

## *Ab initio* моделирование локального нарушения пайерлсовского перехода на поверхности Sb(111)

С. И. Божко<sup>1)</sup>, А. С. Ксёنز, А. М. Ионов, С. В. Чекмазов, Е. А. Левченко

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 25 апреля 2018 г.

После переработки 14 мая 2018 г.

В приближении теории функционала плотности проведены исследования кристаллической структуры поверхности Sb(111). Показано, что в результате разрыва сдвоенных атомных слоев на поверхности формируется дефектная приповерхностная область толщиной 6–8 атомных слоев, подобная топологическому солитону в углеводородных одномерных цепочках. Образование дефектного слоя обсуждается в рамках SSH модели с точки зрения локального нарушения условий пайерлсовского перехода.

DOI: 10.7868/S0370274X18120093

Основной интерес исследований Sb и сплавов  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ , 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  $T-L$  [1]. В центре ЗБ, в окрестности  $\Gamma$ -точки, в электронном спектре есть щель. Поверхностные электронные состояния в точке  $\Gamma$  поверхностной ЗБ имеют линейную дисперсию [2–4] и являются топологически защищенными, подобно поверхностным состояниям топологических изоляторов [5–7]. 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 [2, 3]. 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 [3]. В частности, именно сильное спин-орбитальное взаимодействие на поверхности полуметалла Sb приводит к образованию поверхностных состояний, схожих с таковыми для топологических изоляторов [3, 4]. 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 [8, 9]. 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 настоящей работе представлены результаты модельных *ab initio* расчетов кристаллической структуры приповерхностного слоя Sb(111) в случае образования поверхности раскалыванием как по длинным, так и по коротким связям. Естественным выглядит возможность подготовки поверхности Sb(111) сколом по длинной связи, что и было реализовано экспериментально [9]. Скол с разрушением коротких ковалентных связей, по-видимому, требует больших энергетических затрат, однако при определенных условиях на поверхности могут возникать участки неспаренных атомных плоскостей [10], которые можно рассматривать как двумерные дефекты на поверхности кристалла.

Расчеты в приближении теории функционала плотности (ТФП) проводились с использованием программного пакета Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) [11–13]. Для описания обменно-

<sup>1)</sup>e-mail: bozhko@issp.ac.ru

корреляционной энергии использовалось градиентное приближение (GGA) [14, 15]. Расчет модельных структур Sb(111) проводился в геометрии свободностоящих слоев [16]. Вакуумный зазор между свободностоящими слоями составлял  $20 \text{ \AA}$  вдоль направления [111]. Энергия отсечки плоских волн составляла  $530 \text{ эВ}$ . Интегрирование по ЗБ выполнялось по схеме Монкхорста–Пака [17] с сеткой  $7 \times 7 \times 1$ . Модельные расчеты проводились как с учетом спин-орбитального взаимодействия, так и без него.

Для того, чтобы убедиться в корректности модельных расчетов, был проведен расчет кристаллической структуры Sb с геометрической оптимизацией элементарной ячейки кристаллической решетки. Полученная оптимизированная структура соответствует ромбоэдрической кристаллической структуре Sb с периодом решетки  $4.64 \text{ \AA}$ , угол между осями ромбоэдра составляет  $56.62^\circ$ . В ромбоэдрических осях ячейка содержит 2 атома, расположенных вдоль главной диагонали ромбоэдра. Расстояние между атомами равно  $0.537$  длины главной диагонали. Координаты атомов в ячейке  $(0.232; 0.232; 0.232)$  и  $(0.768; 0.768; 0.768)$ . Полученные значения 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]. Заметим, что корректные параметры кристаллической структуры Sb получены без учета ван-дер-ваальсового взаимодействия. Поэтому в дальнейших модельных расчетах не учитывался этот тип взаимодействия.

Для расчета кристаллической структуры основного состояния поверхности Sb(111) в качестве стартовой модельной структуры использовалась структура толщиной 20 атомных слоев Sb(111) (10 бислоев) с разрывом по длинной связи с обеих сторон структуры (рис. 1а). В стартовой структуре положения всех атомов совпадали с положениями атомов в кристаллической решетке Sb.

На рисунке 1б представлена зависимость межплоскостного расстояния от номера межплоскостного промежутка, полученная в результате расчета структуры с геометрической оптимизацией элементарной ячейки. Межплоскостное расстояние для нечетных номеров промежутка составляет  $1.504 \text{ \AA}$  для атомных плоскостей, связанных между собой укороченной ковалентной связью, и  $2.35 \text{ \AA}$  между атомными плоскостями, связанными длинной связью. В рамках проведенных модельных расчетов не удалось обнаружить релаксацию атомных слоев поверхности [9].

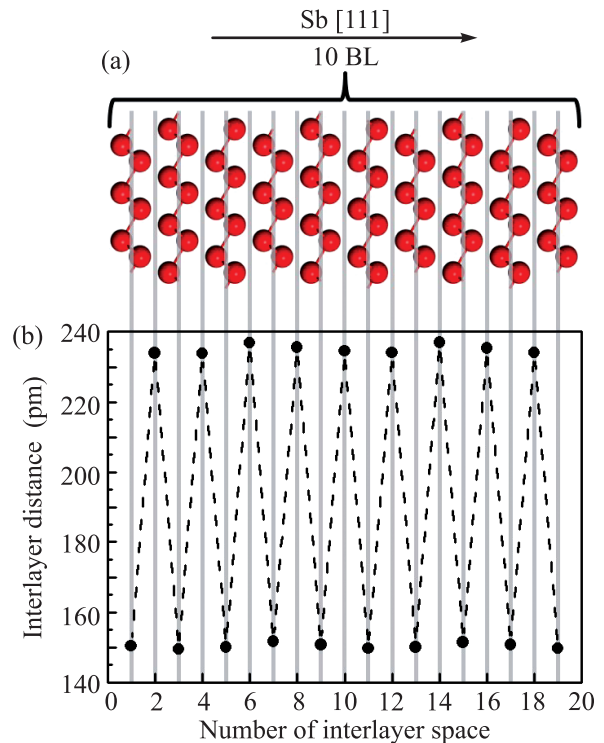


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Оптимизированная модель 20-слойной пленки Sb(111), поверхности которой образованы в результате разрыва длинных связей между атомными плоскостями (111). (б) – Зависимость расстояния между плоскостями вдоль [111] от номера межплоскостного промежутка

Для исследования влияния двумерного дефекта на поверхности Sb(111) на атомную структуру приповерхностного слоя использовалась структура, представленная на рис. 2а. Стартовая структура, использовавшаяся для модельных расчетов, в этом случае состояла из 19 бислоев и одной неспаренной атомной плоскости. Расчет кристаллической структуры с геометрически оптимизированной элементарной ячейкой показал, что с той стороны, где в стартовой структуре находилась неспаренная атомная плоскость, наблюдается нарушение чередующейся зависимости межплоскостного расстояния. Нарушение наблюдается для 6 приповерхностных слоев (33–38-й межслоевые промежутки на рис. 2б). Межплоскостные расстояния в этой области изменяются, приближая кристаллическую структуру приповерхностного слоя к структуре металлической кубической фазы Sb. Однако полного восстановления структуры прафазы не происходит. Ранее в [20] экспериментально наблюдали переход ромбоэдрической структуры Sb в кубическую фазу при высоком давлении ( $> 8 \text{ ГПа}$ ). В остальной части модель-

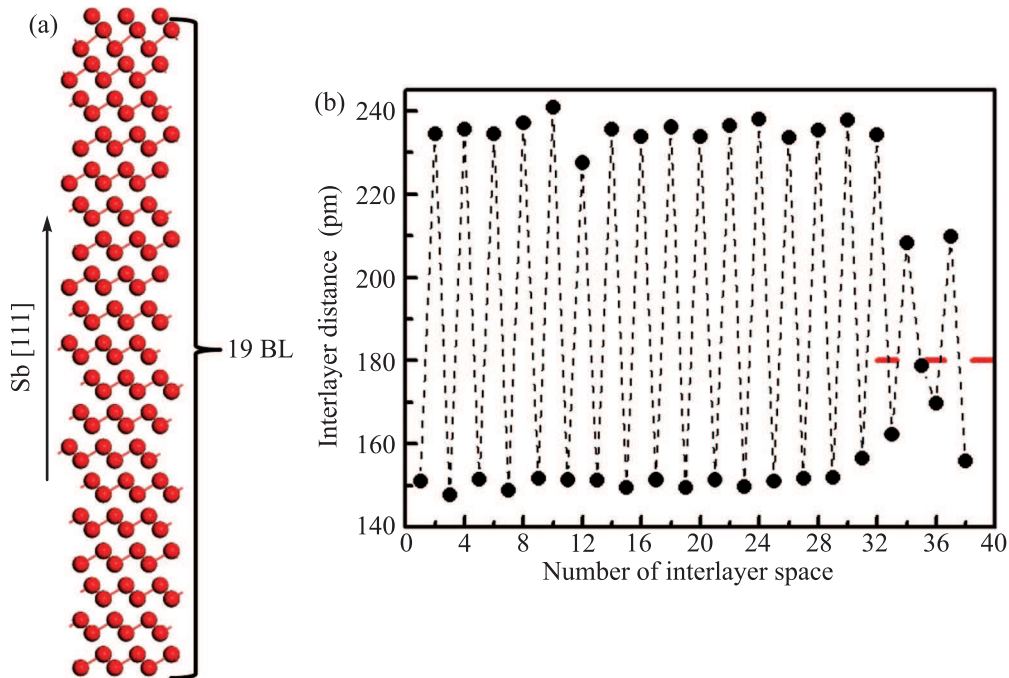


Рис. 2. (Цветной онлайн) (а) – Оптимизированная модель 39-слойной пленки Sb(111), одна поверхность которой образована в результате разрыва длинных связей между плоскостями (111), а другая – коротких связей между атомными плоскостями (111). (б) – Зависимость расстояния между плоскостями вдоль [111] от номера межплоскостного промежутка. Красной пунктирной линией отмечено межплоскостное расстояние в направлении [111] для кубической прафазы

ной структуры наблюдается чередование межплоскостного расстояния с параметрами межплоскостных расстояний, близких к параметрам структуры основного состояния. Заметим, что никаких изменений симметрии двумерного поверхностного атомного слоя Sb(111) как для модели, использовавшейся для расчета кристаллической структуры основного состояния поверхности, так и для случая присутствия на поверхности двумерного дефекта обнаружено не было.

Важным моментом при формировании реальной поверхности кристалла является энергия, необходимая для ее формирования. Были проведены модельные расчеты энергий структур, состоящих из одинакового числа слоев, что позволило исключить влияние размера структуры на ее энергию. Данные вычисления выполнены следующим образом:

1. Структура, представленная на рис. 1а, использовалась для определения энергии основного состояния  $E_G$ . Для остальных структур энергия отсчитывалась от  $E_G$ , т.е. определялась разница полученной энергии и  $E_G$ .

2. Для определения вклада в энергию оборванных ковалентных связей  $E_{CB}$  использовали структуру, состоящую из 9 бислоев и 2-х атомных плоско-

стей Sb(111), расположенных по разные стороны 9-бислоевой структуры (рис. 3а). Положения всех атомов структуры совпадали с их положениями в кристаллической структуре Sb. При расчетах положения атомов оставались фиксированными.

3. Если использовать предыдущую структуру (рис. 3а) в качестве стартовой, но проводить модельные расчеты с геометрической оптимизацией, то конечной структурой будет структура основного состояния (рис. 1а), так как именно моделирование основного состояния проводится в рамках приближения ТФП. Для определения энергии двумерного дефекта на поверхности Sb(111)  $E_D$  в структуре, показанной на рис. 3б, положения атомов 3-х центральных бислоев были зафиксированы в положениях кристаллической решетки Sb и не изменялись при проведении модельных расчетов. В этом случае нарушения структуры приповерхностных слоев, подобные представленному на рис. 2б, оставались локализованными вблизи поверхностей.

4. Энергию образования поверхности Sb(111) при разрыве по длинной связи  $E_{LB}$  определяли, предполагая, что полная энергия основного состояния 10-бислоевой структуры (рис. 1а) отличается от полной энергии двух 5-бислоевых структур (рис. 3с) на

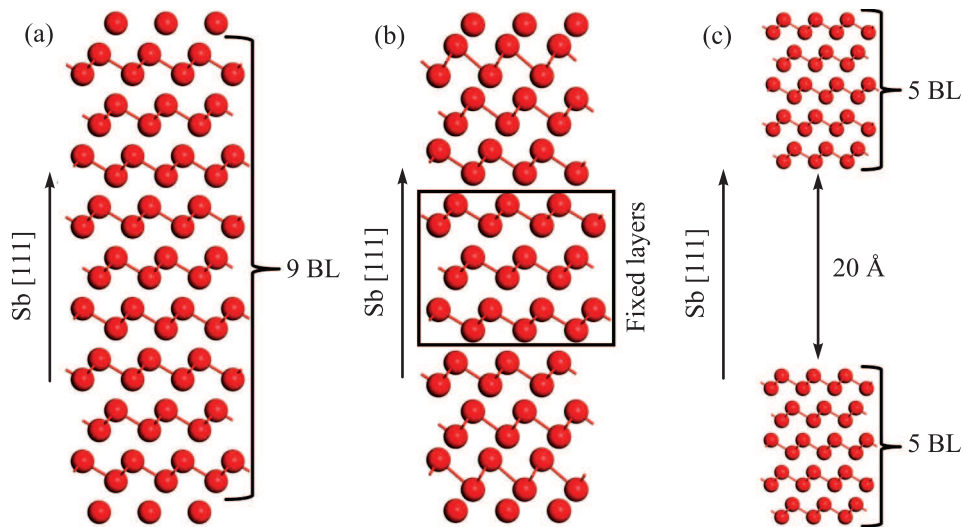


Рис. 3. (Цветной онлайн) Модели 10-бислойных структур  $\text{Sb}(111)$ , использовавшихся для расчетов: (а) – вклада в энергию оборванных ковалентных связей  $E_{CB}$ , при этом положения всех атомов структуры зафиксированы и совпадают с их положениями в кристаллической структуре  $\text{Sb}$ ; (б) – структуры нарушенного приповерхностного слоя, который образован в результате разрыва коротких связей между плоскостями  $(111)$ ; (с) – энергии образования поверхности  $\text{Sb}(111)$  при разрыве по длинной связи

$2E_{LB}$ . Проведенные модельные расчеты показали, что  $E_{LB} = 0.2$  эВ, а энергия образования ковалентной связи составляет  $E_{CB} = 1.42$  эВ. Образование нарушенного приповерхностного слоя в присутствии двумерного дефекта приводит к релаксации кристаллической структуры приповерхностного слоя и понижению энергии почти вдвое,  $E_D = 0.78$  эВ, по сравнению с энергией образования ковалентной связи. Таким образом, релаксация поверхности, обусловленная наличием двумерного дефекта на поверхности, существенно увеличивает вероятность образования участков поверхности в виде неспаренных атомных слоев  $\text{Sb}(111)$  на сколотой поверхности образца. Однако энергия образования двумерного дефекта на поверхности  $\text{Sb}(111)$  существенно выше энергии разрыва кристалла по длинной связи.

Нарушенный приповерхностный слой, обусловленный наличием двумерного дефекта на поверхности, может существенно влиять на свойства поверхности. Чередующаяся зависимость межплоскостного расстояния и разная природа длинной и короткой связи соответствуют SSH модели [21, 22], широко используемой для описания свойств одномерных углеводородных цепочек и разработки теоретических представлений топологических изоляторов [5, 6]. Однако, в отличие от классической одномерной SSH модели, в случае  $\text{Sb}$  в узлах одномерной цепочки располагаются атомные плоскости  $\text{Sb}(111)$ . Применимость SSH модели для описания кристаллической  $\text{Sb}$  правомерна. Сложности возникают в области дефектов,

где необходимо учитывать согласование взаимного расположения атомных плоскостей в направлениях, перпендикулярных  $[111]$ . Нарушение чередующейся зависимости межплоскостного расстояния (рис. 2b) свидетельствует о локальном нарушении пайерлсовского перехода в приповерхностном слое  $\text{Sb}(111)$ . Подобное локальное нарушение пайерлсовского перехода было предсказано в [21] для одномерных цепочек  $(\text{CH})_x$ . Авторы показали, что в одномерных цепочках полиацетилена возможно возникновение доменных границ на стыке цис- и транс-изомеров в виде топологических солитонов. Характерный размер топологического солитона, области, где нарушено чередование двойных и одиночных углеродных связей, составляет  $5 \div 9$  межуглеродных расстояний. Подобные солитоны в дальнейшем экспериментально наблюдали в [23]. Заметим, что размер топологического солитона хорошо согласуется с толщиной нарушенного приповерхностного слоя, полученного в нашей работе. Однако в приповерхностном слое не происходит полного восстановления кубической фазы. Межплоскостные расстояния в приповерхностном слое существенно отличаются от межплоскостного расстояния в направлении  $[111]$  для кубической фазы (отмечено красной пунктирной линией на рис. 2b). Одним из следствий локального нарушения пайерлсовского перехода в приповерхностном слое  $\text{Sb}(111)$  является отсутствие оборванных ковалентных связей на поверхности в присутствии двумерного дефекта. Оборванные связи на поверхности полу-

проводников, как правило, замыкаются друг на друга, что может приводить к реконструкции поверхности, изменению симметрии поверхностного атомного слоя [24]. В двумерном поверхностном атомном слое Sb(111) никаких изменений симметрии, в том числе в присутствии на поверхности двумерного дефекта, обнаружено не было. Это, по-видимому, и является следствием нарушения пайерлсовского перехода на поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант # 17-72-10206). Также авторы благодарны Ю.А. Бабушкину за помощь в проведении расчетов.

1. A. P. Cracknell and K. C. Wong, *The Fermi Surface, Its Concept, Determination, and Use in the Physics of Metals*, Clarendon Press, Oxford, UK (1973), p. 300.
2. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, Письма в ЖЭТФ **42**, 145 (1985).
3. С. Н. Молотков, В. В. Татарский, Поверхность. Физика, химия, механика **5**, 17 (1988).
4. С. Н. Молотков, М. И. Рыжкин, Письма в ЖЭТФ **102**, 216 (2015).
5. M. Franz and L. Molenkamp, *Topological Insulators*, in: *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science*, ed. by E. Burstein, A. H. MacDonald, and P. J. Stiles, Elsevier, Department in Oxford, Oxford, UK (2013), v. 6, p. 11, 35, 143.
6. J. K. Asbóth, L. Oroszlány, and A. Pályi, *A Short Course on Topological Insulators. Band Structure and Edge States in One and Two Dimensions*, in: *Lecture Notes in Physics*, ed. by W. Beiglböck, J. Ehlers, K. Hepp, H. Weidenmüller, Springer International Publishing AG, Cham, Switzerland (2016), v. 919, p. 1, 104, 119.
7. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).
8. F. Jona, Surf. Sci. **8**, 57 (1967).
9. А. А. Москалев, В. С. Цой, Поверхность. Физика, химия, механика **5**, 52 (1985).
10. S. I. Bozhko, A. M. Ionov, S. V. Chekmazov, A. S. Ksenz, A. A. Kapustin, S. G. Protasova, and O. Yu. Vilkov, Phys. Rev. B to be published; S. V. Chekmazov, S. I. Bozhko, A. A. Smirnov, A. M. Ionov, and A. A. Kapustin, Phys. Proc. **71**, 323 (2015); A. A. Smirnov, S. I. Bozhko, A. M. Ionov, S. G. Protasova, S. V. Chekmazov, and A. A. Kapustin, Phys. Proc. **71**, 327 (2015).
11. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993).
12. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
13. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
14. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
15. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3856 (1996).
16. F. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*, Springer-Verlag, Heidelberg, Berlin, Germany (2003), p. 114.
17. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
18. C. S. Barrett, P. Cucka, and K. Haefner, Acta Cryst. **16**, 451 (1963).
19. D. Campi, M. Bernasconi, and G. Benedek, Phys. Rev. B **86**, 075446 (2012).
20. X. Wang, K. Kunc, I. Loa, U. Schwarz, and K. Syassen, Phys. Rev. B **74**, 134305 (2006).
21. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
22. A. J. Heeger, Rev. Mod. Phys. **73**, 681 (2001).
23. E. J. Meier, F. A. An, and B. Gadway, Nat. Commun. **7**, 13986 (2016).
24. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, and M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Germany (2003), p. 171.