08,10

Генезис электронных состояний поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальной поверхности Ag (4 2 3)

© Ю.М. Коротеев[1,2], Д.В. Терентьева[3], Л.А. Святкин[3], Е.В. Чулков[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
„Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук“,
Томск, Россия
[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
„Санкт-Петербургский государственный университет“,
Санкт-Петербург, Россия
[3] Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
„Национальный исследовательский Томский политехнический университет“,
Томск, Россия

E-mail: koroteev@ispms.tsc.ru

Поступила в Редакцию 18 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 1 декабря 2025 г.
Принята к публикации 8 декабря 2025 г.

Чтобы получить более глубокое понимание механизма формирования зон поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальной поверхности Ag(4 2 3), в работе представлено первопринципное исследование его электронной структуры. Происхождение поверхностных электронных состояний исследуется путем прослеживания эволюции зонной структуры при переходе от гладкой поверхности системы $Ag_2Bi/Ag(1\,1\,1)$-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ к вицинальной поверхности $Ag_2Bi/Ag(4\,2\,3)$, а также при переходе от плоской конфигурациии $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ свободностоящего монослоя поверхностного сплава Ag_2Bi к вицинальной конфигурации (4 2 3), и далее к ультратонким пленкам Ag толщиной в 1 и 3 монослоя, на одной из сторон которых находится поверхностный сплав Ag_2Bi. Обсуждается роль ступенчатого характера поверхности, атомов подложки серебра и релаксации атомов Bi в формировании электронного спектра поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальной поверхности Ag(4 2 3).

Ключевые слова: спин-орбитальное взаимодействие, электронная структура, поверхностные состояния, эффект Бычкова–Рашбы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62591.8793-25

1. Введение

Обнаруженное в 2007 г. гигантское спин-орбитальное расщепление электронных состояний поверхностного сплава $Ag_2Bi/Ag(1\,1\,1)$ [1,2] вызвало огромный интерес к системам такого типа, а сам поверхностный сплав Ag_2Bi стал объектом многочисленных экспериментальных и теоретических исследований, а также обзорных работ [3–11], посвященных изучению особенностей его атомной структуры, электронного строения, спиновой и орбитальной текстуры. В работах [1,2] было сделано заключение, что гигантское спиновое расщепление в поверхностном сплаве $Ag_2Bi/Ag(1\,1\,1)$ является результатом большого градиента потенциала в плоскости поверхности, возникающего в результате нарушения инверсионной симметрии поверхностного слоя и значительной релаксации атомов Bi в область вакуума. В системе покоя электрона этот градиент проявляется как эффективное магнитное поле вдоль нормали к поверхности, что приводит к усилению спинового расщепления и появлению ненулевой z-компоненты спиновой поляризации. Расчеты для модели двумерного электронного газа, выходящей за рамки стандартной схемы Бычкова–Рашбы, проведенные в работе [3], полностью подтвердили эти выводы.

Для изучения механизма гигантского спинового расщепления типа Бычкова–Рашбы в работе [5] методом дифракции медленных электронов определили внешнюю релаксацию атомов поверхностного сплава. Авторы пришли к выводу, что атомная структура поверхностного сплава играет важную роль в спиновом расщеплении, поскольку определяет потенциальный рельеф и существенно влияет на перекрытие атомных орбиталей и, как следствие, на дисперсию электронных энергетических зон. В работе [6] были исследованы атомные структуры, возникающие во время осаждения Bi на поверхность Ag (1 1 1), в зависимости от степени покрытия. Обнаружено, что при малой степени покрытия атомы Bi образуют поверхностный сплав Ag_2Bi в структуре $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$, который при покрытии выше 0.55 монослоя преобразуется в упорядоченную прямоугольную структуру $(p\times\sqrt{3})$ слоя атомов Bi на поверхности Ag (1 1 1).

Для объяснения анизотропии эффекта Бычкова–Рашбы, наблюдаемой в электронном спектре поверхностного сплава $Ag_2Bi/Ag(1\,1\,1)$-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$, авто-

рами работы [7] на основе $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$-метода теории возмущений, включающего спин-орбитальное взаимодействие, были построены эффективные гамильтонианы Бычкова–Рашбы для различных точечных групп, вплоть до третьего порядка по волновому вектору. Сравнение полученных результатов с данными релятивистских расчетов *ab initio* позволило авторам четко выявить вклады и влияние соответствующих параметров Рашбы 3-го порядка и установить, что изотропный и анизотропный вклады связаны с градиентами кристаллического потенциала по нормали к поверхности и в плоскости поверхности соответственно.

Исследование рассеяния электронов атомными ступенями монослоя Ag_2Bi на поверхности Ag (1 1 1) с помощью измерений интерференции квазичастиц и расчетов спиновой и орбитальной текстур электронных состояний этого монослоя в рамках теории функционала плотности (DFT) [8] выявило спин-флип механизм обратного рассеяния, который не предсказывается теорией поверхностных состояний Бычкова–Рашбы. Благодаря различной степени локализации занятых и незанятых электронных состояний Ag и Bi этот механизм весьма чувствителен к химическому составу краев ступеней.

Совместное влияние обменного и спин-орбитального взаимодействий на поверхностные состояния и состояния квантовых ям пленок Ag_2Bi/Ag, выращенных на ферромагнитном Fe (1 1 0) было исследовано работе [9]. Как показали фотоэмиссионные исследования и расчеты *ab initio*, одновременное нарушение симметрии обращения времени и трансляционной симметрии привело к спин-селективной гибридизации поверхностных состояний Бычкова–Рашбы с состояниями квантовых ям, расщепленных обменным взаимодействием. В результате этого обнаружились асимметричные и зависящие от спина запрещенные щели, возникло неравенство числа состояний вдоль противоположных направлений зоны Бриллюэна ($\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$) и появились дугообразные контуры постоянной энергии. Было высказано предположение, что полученная асимметрия электронной структуры может существенно влиять на свойства спин-поляризованного транспорта.

Значительная перестройка электронного спектра поверхностного сплава Ag_2Bi отмечена также в нашей недавней работе [12] на вицинальных поверхностях Ag (4 2 3) и Ag (11 7 9), где трансляционная симметрия кристалла нарушается не только поверхностью, но и массивами ступеней на ней. Используя изогнутые кристаллы Ag для выбора локальных вицинальных плоскостей, мы обнаружили две „магические“ (особенно стабильные) вицинальные поверхности с решетками атомарно-острых прямых (без изломов) ступеней, стабилизированные поверхностным сплавом Ag_2Bi. Фотоэмиссионные эксперименты с угловым разрешением, а также расчеты электронных состояний в рамках DFT-подхода показали, что рассеяние поверхностных состояний Бычкова–Рашбы (т. е. расщепленных спин-орбитальным взаимодействием) на ступенях вицинальных поверхностей (4 2 3) и (11 7 9) приводит к орбитально-селективной перенормировке зон в направлении, перпендикулярном ступеням, и глубокой модуляции плоскостного орбитального дихроизма. Эффект сильного отталкивательного рассеяния на ступенях наблюдался в основном для зон p_y-типа. Показано, что взаимодействие электронов Бычкова–Рашбы со сверхрешеткой ступеней вицинальной поверхности приводит к сильному изменению спиновой текстуры, выводя спин из исходной спиральной конфигурации в плоскости.

Несмотря на довольно детальное обсуждение в работе [12] электронного строения и спиновой текстуры поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальных поверхностях Ag (4 2 3) и Ag (11 7 9), все же остался ряд нерешенных вопросов. В частности, было отмечено, что обнаруженная в работе сложная орбитально-селективная перенормировка зон поверхностного сплава Ag_2Bi далека от картины обратного складывания жестких зон. Кроме того, остался без ответа и вопрос о происхождении некопланарных спиновых текстур поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальных поверхностях (4 2 3) и (11 7 9).

Поэтому целью настоящей работы является *ab initio* изучение электронной структуры поверхностного сплава Ag_2B на вицинальной поверхности Ag (4 2 3), для установления роли ее ступенчатого (вицинального) характера, атомов подложки Ag и релаксации атомов Bi поверхностного сплава в формировании его электронного спектра.

2. Метод и детали расчета

Была рассчитана электронная структура поверхностного сплава Ag_2Bi на гладкой $Ag(1\,1\,1)$-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ и вицинальной Ag (4 2 3) поверхностях. Для исследования генезиса поверхностных состояний, наблюдавшихся в эксперименте и DFT-расчетах работы [12] на вицинальной поверхности (4 2 3), был также рассчитан электронный спектр поверхности (1 1 1) с расчетной ячейкой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$, поверхностный слой которой имел почти такую же атомную структуру и содержал ровно такое же количество атомов Bi и Ag, как терраса вицинальной поверхности (4 2 3). Атомные структуры упомянутых выше поверхностей представлены на рис. 1, из которого видно, что в верхнем слое элементарной ячейки пленки (4 2 3) находятся 4 атома Ag и 2 атома Bi. Атомы Bi располагаются таким образом, что один из них лежит на террасе, а другой формирует край ступени.

Гладкая (1 1 1) и вицинальная (4 2 3) поверхности серебра, на которых находился поверхностный сплав Ag_2Bi, моделировались асимметричными пленками из 21 (толщина ~ 65 Å) и 28 (толщина ~ 70 Å) атомных слоев соответственно. Кроме этого, для исследования генезиса поверхностных состояний, наблюдавшихся в работе [12], были выполнены расчеты электронной структуры гипотетических свободно стоящих монослоев поверхностно-

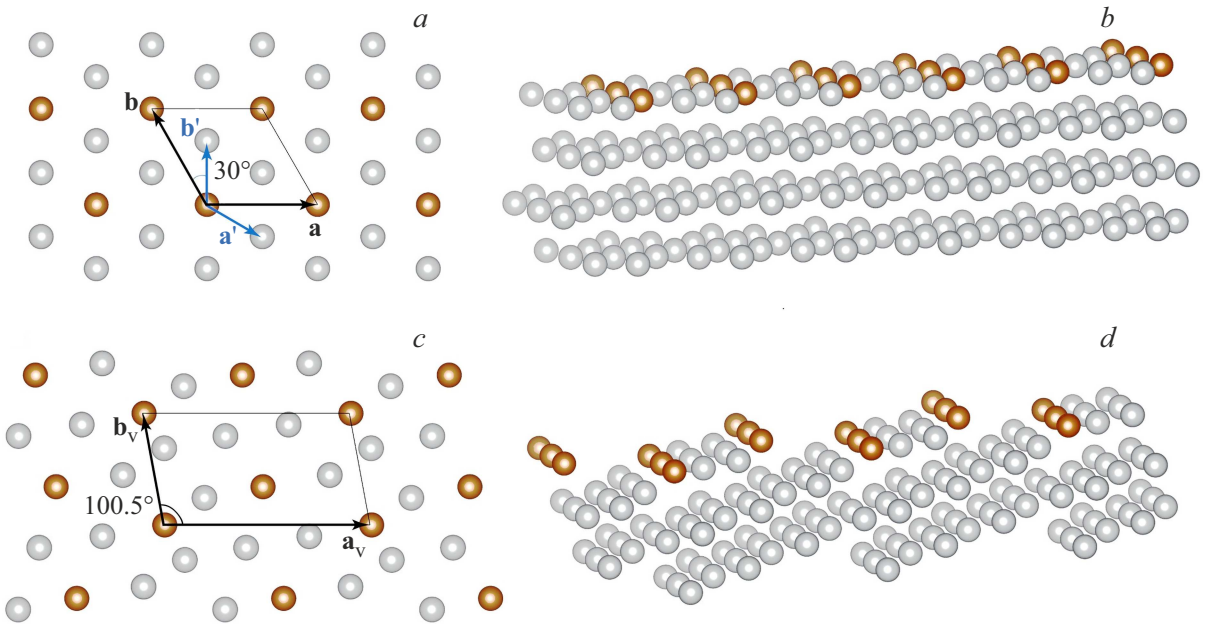

Рис. 1. Атомная структура поверхностного сплава Ag_2Bi на гладкой Ag(1 1 1)-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ (*a, b*) и вицинальной Ag (4 2 3) (*c, d*) поверхностях. Вид сверху (*a, c*) и вид сбоку (*b, d*) (показан верхний и несколько подповерхностных слоев). $\mathbf{a}'$ и $\mathbf{b}'$ — вектора решетки поверхности Ag (1 1 1). $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ — вектора решетки структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$. Модули этих векторов связаны соотношениями $|\mathbf{a}| = |\sqrt{3}\mathbf{a}'|$, $|\mathbf{b}| = |\sqrt{3}\mathbf{b}'|$. $\mathbf{a}_v, \mathbf{b}_v$ — вектора решетки вицинальной поверхности Ag (4 2 3). Серые шарики представляют атомы Ag, оранжевые — атомы Bi.

го сплава Ag_2Bi в структуре $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ гладкой поверхности (1 1 1) и в структуре вицинальной поверхности (4 2 3), а также поверхностного сплава Ag_2Bi на ультратонких пленках Ag толщиной в 1 и 3 монослоя. Для выявления роли релаксации атомной структуры (положений атомов Bi) монослоев поверхностного сплава Ag_2Bi в плоской $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ и вицинальной конфигурациях была рассчитана их электронная структура для трех положений атомов Bi: (i) атомы Bi находятся в слое атомов Ag (нерелаксированный монослой); (ii) атомы Bi смещены вдоль оси Z (в направлении вакуума) на 1/2 релаксированного положения, и (iii) атомы Bi находятся в полностью релаксированном положении. Под полностью релаксированным положением понимается положение атомов Bi на поверхностях толстых релаксированных пленок — гладкой и вицинальной.

Мы оптимизировали положения атомов в четырех поверхностных слоях пленок и наблюдали значительную внешнюю релаксацию атомов Bi. На гладкой поверхности (1 1 1) она составила 0.75 Å, а на вицинальной поверхности (4 2 3) — 0.67 Å для атомов Bi на террасе и 0.13 Å для атомов Bi, образующих край ступени. В обоих случаях атомы Bi смещаются почти перпендикулярно плоскости террасы. Экспериментальные измерения дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) [5] на гладкой поверхности (1 1 1) дали значение внешней релаксации 0.65 ± 0.10 Å, а расчеты *ab initio* — 0.35 Å [1] и 0.85 Å [2], что хорошо согласуется с нашими результатами.

Все расчеты проводились в рамках DFT-подхода с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) [13], реализованного в коде VASP [14,15]. Обменно-корреляционный потенциал учитывался в приближении обобщенного градиента в форме Пердью–Бурке–Эрнцерхофа [16]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, а спин-орбитальное взаимодействие учитывалось методом второй вариации [17]. В расчетах использовался базисный набор плоских волн с энергией до 250 eV. Электронная структура поверхности была рассчитана с использованием модели повторяющихся пленок. Интегрирование по зоне Бриллюэна производилось с использованием гауссианов с параметром „размытия“ 0.01 eV. Самосогласование электронной плотности проводилась с точностью до 10^{-5} eV/atom. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались на сетках k-точек $(5\times5\times1)$ и $(3\times5\times1)$ во всей зоне Бриллюэна для гладкой $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$, а также гладкой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ и вицинальной Ag (4 2 3) поверхностей соответственно. Релаксация атомной структуры поверхностей рассматриваемых пленок осуществлялась вплоть до 8-го слоя и выполнялась до тех пор, пока силы, действующие на атомы, не становились меньше 10 meV/Å. Положения атомов в оставшейся части пленок фиксировались в узлах идеальной гранецентрической кубической решетки. Толщина вакуумного слоя для всех расчетов была выбрана ~ 12 Å.

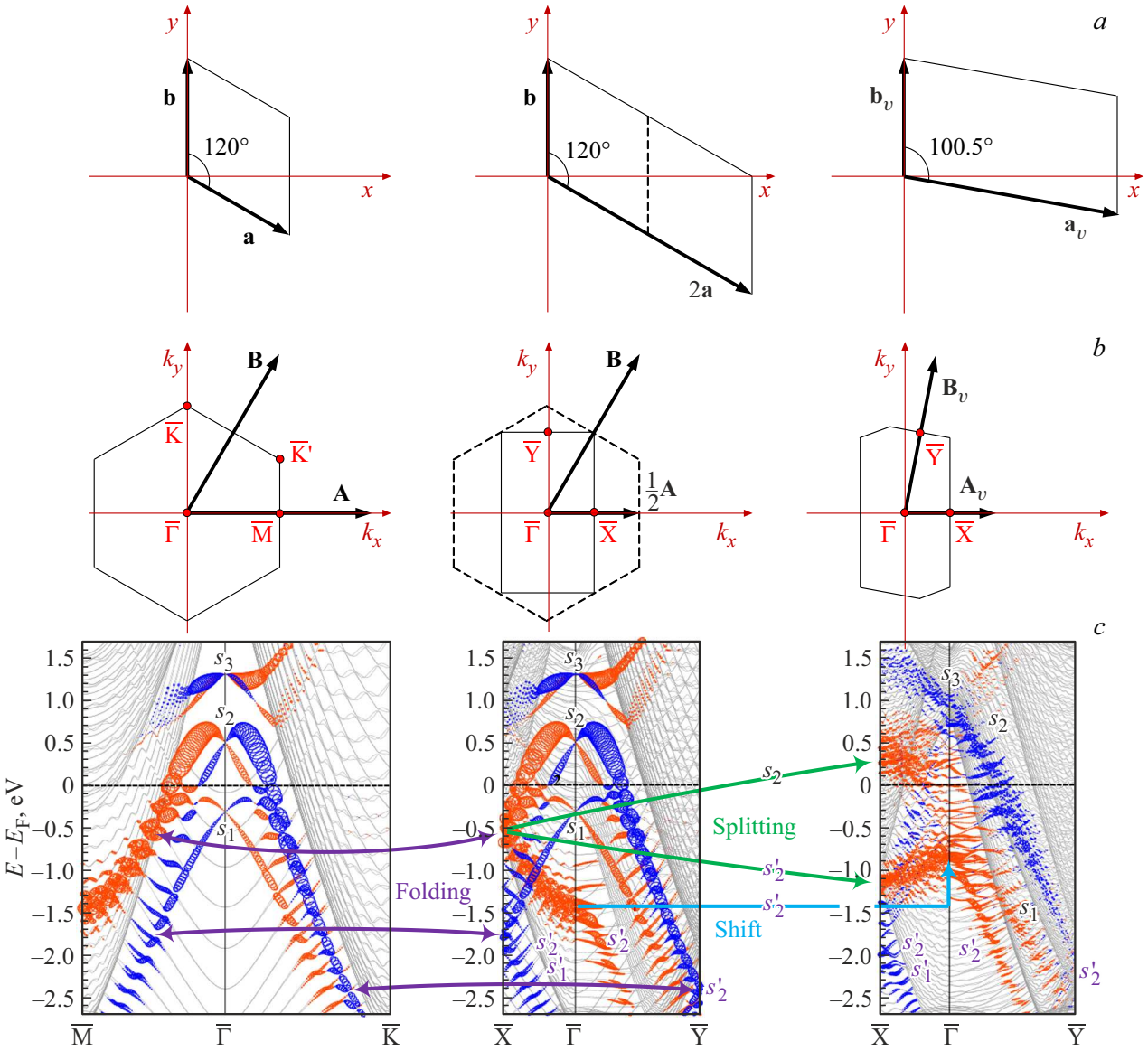

Рис. 2. *a*) Элементарные ячейки и вектора решетки, *b*) зоны Бриллюэна, вектора обратной решетки и точки высокой симметрии, *c*) электронный зонный спектр поверхностного сплава Ag_2Bi на гладкой поверхности Ag (1 1 1) в структурах $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ (слева), $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ (в центре) и на вицинальной поверхности Ag (4 2 3) (справа). Зоны с большим вкладом p_{xy}-состояний Bi показаны с их орбитальным дихроизмом D_{xy} синими ($D_{xy} < 0$) и красными ($D_{xy} > 0$) кружками. Радиусы кружков пропорциональны величине орбитального дихроизма D_{xy}. Линиями светло-серого цвета показаны зоны атомов подложки серебра.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Электронная структура толстых пленок

На рис. 2 представлены расчетные ячейки и соответствующие им зоны Бриллюэна с указанием k-точек высокой симметрии, а также электронно-энергетические зонные структуры поверхностного сплава Ag_2Bi на гладкой (1 1 1) и вицинальной (4 2 3) поверхностях серебра. В выбранной нами системе координат ступени вицинальной поверхности (4 2 3) расположены перпендикулярно оси x, т.е. двумерный вектор решетки av направлен под небольшим углом ($\sim 10.5°$) к ступени. Для анализа орбитального состава поверхностных состояний был рассчитан орбитальный дихроизм D_{xy} по формуле $D_{xy} = (p_x - p_y)/(p_x + p_y)$, где p_x и p_y — вклады соответствующих p-орбиталей Bi. На рис. 2, *c* синие кружки отвечают условию $D_{xy} > 0$, что означает преобладание вклада p_x-орбитали, а красные кружки — условию $D_{xy} < 0$, что соответствует преобладанию вклада p_y-орбитали. Так как вклад p_z-орбиталей Bi, гибридизованных с s-орбиталями Ag, превалирует только в верхней части парабол Бычкова–Рашбы s_1 (выше точки крамерсовского вырождения), то есть в очень небольшой части зоны Бриллюэна (см. рис. S5 и S6 в [18]), здесь мы его не показываем.

Рассмотрим эволюцию электронной структуры поверхностного сплава Ag_2Bi при переходе от гладкой поверхности Ag (1 1 1) к вицинальной (4 2 3). Электронные спектры, представленные на рис. 2, *c*, демонстрируют сильное и сложное влияние вицинальности поверхности на дисперсионную зависимость $E(\mathbf{k})$ спиральных состояний Бычкова–Рашбы гладкой поверхности $Ag_2B/Ag(1\,1\,1)$-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$, отмеченных буквами s_1, s_2 и s_3. Влияние вицинальности обусловлено двумя факторами: размерным эффектом (элементарная ячейка вицинальной поверхности (4 2 3) содержит вдвое больше атомов, чем элементарная ячейка гладкой поверхности $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$) и влиянием ступенчатого потенциала на поверхности. Для анализа размерного эффекта мы рассчитали электронную структуру гладкой поверхности $Ag_2Bi/Ag(1\,1\,1)$ в структуре $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$, то есть с удвоенной вдоль одного из векторов решетки поверхностной элементарной ячейкой. Поскольку положение атомов в элементарной ячейке $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ почти совпадает с положением атомов на террасе вицинальной поверхности, сравнение электронных спектров этой гладкой поверхности и вицинальной поверхности (4 2 3) позволило выявить влияние ступенчатого потенциала на электронный спектр поверхностного сплава Ag_2Bi.

Рассчитанный нами спектр гладкой поверхности $Ag_2B/Ag(1\,1\,1)$-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$, представленный в левой панели рис. 2, *c*, очень хорошо согласуется с результатами расчетов других авторов [2]. Электронный спектр гладкой поверхности $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ приведен в центральной панели рис. 2, *c*. Зелеными стрелками показан результат сворачивания (folding) направлений $\overline{\text{M}\Gamma}$ и $\overline{\Gamma\text{K}}$ гексагональной зоны Бриллюэна структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ в направления $\overline{\text{X}\Gamma}$ и $\overline{\Gamma\text{Y}}$ соответственно, прямоугольной зоны Бриллюэна структуры $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$. Хорошо видно, что левые ветви состояний Бычкова–Рашбы, распространяющиеся от точки $\overline{\Gamma}$ к точке $\overline{\text{M}}$ вниз по энергии, в середине направления $\overline{\text{M}\Gamma}$, соответствующего точке $\overline{\text{X}}$ прямоугольной зоны Бриллюэна структуры $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$, отражаются от границы прямоугольной зоны Бриллюэна и распространяются обратно к точке $\overline{\Gamma}$. Сворачивание гексагональной зоны Бриллюэна в прямоугольную зону Бриллюэна сокращает направление $\overline{\Gamma\text{K}}$ до направления $\overline{\Gamma\text{Y}}$ (см. центральную панель рис. 2, *b*). Это приводит к отражению от границы новой зоны Бриллюэна четырех состояний Бычкова–Рашбы, распространяющихся вниз по энергии из точки $\overline{\Gamma}$ к точке $\overline{\text{K}}$. Кроме того, в спектре поверхности $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ в направлении $\overline{\Gamma\text{Y}}$ наблюдается зона при энергиях ниже -1.4 eV, являющаяся результатом сворачивания направления $\overline{\text{MK}}'$ и $\overline{\Gamma\text{K}}$ гексагональной зоны Бриллюэна поверхности $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$. Таким образом, мы описали модификацию спектра гладкой поверхности $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ при удвоении ее элементарной ячейки вдоль одного из векторов решетки.

Рассмотрим модификацию спектра состояний Бычкова–Рашбы гладкой поверхности $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ при переходе к вицинальной поверхности (4 2 3), т.е. при появлении решетки моноатомных ступеней. Как видно из рис. 2, *a* и *b*, элементарные ячейки и зоны Бриллюэна гладкой $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ и вицинальной (4 2 3) поверхностей имеют примерно одинаковый размер и несколько различаются по форме. Ступени вицинальной поверхности (4 2 3) ориентированы перпендикулярно оси X, поэтому, как видно из левой панели рис. 2, *b*, симметричное направление $\overline{\text{X}\Gamma}$ перпендикулярно ступени. Вектор $\mathbf{k}_y$ в этом случае не параллелен ступени, поэтому симметричное направление $\overline{\Gamma\text{Y}}$ зоны Бриллюэна вицинальной поверхности лежит к ней под небольшим углом ($\sim 10.5°$). Отметим, что в случае гладкой поверхности (средняя панель рис. 2, *b*) симметричное направление $\overline{\Gamma\text{Y}}$ перпендикулярно оси X, то есть на гладкой и вицинальной поверхностях направления $\overline{\Gamma\text{Y}}$ не совпадают, а лежат под небольшим углом друг к другу.

Оранжевыми стрелками на рис. 2, *c* показан результат действия потенциала ступеней на вицинальной поверхности (4 2 3). Видно, что рассеяние состояний Бычкова–Рашбы гладкой поверхности на ступенях вицинальной приводит к кардинальному изменению дисперсии зон, образованных преимущественно p_y-орбиталями, тогда как зоны p_x-состояний модифицируются не так сильно. При этом наибольшие изменения дисперсии зон наблюдается вдоль направления $\overline{\text{X}\Gamma}$, перпендикулярного ступеням. Так, зона p_y-состояний s_2 гладкой поверхности (1 1 1), претерпевшая сворачивание в точке $\overline{\text{X}}$ (s_2 и s_2'), на вицинальной поверхности (4 2 3) в результате рассеяния на ступенях расщепляется в точке $\overline{\text{X}}$ примерно на 1.5 eV, и изменяет свою дисперсию вдоль направления $\overline{\text{X}\Gamma}$. Напротив, зоны p_x-состояний s_1 и s_2 гладкой поверхности (1 1 1), также испытавшие сворачивание в точке $\overline{\text{X}}$, практически не изменяют свою дисперсию на вицинальной поверхности, лишь становясь более диффузными (размытыми) за счет рассеяния на ступенях вицинальной поверхности, и поэтому слабее проявляющимися на рисунке.

Мы не обсуждаем здесь вклад p_z-орбитали Bi, потому что ступенчатый потенциал вицинальной поверхности размывает ее вклады по большому количеству зон. В результате на вицинальной поверхности (4 2 3) отсутствуют зоны с преобладающим вкладом p_z-орбитали Bi. Соответствующую иллюстрацию можно видеть на рис. S6 в [18].

На рис. 3 показаны распределения электронной плотности поверхностного сплава Ag_2Bi на гладкой (1 1 1) и вицинальной (4 2 3) поверхностях серебра. Отчетливо видна большая анизотропия распределения валентного заряда на атомах Bi поверхностного сплава. Дипольный момент атомов Bi на террасе вицинальной поверхности (4 2 3) направлен почти ортогонально террасе, т.е. как на гладкой поверхности (1 1 1). Из рис. 3, *b*

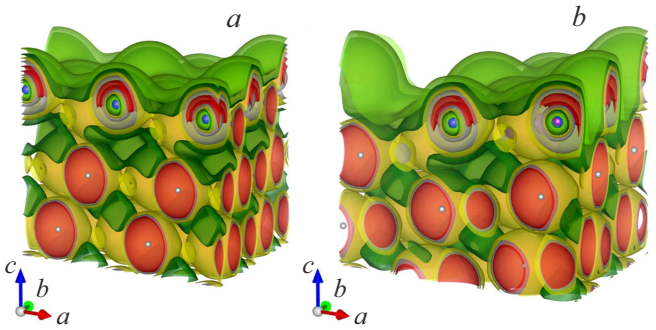

Рис. 3. Распределение электронной плотности поверхностного сплава Ag_2Bi *a*) на гладкой поверхности Ag (1 1 1) и *b*) на вицинальной поверхности Ag (4 2 3). Положение атомов Ag(Bi) показано маленькими светло-серыми (фиолетовыми) шариками. Светло-зеленые изоповерхности соответствуют электронной плотности $0.01\,e/\text{Å}^3$, темно-зеленые — $0.02\,e/\text{Å}^3$, желтые — $0.03\,e/\text{Å}^3$, серые — $0.04\,e/\text{Å}^3$, красные — $0.05\,e/\text{Å}^3$.

видно, что дипольный момент атомов Bi, образующих край ступени, ориентирован примерно под углом в 45° к плоскости террасы.

Разница в связывании атомов Bi, расположенных на краю ступени и на террасе, со своими ближайшими соседями приводит к разным направлениям поляризации этих атомов из-за анизотропного распределения валентного заряда, что отчетливо видно на рис. 3. В результате на вицинальной поверхности возникает градиент потенциала, а значит, и электрическое поле с внутриплоскостной и внеплоскостной компонентами, которые, воздействуя на электроны в поверхностных связях, приводят к различным ориентациям спиновой поляризации.

3.2. Электронная структура монослоев и ультратонких пленок

На рис. 4 представлены электронные зонные спектры свободно стоящих монослоев поверхностного сплава Ag_2Bi в структуре $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ гладкой (1 1 1) и в структуре (4 2 3) вицинальной поверхностей, рассчитанные для трех положений атомов Bi. Как видно на рис. 4, *a*–*c*, смещение атомов Bi из слоя атомов Ag приводит к значительной трансформации электронного спектра монослоя поверхностного сплава Ag_2Bi в плоской конфигурации. Это связано как с изменением (ослаблением) гибридизации электронных состояний атомов Ag и Bi, так и с проявлением спин-орбитального взаимодействия типа Бычкова–Рашбы, обусловленного возникновением градиента поверхностного потенциала вдоль нормали к поверхности $\partial V/\partial z$. Значительную трансформацию испытывают состояния p_z-типа, вклад которых уменьшается с увеличением смещения атомов Bi. Кроме того, это смещение приводит к увеличению абсолютного значения орбитального дихроизма $|D_{xy}|$ (т. е. к более четкому разделению вкладов состояний p_x- и p_y-типа) в результате формирования двух комплексов зон типа Бычкова–Рашбы в области энергий 0.1 и 1.1 eV на рис. 4, *c* (зоны, отмеченные синим и красным цветом). На рис. 4, *a*–*c* видно, что эти комплексы возникают в результате трансформации двух пар зон при энергиях −0.85 и 0.7 eV в точке $\overline{\Gamma}$ на рис. 4, *a*. С увеличением смещения атомов Bi, зоны, образованные его p_x- и p_y-состояниями, стремятся к меньшим энергиям связи (сдвигаются вверх по энергии), а зоны, образованные с участием его p_z-состояний, смещаются к бóльшим энергиям связи.

Прежде чем анализировать электронные спектры вицинальной конфигурации монослоя поверхностного сплава Ag_2Bi (рис. 4, *d*–*f*), сделаем следующее замечание. Как мы уже сообщили, на поверхности толстой пленки (4 2 3) атомы Bi, образующие край ступени, в результате релаксации из плоскости террасы смещаются много слабее (более чем в пять раз), чем атомы Bi на террасе, поэтому в расчетах монослоя мы эти атомы не смещали. Таким образом, переход от рис. 4, *d* к рис. 4, *f* показывает влияние релаксации только атомов террасы, а переход от рис. 4, *a*–*c* к рис. 4, *d*–*f* — влияние вицинальности на электронный спектр гипотетического монослоя. Поэтому зоны, испытывающие наибольшие изменения при переходе от рис. 4, *d* к рис. 4, *f*, следует ассоциировать с атомами Bi на террасе (т. к. они испытывают смещение), а зоны, почти не изменяющие своего положения и формы — с атомами Bi, образующими край ступени, т. к. они в данных расчетах не смещались.

Сравнивая между собой электронные спектры вицинальной конфигурации монослоя поверхностного сплава Ag_2Bi (рис. 4, *d*–*f*), можно видеть, что смещение атомов Bi из плоскости террасы приводит к их значительной трансформации. Однако при этом не происходит уменьшения вклада состояний Bi p_z-типа, как это было для гладкого монослоя, но наблюдается значительное снижение их вклада по сравнению с гладким монослоем (последнее представляет эффект вицинальности).

Рассматривая попарно спектры плоского монослоя $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30°$ (рис. 4, *a*–*c*) и вицинального (рис. 4, *d*–*f*) можно заключить, что потенциал ступеней вицинального монослоя оказывает очень сильное влияние на формирование его электронного спектра, особенно вдоль направления $\overline{\text{X}\Gamma}$, перпендикулярного ступени. Здесь электронные зоны кардинально изменяют свою дисперсию $E(\mathbf{k})$ (становятся более пологими) и сдвигаются по энергии. В направлении $\overline{\Gamma\text{Y}}$, почти параллельном ступени, тоже наблюдается значительная перестройка электронного спектра монослоя. Практически все зоны здесь испытывают расщепление, но в целом их дисперсия, особенно зон, отмеченных большим орбитальным дихроизмом D_{xy}, сохраняет свою тенденцию. Заметим также, что, как и в случае плоского монослоя, с увеличением смещения атомов Bi из террасы, зоны, образованные его p_x- и p_y-состояниями, стремятся к меньшим энергиям связи (сдвигаются вверх

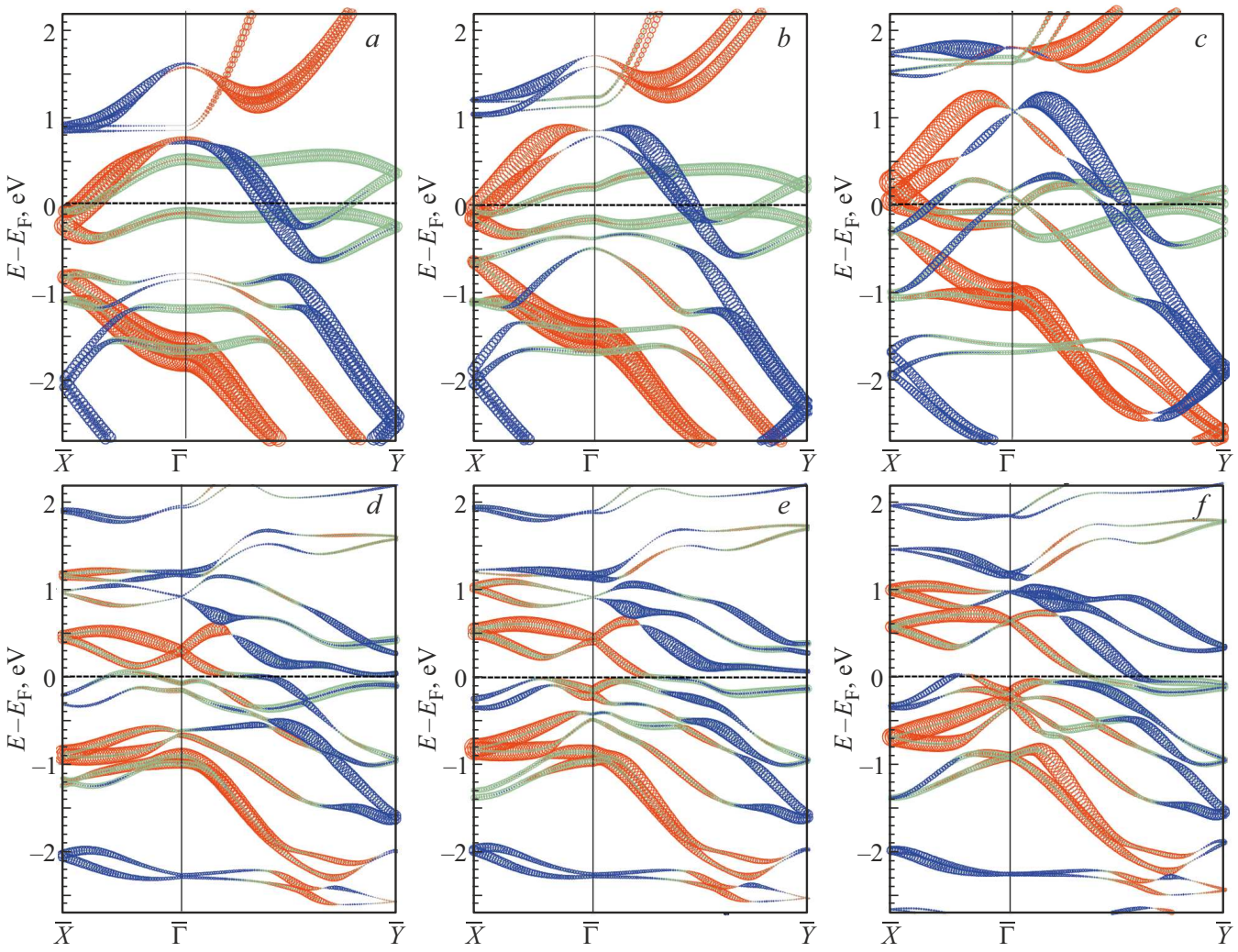

Рис. 4. Электронные зонные спектры свободно стоящих гипотетических монослоев поверхностного сплава Ag_2Bi в структуре $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ гладкой поверхности (1 1 1) (*a*–*c*) и в структуре вицинальной поверхности (4 2 3) (*d*–*f*), рассчитанные для трех положений атомов Bi: *a, d*) атомы Bi находятся в слое атомов Ag (нерелаксированный монослой); *b, e*) атомы Bi смещены вдоль оси *Z* (в направлении вакуума) на 1/2 релаксированного положения, и *c, f*) атомы Bi находятся в полностью релаксированном положении. Зоны с большим вкладом p_{xy}-состояний Bi показаны с их орбитальным дихроизмом D_{xy} синими ($D_{xy} < 0$) и красными ($D_{xy} > 0$) кружками. Вклад p_z-орбиталей показан зелеными кружками. Радиусы кружков пропорциональны величине орбитального дихроизма D_{xy} и вкладу p_z-орбиталей.

по энергии), а зоны, образованные с участием его p_z-состояний — к бóльшим энергиям связи.

Сравнивая электронные спектры поверхностного сплава Ag_2Bi на толстых пленках, моделирующих гладкую (1 1 1)-$(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ и вицинальную (4 2 3) поверхности (рис. 2, *c*), со спектрами гладкого (рис. 4, *e*) и вицинального (рис. 4, *f*) гипотетического монослоя Ag_2Bi, можно видеть, что основные спектральные особенности электронной структуры поверхностного сплава Ag_2Bi, отмеченные на рис. 2, *c* буквами s_1, s_2 и s_3, оказываются в целом сформированными уже на уровне монослоя. Однако в монослое их энергии заметно выше, чем на толстых пленках.

На рис. 5 показаны рассчитанные электронные зонные спектры монослоев Ag_2Bi в плоской (1 1 1)-$(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ (*a*) и вицинальной (4 2 3) (*b, c*) конфигурациях на подложках из одного (*a, b*) и трех (*c*) слоев серебра. Как следует из рисунков, добавление слоев подложки Ag приводит к уменьшению вклада pz-состояний Bi, вместо которого увеличивается вклад атомов Ag. Хотя вклад атомов Ag на рисунке не показан явно, о его наличии можно говорить для тех зон, у которых отсутствует какой-либо вклад состояний Bi. Другим основным эффектом добавления слоя серебра является смещение зон вниз по энергии. Так, добавление лишь одного слоя Ag (рис. 5, *a* и *b*) смещает состояния Bi монослоя Ag_2Bi таким образом, что они становятся очень похожими на основные спектральные особенности электронной структуры поверхностного сплава Ag_2Bi на толстых пленках. Добавление трех монослоев Ag

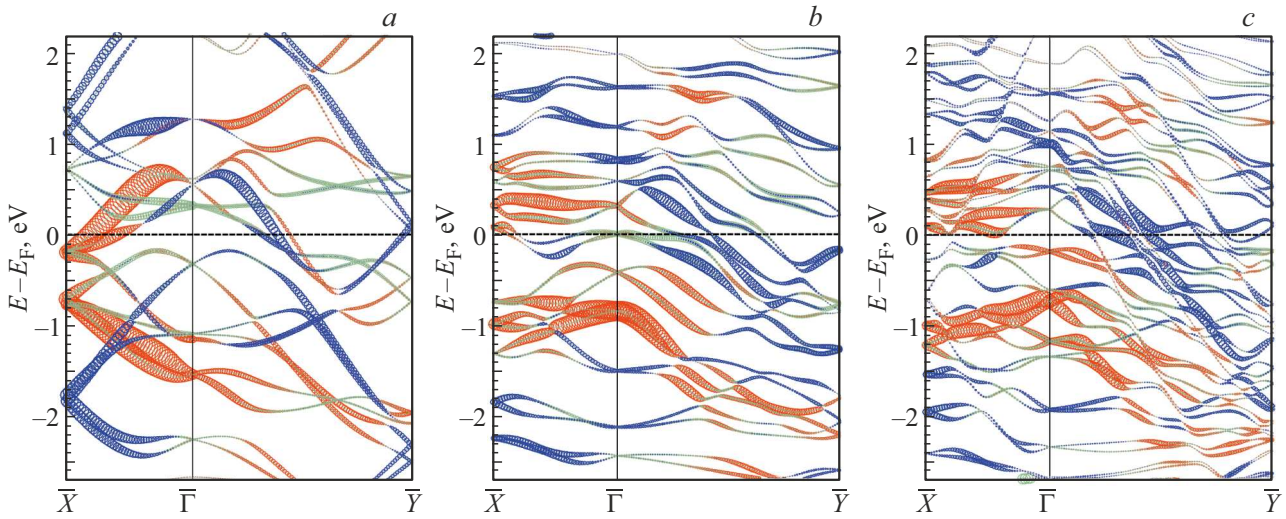

Рис. 5. Электронные зонные спектры монослоев Ag_2Bi в a) плоской $(1\,1\,1)$-$(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ и b,c) вицинальной $(4\,2\,3)$ конфигурациях на подложках из одного (a,b) и трех (c) слоев серебра. Красными и синими кружками показан орбитальный дихроизм D_{xy} зон, зелеными кружками — вклад p_z-состояний. Радиусы кружков пропорциональны величине представляемой характеристики.

(рис. 5, c) делает спектр состояний Bi более плавным и уже довольно хорошо воспроизводящим спектр поверхностного сплава Ag_2Bi на толстых пленках.

4. Заключение

В рамках теории функционала плотности исследован генезис электронных состояний поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальной поверхности Ag $(4\,2\,3)$. Для этого был проведен анализ изменения электронной структуры поверхностного сплава Ag_2Bi при переходе от гладкой поверхности Ag$(1\,1\,1)$-$(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\,30^\circ$ к вицинальной Ag $(4\,2\,3)$. Изучение роли вицинальности поверхности, роли атомов подложки серебра и релаксации атомов Bi в формировании электронного спектра поверхностного сплава Ag_2Bi на вицинальной поверхности Ag $(4\,2\,3)$ было проведено в рамках модельной задачи, рассматривающей гипотетический монослой Ag_2Bi в плоской $(1\,1\,1)$ и вицинальной (ступенчатой) $(4\,2\,3)$ конфигурациях. Выявлено, что закон дисперсии зон поверхностного сплава Ag_2Bi на массивной подложке Ag $(4\,2\,3)$ формируется, главным образом, за счет вицинального характера поверхности. Значительная релаксация атомов Bi поверхностного сплава в сторону вакуума вызывает расщепление энергетических зон по спину и их смещение к меньшим энергиям связи. Атомы подложки Ag слабо влияют на дисперсию поверхностных зон, но значительно увеличивают их энергию связи. Уже при толщине подложки Ag, равной 3 атомным слоям, энергетический спектр поверхностного сплава принципиально не отличается от спектра при толщине подложки, равной 27 слоям.

Таким образом, мы получили простую, интуитивно понятную модель, которая проливает свет на происхождение двумерных состояний и объясняет их дисперсию, наблюдаемую в экспериментах по фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2026-0008, и при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета, проект № 125022702939-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] C.R. Ast, J. Henk, A. Ernst, L. Moreschini, M.C. Falub, D. Pacilé, P. Bruno, K. Kern, M. Grioni. Phys. Rev. Lett. **98**, *18*, 186807 (2007).
[2] G. Bihlmayer, S. Blügel, E.V. Chulkov. Phys. Rev. B **75**, *19*, 195414 (2007).
[3] J. Premper, M. Trautmann, J. Henk, P. Bruno. Phys. Rev. B 76, 7, 073310 (2007).
[4] C.R. Ast, D. Pacilé, L. Moreschini, M.C. Falub, M. Papagno, K. Kern, M. Grioni, J. Henk, A. Ernst, S. Ostanin, P. Bruno. Phys. Rev. B **77**, *8*, 081407 (2008).
[5] I. Gierz, B. Stadtmüller, J. Vuorinen, M. Lindroos, F. Meier, J.H. Dil, K. Kern, C.R. Ast. Phys. Rev. B **81**, *24*, 245430 (2010).
[6] K.H.L. Zhang, I.M. McLeod, Y.H. Lu, V.R. Dhanak, A. Matilainen, M. Lahti, K. Pussi, R.G. Egdell, X.-S. Wang, A.T.S. Wee, W. Chen. Phys. Rev. B **83**, *23*, 235418 (2011).
[7] Sz. Vajna, E. Simon, A. Szilva, K. Palotas, B. Ujfalussy, L. Szunyogh. Phys. Rev. B **85**, *7*, 075404 (2012).

[8] S. Schirone, E.E. Krasovskii, G. Bihlmayer, R. Piquerel, P. Gambardella, A. Mugarza. Phys. Rev. Lett. **114**, *16*, 166801 (2015).
[9] C. Carbone, P. Moras, P.M. Sheverdyaeva, D. Pacilé, M. Papagno, L. Ferrari, D. Topwal, E. Vescovo, G. Bihlmayer, F. Freimuth, Y. Mokrousov, S. Blügel. Phys. Rev. B **93**, *12*, 125409 (2016).
[10] D. Go, J.-P. Hanke, P.M. Buhl, F. Freimuth, G. Bihlmayer, H.-W. Lee, Y. Mokrousov, S. Blügel. Sci. Rep. **7**, *1*, 46742 (2017).
[11] G. Bihlmayer, P. Noël, D.V. Vyalikh, E.V. Chulkov, A. Manchon. Nature Rev. Phys. **4**, *10*, 642 (2022).
[12] J.E. Ortega, G. Vasseur, F. Schiller, I. Piquero-Zulaica, A.P. Weber, J. Rault, M.A. Valbuena, S. Schirone, S. Matencio, L.A. Sviatkin, D.V. Terenteva, Y.M. Koroteev, E.V. Chulkov, A. Mugarza, J. Lobo-Checa. Phys. Rev. B **109**, *12*, 125427 (2024).
[13] P.E. Blöchl. Phys. Rev. B **50**, *24*, 17953 (1994).
[14] G. Kresse, J. Furthmüller. Phys. Rev. B **54**, *16*, 11169 (1996).
[15] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, *3*, 1758 (1999).
[16] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, *18*, 3865 (1996).
[17] D.D. Koelling, B.N. Harmon. J. Phys. C: Solid State Phys. **10**, *16*, 3107 (1977).
[18] Дополнительный материал к работе [12], по адресу http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.109.125427

Редактор Е.В. Толстякова