. Таким образом, ветви, отмеченные красным и светло-зеленым цветом на Рис. 1b, соответствуют поверхностным состояниям. Аналогичный анализ Рис. 1с показал, что ветви, выделенные фиолетовым и темно-зеленым цветом на Рис. 1b, соответствуют солитонным состояниям. Из Рис. 1с видно, что электронная плотность поверхностных состояний (красный цвет) перекрывается с электронной плотностью солитонных состояний (темно зеленый цвет), что приводит к взаимодействию поверхностных состояний, отмеченных красным цветом, с солитоном, в результате которого «красная» ветвь спектра поднимается на 0.07 эВ. Энергия минимума красной ветви в Γ точке принимает значение равное -0.149 эВ. В то же время электронная плотность поверхностного состояния, отмеченного темно-зеленым цветом, локализована далеко от солитона, поэтому влияние солитона на него мало. Энергия минимума темно-зеленой ветви в Γ точке принимает значение равное -0.217 эВ.

В **Главе 4** представлены результаты модельного расчета кристаллической и электронной структуры интерфейса тонкой пленки Pb и Sb(111).

Атомная структура тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111). Модель структуры муара, представленная на Рис. 2а, построена на основе СТМ/СТС исследования атомного слоя Pb, осажденного на поверхность Sb(111) [8].

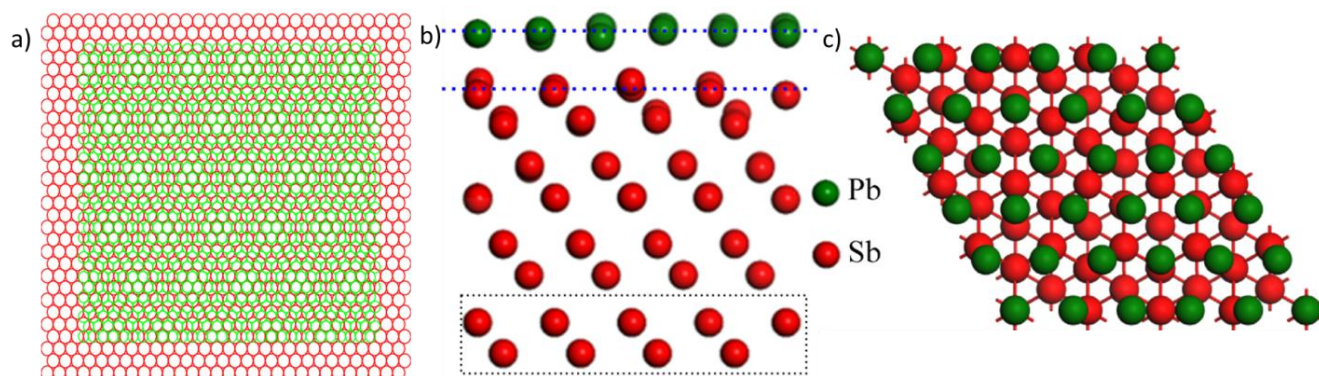


Рис. 2. а) Схематическое представление структуры муара (зеленые кружки - атомы Pb, красные кружки - атомы Sb). б) вид сбоку и в) вид сверху модельной структуры, используемой в ТФП моделировании, состоящей из атомного слоя атомов Pb (зеленый цвет) над 8 атомными слоями Sb(111) (красный). Черным пунктирным 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 качестве стартовой структуры для ТФП моделирования использовалась расчетная ячейка, состоящая из суперструктуры Pb(111) (5×5 элементарных

ячеек) толщиной в один атомный слой на суперструктуре Sb(111) (4×4 элементарных ячеек) толщиной в 8 атомных слоев, где два последних слоя были зафиксированы, чтобы моделировать положения атомов в объеме.

В результате релаксации атомной структуры наблюдается незначительное отклонение атомов от своего начального положения (Рис. 2b,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.

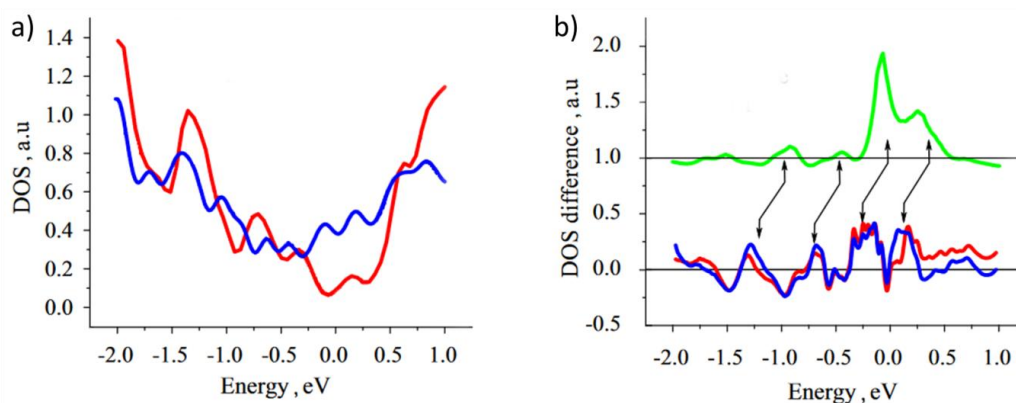


Рис. 3. а) ТФП расчет плотности состояний 8 атомных слоев Sb(111) (обозначен красным цветом), атомного слоя Pb на поверхности Sb(111) (обозначен синим цветом). б) разница DOS, определенная как $(\text{DOS}_{\text{Pb/Sb(111)}} - \text{DOS}_{\text{Sb(111)}}) / \text{DOS}_{\text{Sb(111)}}$ (обозначена зеленым цветом, сдвинута для ясности), синим и красным цветом представлены экспериментальные спектры dI/dV [8].

Чтобы подтвердить полученную атомную структуру, был проведен также модельный расчет плотности состояний. Для сравнения была построена еще одна структура аналогичная предыдущей, но без атомного слоя Pb, что соответствует чистой поверхности Sb(111). Анализ плотности состояний (DOS) показал, что вблизи уровня Ферми наблюдается увеличение плотности состояний (Рис. 3а) в случае с атомным слоем Pb на поверхности Sb(111). А разница DOS между указанными структурами находит хорошее согласие с экспериментальными данными (Рис. 3б).

Моделирование СТМ изображения тонкой пленки Pb на поверхности Sb(111). Одним из аргументов, подтверждающих электронное происхождение измеренных экспериментально dI/dV изображений, являются модельные СТМ изображения для двух разных напряжений -0.85 В (Рис. 4с) и 0.15 В (Рис. 4д), – показывающие резкую смену контраста, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [8], представленными на Рис. 4а и б. Линейные профили, взятые вдоль синих

линий на Рис. 4с и d, представлены на Рис. 4е и 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. Изображения и профили линий доказывают, что положения возвышенностей и впадин на СТМ изображениях сильно зависят от приложенного напряжения смещения.

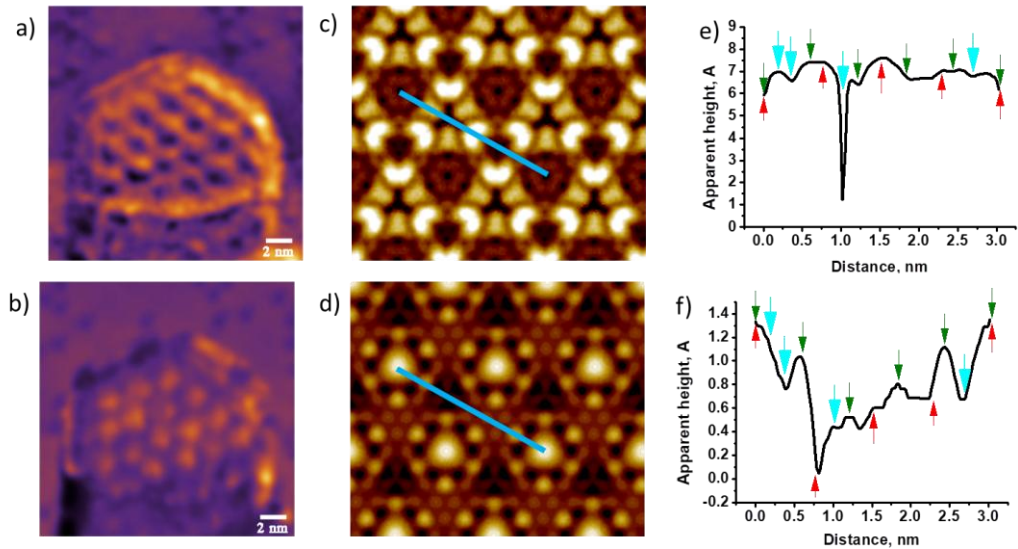


Рис. 4. а) и b) СТМ изображения монослоя Pb на Sb(111) при $V_{\text{bias}} = -1.56 \text{ V}$ и $V_{\text{bias}} = -0.74 \text{ V}$, соответственно [8]; c) и d) ТФП моделирование СТМ изображения при -0.85 V и 0.15 V , демонстрирующие инверсию контраста на (a) и (b). е) и f) профиль высот вдоль синих линий на c) и d), соответственно. Красные (зеленые) стрелки указывают положения атомов Sb (Pb) на интерфейсе, синие стрелки указывают на особенности, несвязанные с положениями атомов.

Перераспределение заряда на интерфейсе Pb/Sb(111). Чтобы выявить перенос заряда, вызванный 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. 5а-с, все ячейки имеют одинаковую форму и объем). Суперячейки 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 31а-с). $\Delta\rho = \rho(\text{Pb/Sb(111)}) - \rho(\text{Sb(111)}) - \rho(\text{Pb})$ представлена на Рис. 5d (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 положение плоскостей Sb(111) (подложка Sb(111)), в то время как зеленая показывает среднее положение слоя Pb.

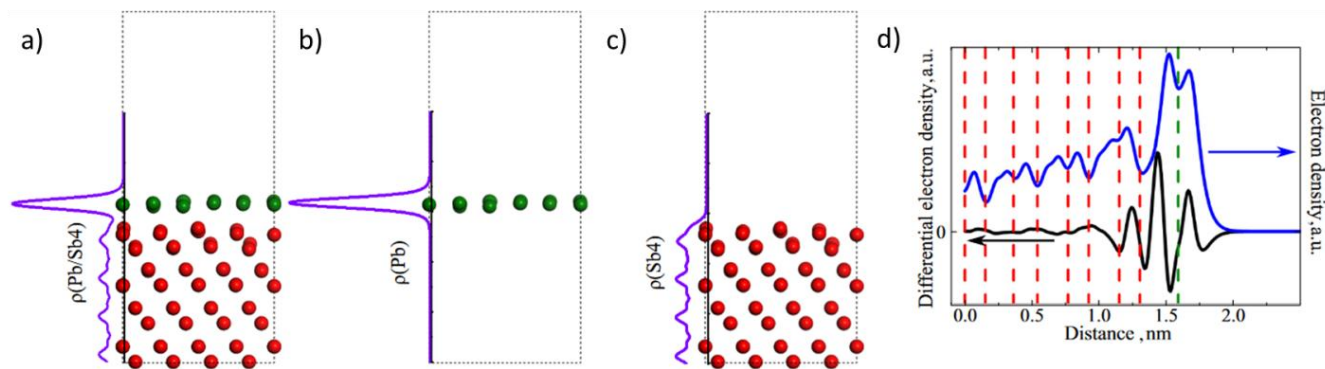


Рис. 5. а), b) и c) суперячейка Pb/Sb(111), монослой Pb и суперячейка Sb(111) соответственно, использованные при ТФП моделировании. Плотности заряда $\rho(\text{Pb/Sb(111)})$, $\rho(\text{Sb(111)})$ и $\rho(\text{Pb})$, как функции расстояния от нижней поверхности Sb(111), представлены на левой стороне 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 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. 5).

Отметим, что свинец и сурьма образуют эвтектику в объемном материале при 250°C [9]. Однако растворимость этих двух материалов довольно низкая при комнатной температуре [9], поэтому не ожидается, что исследуемая наноструктура состоит из сплава Pb–Sb. Это подтверждается проведенными модельными расчетами.

Глава 5 посвящена формированию двойниковой границы в тонкой пленке Pb(111).

СТМ/СТС исследования тонкой пленки Pb, выращенной на поверхности Si(7 7 10), показали, что наноостровки Pb имеют слоистую структуру [10]. Гистограмма распределения толщин слоев показывает, что наиболее предпочтительной является толщина слоя 2 нм, что совпадает с высотой наиболее часто встречающихся островков Pb, формирующихся при реализации механизма электронного роста Pb на поверхности Si(111) [11]. Реализация механизма электронного роста подразумевает понижение энергии островка при образовании стоячих электронных волн на толщине островка для фермиевских электронов.

Для реализации условий квантования электронного спектра (образования стоячих электронных волн в отдельных слоях наноостровка Pb) границы между слоями в квазиклассическом приближении 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 [12].

В связи с этим одним из важных аспектов моделирования роста пленки Pb было определение энергии образования планарного дефекта. Расчет проводился для структуры толщиной 51 МС. В рамках данной работы в качестве планарных дефектов использовались двойниковая граница и дефект упаковки [12].

Энергия планарного дефекта определялась как разность полных энергий 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 с литературными данными [13, 14]. Таким образом, энергия образования двойниковой границы существенно ниже энергии образования дефекта упаковки. В силу этого именно двойниковая граница использовалась в моделировании структуры наноструктуры Pb, разделенного на слои.

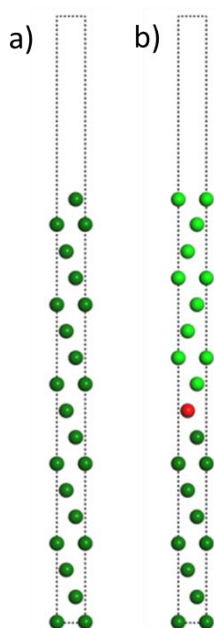


Рис. 6. а) Модель совершенной кристаллической структуры; б) модель кристаллической структуры, обладающей двойниковой границей (выделена красным).

Квантование электронного спектра существенно для тонких островков толщиной меньше 20 МС. В наших расчетах при моделировании расслоения наноструктуры Pb использовались структуры толщиной от 1 до 30 атомных слоев. Примеры расчетных моделей для структур толщиной 17 атомных слоев представлены на Рис. 6.

Расчет поверхностной энергии, представленный на Рис. 7а, показал, что поверхностная энергия имеет осциллирующую зависимость от толщины атомных слоев в пленке, что согласуется с результатами работ [15, 16].

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

$$E_{\Delta} = E_{TB}^{totl} - E_I^{totl}, \quad (2)$$

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. 7b следует, что минимальной полной энергией обладает структура толщиной 9 атомных слоев. Локальные минимумы наблюдаются также на толщинах 17 и 21 атомный слой. Т.е. кристаллическая структура Pb толщиной 2.5 нм, составленная из двух слоев 1.2 нм, разделённых двойниковой границей, соответствует минимуму энергии.

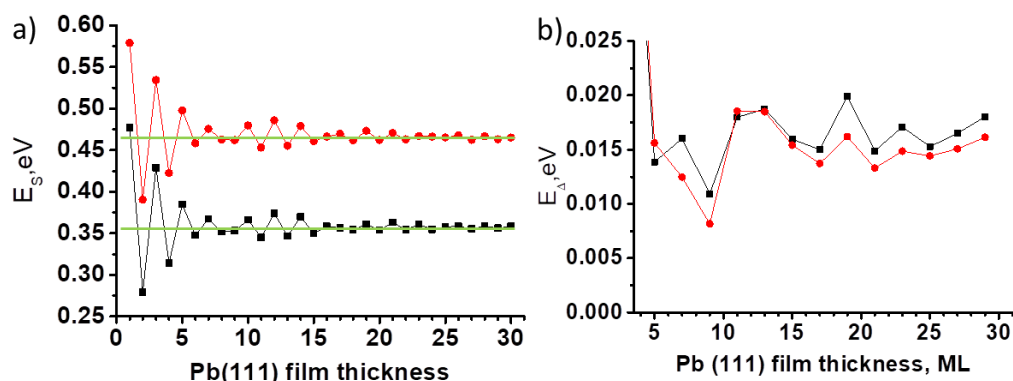


Рис. 7. а) Поверхностная энергия бездефектной структуры Pb(111). б) Разность энергий структур Pb(111) с дефектом и идеальной. Красным отмечены данные, полученные при использовании функционала PBEsol, черным – PBE.

Оценим выигрыш энергии, обусловленный квантованием электронного спектра из-за расслоения островка в результате образования двойниковой границы. Поскольку $E_A \approx 10 \text{ meV}$, а $E_{TB} = 14 \text{ meV}$, то $\Delta E = E_A - E_{TB} \approx -4 \text{ meV}$. Полученная величина сравнима с температурой, при которой выращивали пленку [10], но мала по сравнению с характерными энергиями электронного газа ($E_F = 9.47 \text{ eV}$ [17], работа выхода $W = 4.05 \text{ eV}$ [18])

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.

Одним из простых способов исследования начальной стадии формирования двойниковой границы является изучение процесса осаждения одного 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. 8а и b, соответствует продолжению роста бездефектной ГЦК структуры. В дальнейшем такое расположение атома будет обозначаться «ГЦК».

2) Положение атома, представленное на Рис. 8с и d, соответствует «ГПУ» позиции: такое положение соответствует началу роста двойниковой границы.

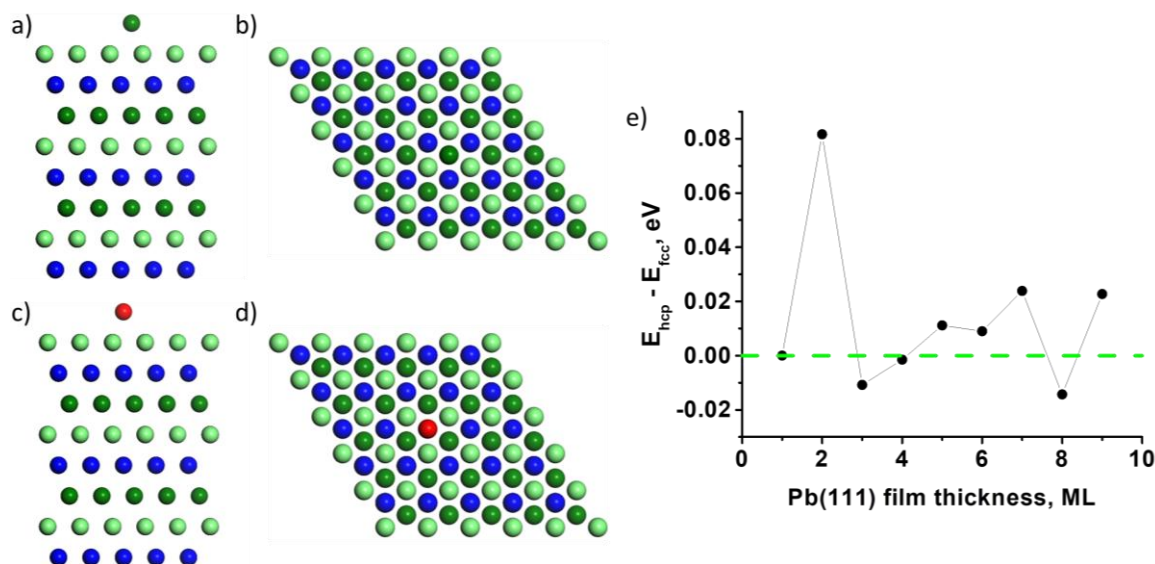


Рис. 8. а) вид сбоку и b) вид сверху модели структуры бездефектного слоя Pb с адсорбированным атомом в ГЦК положении. с) вид сбоку и d) вид сверху модели структуры бездефектного слоя Pb с адсорбированным атомом в ГПУ положении. е) разность энергий кристаллических структур с одиночным атомом в позиции ГПУ и с атомом в позиции ГЦК на поверхности Pb(111); N – число МС в кристаллическом слое без учета верхнего слоя, где располагается один атом.

В результате ТФП расчета были получены полные энергии структуры с одним адатомом на поверхности в двух положениях для толщин 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. 8е. Видно, что для одного атома, располагающегося в ГПУ положении, энергетически выгодны структуры, состоящие из 3, 4 и 8 слоёв (Рис. 8е).

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, насколько атомы мобильны и насколько легко атомы перескакивают из ГЦК в ГПУ позицию и обратно. В результате ТФП моделирования было установлено, что перескок атома из положения ГПУ и ГЦК и обратно происходит за время порядка 10 нс.

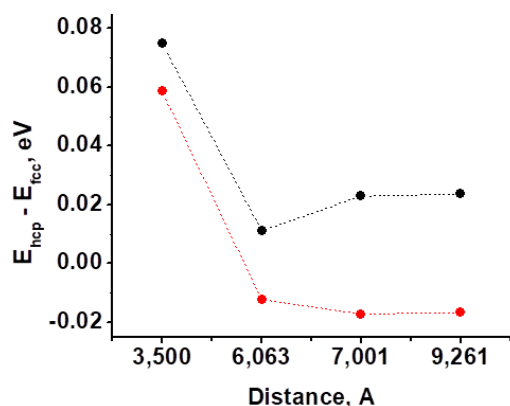


Рис. 9. b) разность энергий структуры, обладающей димерами, расположенными в ГПУ положении на поверхности, и структуры, обладающей димерами, расположенными в ГЦК положении на поверхности, в зависимости от расстояния между адатомами для пленки толщиной 6МС (черный) и толщиной 8МС (красный).

ТФП расчет образования димера Pb на поверхности для структур пленок толщиной в 6 и 8 МС позволил получить оценку разности энергий кристаллических структур с двумя атомами в позиции ГПУ и с атомами в позиции ГЦК в зависимости от расстояния между ними (Рис. 9b).

Из представленных зависимостей видно, что ГЦК димерам энергетически выгодно образовываться на поверхности пленки толщиной 6 МС, 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 МС (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 [19]. Таким образом, рост разреженного 9-го монослоя приводит к образованию двойниковой границы

Основные результаты диссертационной работы

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 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 ($E_{\text{Sol}} = 1.6$ эВ), вдвое меньше энергии образования ковалентной связи ($E_{\text{Cov}} = 3.1$ эВ).
3. Наличие солитона в приповерхностной области Sb(111) приводит к существенному изменению дисперсии электронов в окрестности Γ 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 наноостровков Pb обусловлено образованием двойниковых границ, которые являются стенками квантовых ям при образовании стоячих электронных волн.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

- A1. Chekmazov, S.V. Nontrivial evolution of the Sb(111) 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.
- A2. 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, Iss. 15. – P. 155440.
- A3. Божко, С.И. Ab initio моделирование локального нарушения пайерлсовского перехода на поверхности Sb (111) / С.И. Божко, **А.С. Ксёэнз**, А.М. Ионов, С.В.

- Чекмазов, Е.А. Левченко // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2018. – Т. 107, Вып. 12. – С. 805–809.
- A4. 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.

Список цитированной литературы

1. Молотков, С.Н. О баллистическом транспорте в топологических изоляторах со структурой бордюров / С.Н. Молотков, Т.А. Потапова // Письма в ЖЭТФ. – 2013. – Vol. 97, N 6. – P. 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. – Vol. 5. – P. 17.
3. Peierls, R.E. Quantum Theory of Solids / R.E. Peierls. – London : Oxford University, 1955 – 229 pp.
4. Su, W.P. Soliton excitations in polyacety / W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger // Physical Review B. – 1980. – Vol. 22. – P. 2099.
5. 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.
6. 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.
7. 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. – Vol. 5. – P. 52.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
 12. Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов / Р. Хоникомб. – Москва : Мир, 1972 – 408 pp.
 13. Циммерман, Р. Металлургия и материаловедение(перев. с немец.) / Р. Циммерман, Грюнтер К. – Москва : МЕТАЛЛУРГИЯ, 1982 – 480 pp.
 14. Корнилов, И.И. Новые материалы и методы исследования металлов и сплавов(перев. с англ.) / И.И. Корнилов. – Москва : МЕТАЛЛУРГИЯ, 1966 – 328 pp.
 15. 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.
 16. 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.
 17. Ашкрофт, Н. Физика твердого тела : в 2 т. Vol 1. / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – Москва : МИР, 1979 – 458 pp.
 18. Зефилов, Н.С. Химическая энциклопедия : в 5 т. Vol 4. / Н.С. Зефилов, editor. – Москва : Большая Российская Энциклопедия, 1995 – 639 pp.
 19. Браун, О.М. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов / О.М. Браун, В.К. Медведев // *Успехи физических наук*. – 1989. – Vol. 157, N 4. – P. 631-666.