

08,10

## Генезис электронных состояний поверхностного сплава $\text{Ag}_2\text{Bi}$ на вицинальной поверхности $\text{Ag}$ (4 2 3)

© Ю.М. Коротеев<sup>1,2</sup>, Д.В. Терентьева<sup>3</sup>, Л.А. Святкин<sup>3</sup>, Е.В. Чулков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

„Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук“, Томск, Россия

<sup>2</sup> Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
„Санкт-Петербургский государственный университет“, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на вицинальной поверхности  $\text{Ag}$ (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  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}(1\bar{1}\bar{1})-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  к вицинальной поверхности  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}(4\ 2\ 3)$ , а также при переходе от плоской конфигурации  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  свободностоящего монослоя поверхности сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  к вицинальной конфигурации (4 2 3), и далее к ультратонким пленкам  $\text{Ag}$  толщиной в 1 и 3 монослоя, на одной из сторон которых находится поверхностный сплав  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ . Обсуждается роль ступенчатого характера поверхности, атомов подложки серебра и релаксации атомов  $\text{Bi}$  в формировании электронного спектра поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на вицинальной поверхности  $\text{Ag}$ (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  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}(1\bar{1}\bar{1})$  [1,2] вызвало огромный интерес к системам такого типа, а сам поверхностный сплав  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  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  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}(1\bar{1}\bar{1})$  является результатом большого градиента потенциала в плоскости поверхности, возникающего в результате нарушения инверсионной симметрии поверхностного слоя и значительной релаксации атомов  $\text{Bi}$  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  $\text{Bi}$  на поверхность  $\text{Ag}$  (1 1 1), в зависимости от степени покрытия. Обнаружено, что при малой степени покрытия атомы  $\text{Bi}$  образуют поверхностный сплав  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  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  $\text{Bi}$  на поверхности  $\text{Ag}$  (1 1 1).

Для объяснения анизотропии эффекта Бычкова–Рашбы, наблюдаемой в электронном спектре поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}(1\bar{1}\bar{1})-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ , 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на поверхности  $\text{Ag}$  (111) 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  $\text{Ag}$  и  $\text{Bi}$  этот механизм весьма чувствителен к химическому составу краев ступеней.

Совместное влияние обменного и спин-орбитального взаимодействий на поверхностные состояния и состояния квантовых ям пленок  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}$ , выращенных на ферромагнитном  $\text{Fe}$  (110) 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  отмечена также в нашей недавней работе [12] на вицинальных поверхностях  $\text{Ag}$  (4 2 3) и  $\text{Ag}$  (11 7 9), где трансляционная симметрия кристалла нарушается не только поверхностью, но и массивами ступеней на ней. Используя изогнутые кристаллы  $\text{Ag}$  для выбора локальных вицинальных плоскостей, мы обнаружили две „магические“ (особенно стабильные) вицинальные поверхности с решетками атомарно-острых прямых (без изломов) ступеней, стабилизованные поверхностным сплавом  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ . 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 отталкивателяного 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.

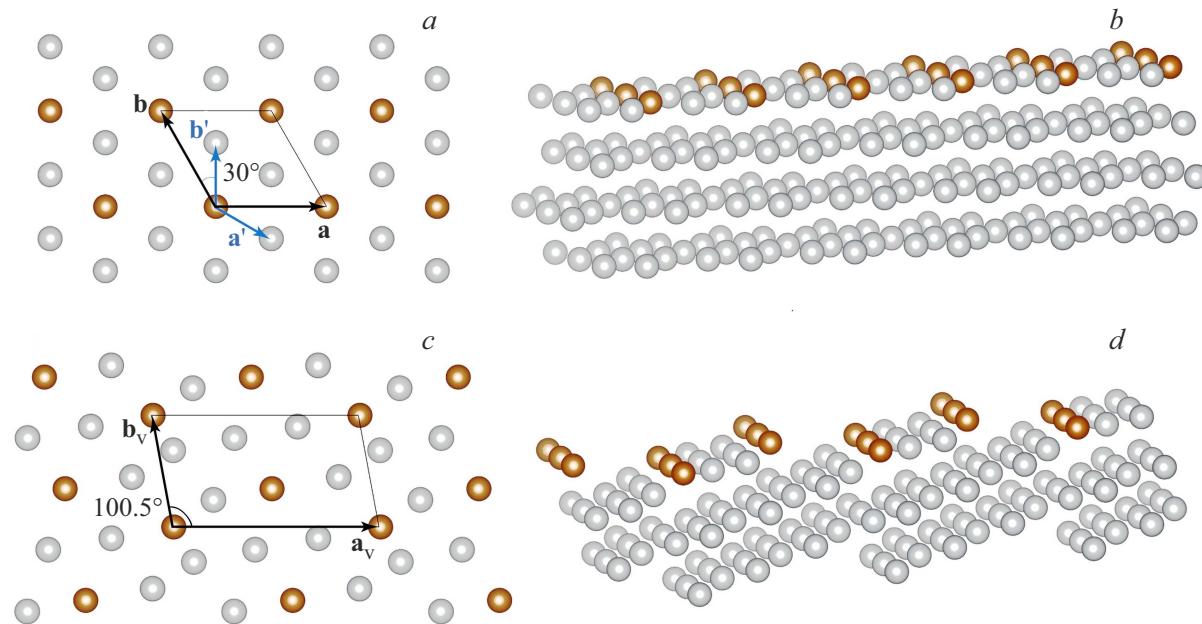
Несмотря на довольно детальное обсуждение в работе [12] электронного строения и спиновой текстуры поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на вицинальных поверхностях  $\text{Ag}$  (4 2 3) и  $\text{Ag}$  (11 7 9), все же остался ряд нерешенных вопросов. В частности, было отмечено, что обнаруженная в работе сложная орбитально-селективная перенормировка зон поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  далека от картины обратного складывания жестких зон. Кроме того, остался без ответа и вопрос о происхождении некопланарных спиновых текстур поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на вицинальных поверхностях (4 2 3) и (11 7 9).

Поэтому целью настоящей работы является *ab initio* изучение электронной структуры поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{B}$  на вицинальной поверхности  $\text{Ag}$  (4 2 3), для установления роли ее ступенчатого (вицинального) характера, атомов подложки  $\text{Ag}$  и релаксации атомов  $\text{Bi}$  поверхностного сплава в формировании его электронного спектра.

## 2. Метод и детали расчета

Была рассчитана электронная структура поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на гладкой  $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  и вицинальной  $\text{Ag}$  (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 (111) с расчетной ячейкой  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ , поверхностный слой которой имел почти такую же атомную структуру и содержал ровно такое же количество атомов  $\text{Bi}$  и  $\text{Ag}$ , 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  $\text{Ag}$  и 2 атома  $\text{Bi}$ . Атомы  $\text{Bi}$  располагаются таким образом, что один из них лежит на террасе, а другой формирует край ступени.

Гладкая (111) и вицинальная (4 2 3) поверхности серебра, на которых находился поверхностный сплав  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ , моделировались асимметричными пленками из 21 (толщина  $\sim 65 \text{ \AA}$ ) и 28 (толщина  $\sim 70 \text{ \AA}$ ) атомных слоев соответственно. Кроме этого, для исследования генезиса поверхностных состояний, наблюдавшихся в работе [12], были выполнены расчеты электронной структуры гипотетических свободно стоящих монослоев поверхностно-

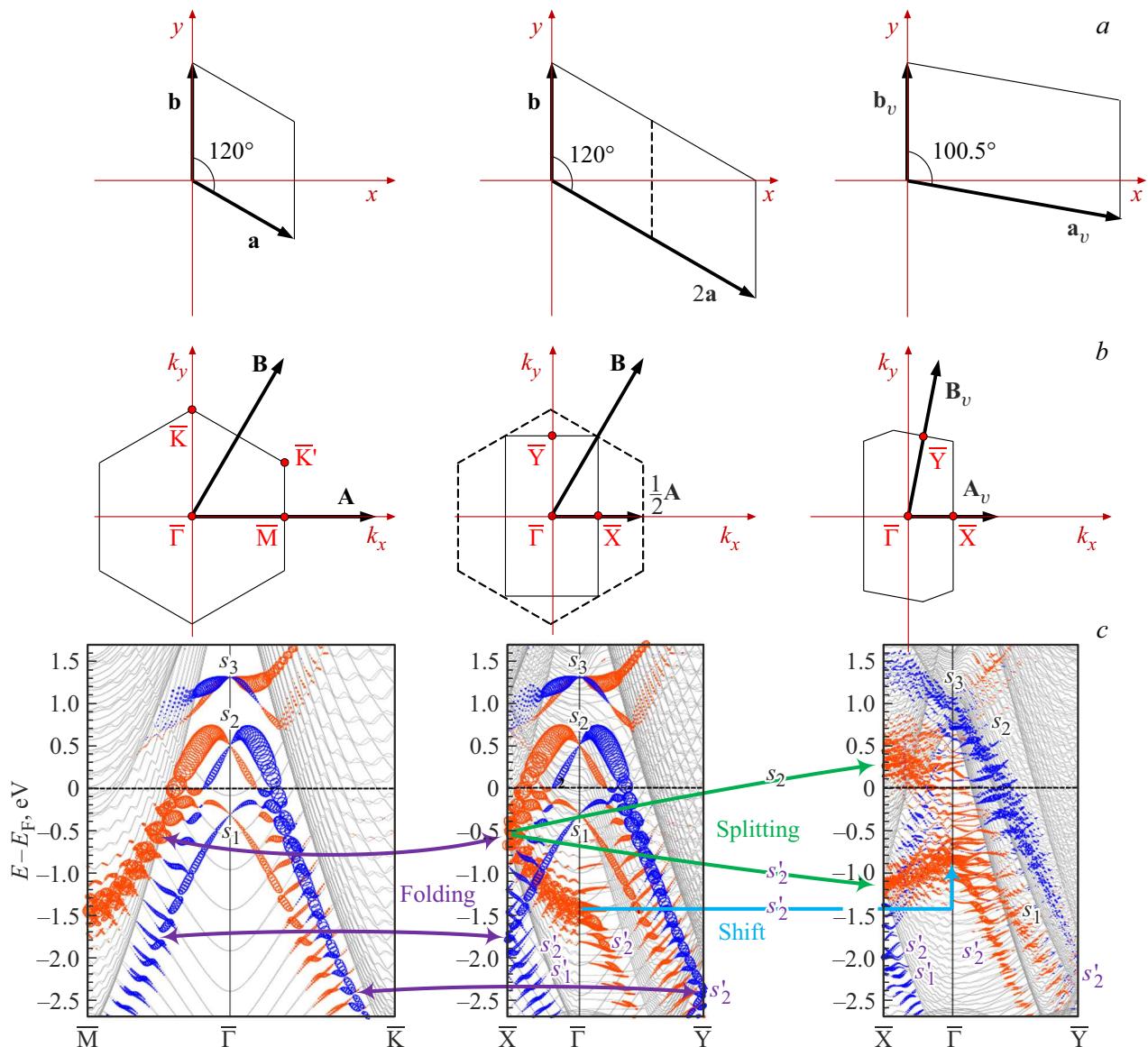


**Рис. 1.** Атомная структура поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на гладкой  $\text{Ag}(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  (a, b) и вицинальной  $\text{Ag}$  (4 2 3) (c, d) поверхностях. Вид сверху (a, c) и вид сбоку (b, d) (показан верхний и несколько подповерхностных слоев).  $\mathbf{a}'$  и  $\mathbf{b}'$  — вектора решетки поверхности  $\text{Ag}$  (111).  $\mathbf{a}, \mathbf{b}$  — вектора решетки структуры  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ . 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  $\text{Ag}$  (4 2 3). Серые шары представляют атомы  $\text{Ag}$ , оранжевые — атомы  $\text{Bi}$ .

го сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в структуре  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  гладкой поверхности (111) и в структуре вицинальной поверхности (4 2 3), а также поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на ультратонких пленках  $\text{Ag}$  толщиной в 1 и 3 монослоя. Для выявления роли релаксации атомной структуры (положений атомов  $\text{Bi}$ ) монослоев поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в плоской  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  и вицинальной конфигурациях была рассчитана их электронная структура для трех положений атомов  $\text{Bi}$ : (i) атомы  $\text{Bi}$  находятся в слое атомов  $\text{Ag}$  (нерелаксированный моносвой); (ii) атомы  $\text{Bi}$  смешены вдоль оси  $Z$  (в направлении вакуума) на 1/2 релаксированного положения, и (iii) атомы  $\text{Bi}$  находятся в полностью релаксированном положении. Под полностью релаксированным положением понимается положение атомов  $\text{Bi}$  на поверхностях толстых релаксированных пленок — гладкой и вицинальной.

Мы оптимизировали положения атомов в четырех поверхностных слоях пленок и наблюдали значительную внешнюю релаксацию атомов  $\text{Bi}$ . На гладкой поверхности (111) она составила 0.75 Å, а на вицинальной поверхности (4 2 3) — 0.67 Å для атомов  $\text{Bi}$  на террасе и 0.13 Å для атомов  $\text{Bi}$ , образующих край ступени. В обоих случаях атомы  $\text{Bi}$  смешаются почти перпендикулярно плоскости террасы. Экспериментальные измерения дифракции низкоэнергетических электронов (LEED) [5] на гладкой поверхности (111) дали значение внешней релаксации  $0.65 \pm 0.10$  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–Эрнцерхса [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 ( $5\times 5\times 1$ ) и ( $3\times 5\times 1$ ) во всей зоне Бриллюэна для гладкой  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ , а также гладкой  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  и вицинальной  $\text{Ag}$  (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  $\sim 12$  Å.



**Рис. 2.** а) Элементарные ячейки и вектора решетки, б) зоны Бриллюэна, векторы обратной решетки и точки высокой симметрии, в) электронный зонный спектр поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на гладкой поверхности Ag (1 1 1) в структурах  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  (слева),  $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R 30^\circ$  (в центре) и на вицинальной поверхности Ag (4 2 3) (справа). Зоны с большим вкладом  $p_{xy}$ -составляющей 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  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  $a$  направлен под небольшим углом ( $\sim 10.5^\circ$ ) к ступени. Для ана-

лиза 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, в 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  при переходе от гладкой поверхности  $\text{Ag}$  (1 1 1) к вицинальной (4 2 3). Электронные спектры, представленные на рис. 2, с, демонстрируют сильное и сложное влияние вицинальности поверхности на дисперсионную зависимость  $E(\mathbf{k})$  спиральных состояний Бычкова–Рашбы гладкой поверхности  $\text{Ag}_2\text{B}/\text{Ag}(1\ 1\ 1)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ , 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  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ ) и влиянием ступенчатого потенциала на поверхности. Для анализа размерного эффекта мы рассчитали электронную структуру гладкой поверхности  $\text{Ag}_2\text{Bi}/\text{Ag}(1\ 1\ 1)$  в структуре  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ , то есть с удвоенной вдоль одного из векторов решетки поверхностной элементарной ячейкой. Поскольку положение атомов в элементарной ячейке  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ .

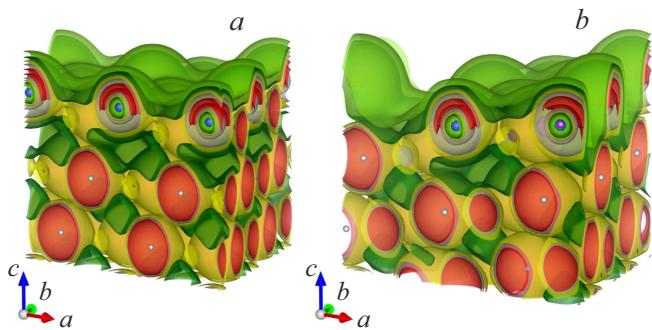
Рассчитанный нами спектр гладкой поверхности  $\text{Ag}_2\text{B}/\text{Ag}(1\ 1\ 1)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ , представленный в левой панели рис. 2, с, очень хорошо согласуется с результатами расчетов других авторов [2]. Электронный спектр гладкой поверхности  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  приведен в центральной панели рис. 2, с. Зелеными стрелками показан результат сворачивания (folding) направлений  $\overline{\text{M}\Gamma}$  и  $\overline{\text{GK}}$  гексагональной зоны Бриллюэна структуры  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  в направления  $\overline{\text{X}\Gamma}$  и  $\overline{\text{GY}}$  соответственно, прямоугольной зоны Бриллюэна структуры  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ . Хорошо видно, что левые ветви состояний Бычкова–Рашбы, распространяющиеся от точки  $\overline{\text{G}}$  к точке  $\overline{\text{M}}$  вниз по энергии, в середине направления  $\overline{\text{M}\Gamma}$ , соответствующего точке  $\overline{\text{X}}$  прямоугольной зоны Бриллюэна структуры  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ , отражаются от границы прямоугольной зоны Бриллюэна и распространяются обратно к точке  $\overline{\text{G}}$ . Сворачивание гексагональной зоны Бриллюэна в прямоугольную зону Бриллюэна сокращает направление  $\overline{\text{GK}}$  до направления  $\overline{\text{GY}}$  (см. центральную панель рис. 2, б). Это приводит к отражению от границы новой зоны Бриллюэна четырех состояний Бычкова–Рашбы, распространяющихся вниз по энергии из точки  $\overline{\text{G}}$  к точке  $\overline{\text{K}}$ . Кроме того, в спектре поверхности  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  в направлении  $\overline{\text{GY}}$  наблюдается зона при энергиях ниже  $-1.4\ \text{eV}$ , являющаяся результатом сворачивания направления  $\overline{\text{MK}'}$  и  $\overline{\text{GK}}$  гексагональной зоны Бриллюэна поверхности  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$ . Таким образом, мы описали модификацию спектра гладкой поверхности  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R\ 30^\circ$  при удвоении ее элементарной ячейки вдоль одного из векторов решетки.

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

Оранжевыми стрелками на рис. 2, с 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  $p_y$ -орбиталами, тогда как зоны  $p_x$ -состояний модифицируются не так сильно. При этом наибольшие изменения дисперсии зон наблюдаются 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  $1.5\ \text{eV}$ , 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  $\text{Bi}$ , 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  $\text{Bi}$ . Соответствующую иллюстрацию можно видеть на рис. S6 в [18].

На рис. 3 показаны распределения электронной плотности поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на гладкой (1 1 1) и вицинальной (4 2 3) поверхностях серебра. Отчетливо видна большая анизотропия распределения валентного заряда на атомах  $\text{Bi}$  поверхностного сплава. Дипольный момент атомов  $\text{Bi}$  на террасе вицинальной поверхности (4 2 3) направлен почти ортогонально террасе, т.е. как на гладкой поверхности (1 1 1). Из рис. 3, б



**Рис. 3.** Распределение электронной плотности поверхного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  *a*) на гладкой поверхности  $\text{Ag}$  (111) и *b*) на вицинальной поверхности  $\text{Ag}$  (4 2 3). Положение атомов  $\text{Ag}(\text{Bi})$  показано маленькими светло-серыми (фиолетовыми) шариками. Светло-зеленые изоповерхности соответствуют электронной плотности  $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , темно-зеленые —  $0.02 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , желтые —  $0.03 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , серые —  $0.04 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , красные —  $0.05 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

видно, что дипольный момент атомов  $\text{Bi}$ , образующих край ступени, ориентирован примерно под углом в  $45^\circ$  к плоскости террасы.

Разница в связывании атомов  $\text{Bi}$ , 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

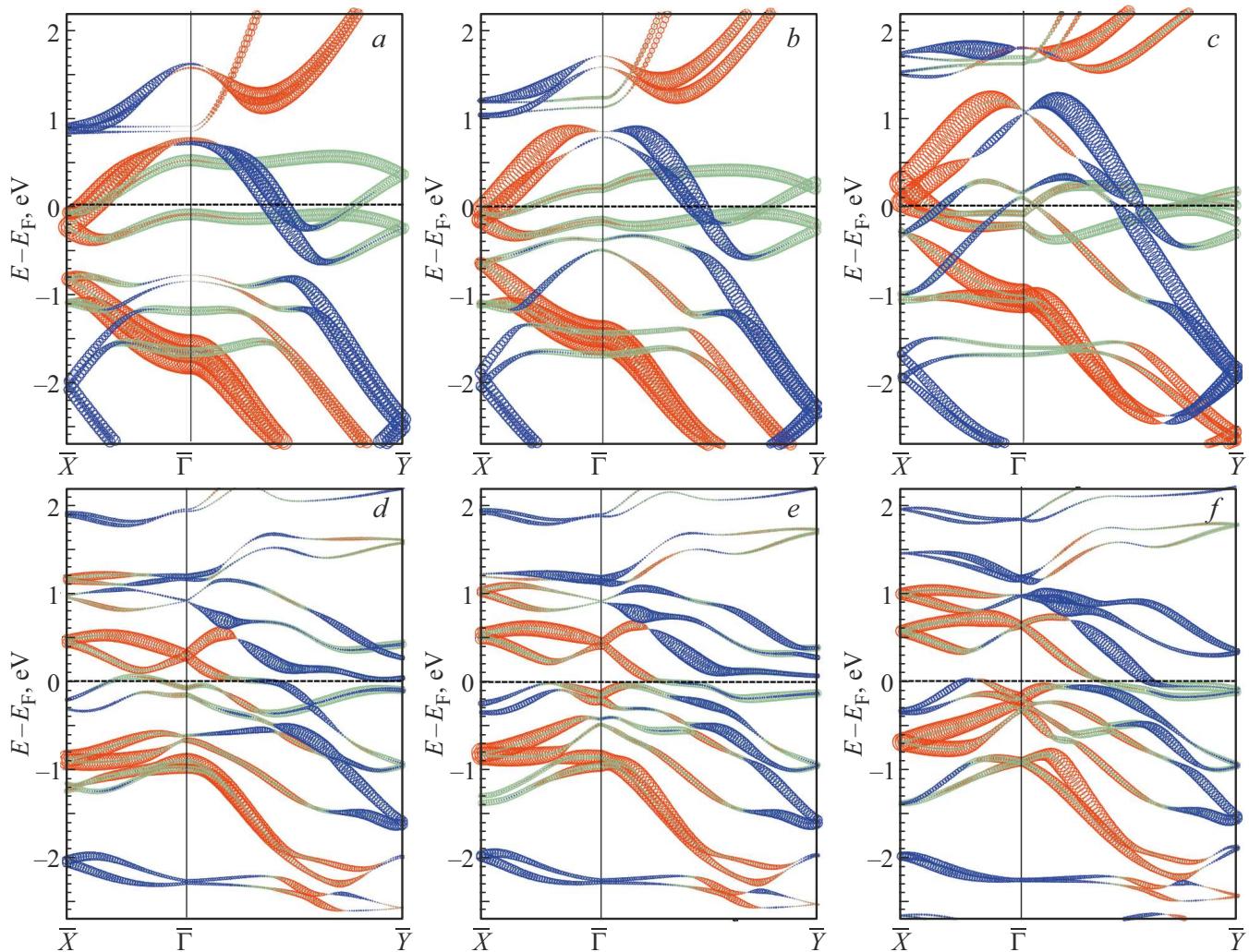
На рис. 4 представлены электронные зонные спектры свободно стоящих монослоев поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в структуре  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  гладкой (111) и в структуре  $(4\ 2\ 3)$  вицинальной поверхностей, рассчитанные для трех положений атомов  $\text{Bi}$ . Как видно на рис. 4, *a–c*, смещение атомов  $\text{Bi}$  из слоя атомов  $\text{Ag}$  приводит к значительной трансформации электронного спектра монослоя поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в плоской конфигурации. Это связано как с изменением (ослаблением) гибридизации электронных состояний атомов  $\text{Ag}$  и  $\text{Bi}$ , 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  $\text{Bi}$ . 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  $1.1 \text{ eV}$  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  $0.7 \text{ eV}$  в точке  $\bar{\Gamma}$  на рис. 4, *a*. С увеличением смещения атомов  $\text{Bi}$ , 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 большим энергиям связи.

Прежде чем анализировать электронные спектры вицинальной конфигурации монослоя поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  (рис. 4, *d–f*), сделаем следующее замечание. Как мы уже сообщили, на поверхности толстой пленки (4 2 3) атомы  $\text{Bi}$ , образующие край ступени, в результате релаксации из плоскости террасы смещаются много слабее (более чем в пять раз), чем атомы  $\text{Bi}$  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  $\text{Bi}$  на террасе (т. к. они испытывают смещение), а зоны, почти не изменяющие своего положения и формы — с атомами  $\text{Bi}$ , образующими край ступени, т. к. они в данных расчетах не смещались.

Сравнивая между собой электронные спектры вицинальной конфигурации монослоя поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  (рис. 4, *d–f*), можно видеть, что смещение атомов  $\text{Bi}$  из плоскости террасы приводит к их значительной трансформации. Однако при этом не происходит уменьшения вклада состояний  $\text{Bi}$   $p_z$ -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  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$  (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  $\bar{X}\bar{\Gamma}$ , перпендикулярного ступени. Здесь электронные зоны кардинально изменяют свою дисперсию  $E(\mathbf{k})$  (становятся более пологими) и сдвигаются по энергии. В направлении  $\bar{\Gamma}\bar{Y}$ , 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  $\text{Bi}$  из террасы, зоны, образованные его  $p_x$ - и  $p_y$ -состояниями, стремятся к меньшим энергиям связи (сдвигаются вверх



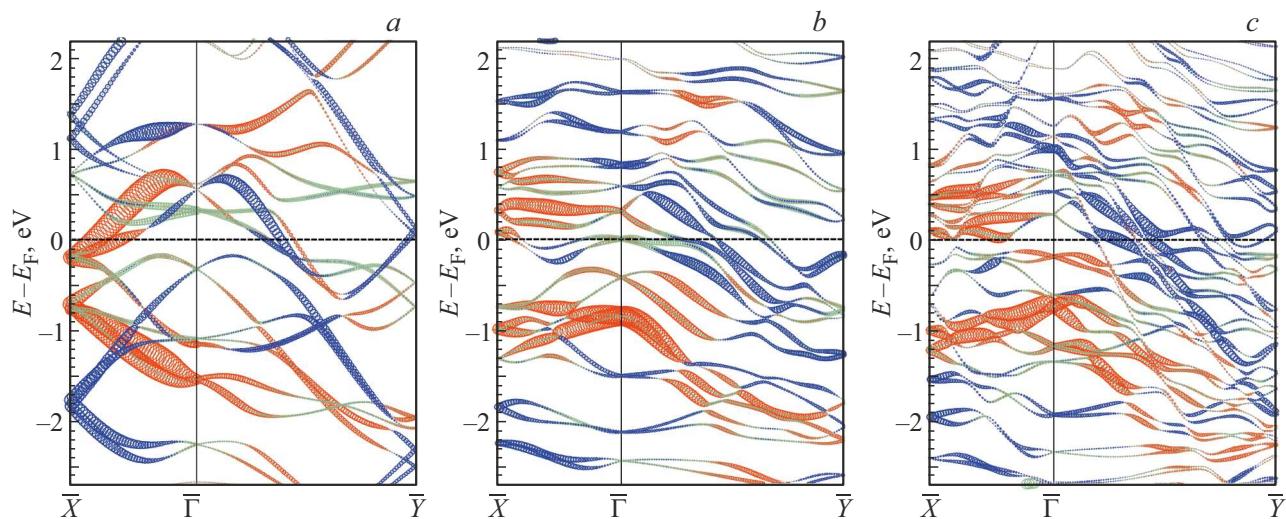
**Рис. 4.** Электронные зонные спектры свободно стоящих гипотетических монослоев поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в структуре  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})R 30^\circ$  гладкой поверхности (1 1 1) (*a–c*) и в структуре вицинальной поверхности (4 2 3) (*d–f*), рассчитанные для трех положений 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  $p_z$ -составляющей — к большим энергиям связи.

Сравнивая электронные спектры поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ , можно видеть, что основные спектральные особенности электронной структуры поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ , 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  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  $p_z$ -составляющей 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  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  таким образом, что они становятся очень похожими на основные спектральные особенности электронной структуры поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на толстых пленках. Добавление трех монослоев Ag



**Рис. 5.** Электронные зонные спектры монослоев  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в *a*) плоской  $(1\bar{1}\bar{1})-(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$  и *b, c*) вицинальной  $(4\bar{2}\bar{3})$  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  $\text{Bi}$  более плавным и уже довольно хорошо воспроизводящим спектр поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на толстых пленках.

#### 4. Заключение

В рамках теории функционала плотности исследован генезис электронных состояний поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на вицинальной поверхности  $\text{Ag}$   $(4\bar{2}\bar{3})$ . Для этого был проведен анализ изменения электронной структуры поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  при переходе от гладкой поверхности  $\text{Ag}(1\bar{1}\bar{1})-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$  к вицинальной  $\text{Ag}$   $(4\bar{2}\bar{3})$ . Изучение роли вицинальности поверхности, роли атомов подложки серебра и релаксации атомов  $\text{Bi}$  в формировании электронного спектра поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на вицинальной поверхности  $\text{Ag}$   $(4\bar{2}\bar{3})$  было проведено в рамках модельной задачи, рассматривающей гипотетический монослой  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  в плоской  $(1\bar{1}\bar{1})$  и вицинальной (ступенчатой)  $(4\bar{2}\bar{3})$  конфигурациях. Выявлено, что закон дисперсии зон поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  на массивной подложке  $\text{Ag}$   $(4\bar{2}\bar{3})$  формируется, главным образом, за счет вицинального характера поверхности. Значительная релаксация атомов  $\text{Bi}$  поверхностного сплава в сторону вакуума вызывает расщепление энергетических зон по спину и их смещение к меньшим энергиям связи. Атомы подложки  $\text{Ag}$  слабо влияют на дисперсию поверхностных зон, но значительно увеличивают их энергию связи. Уже при толщине подложки  $\text{Ag}$ , 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 происхож-

дение двумерных состояний и объясняет их дисперсию, наблюдавшуюся 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. Premer, 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. Egddell, 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. Ujfaluassy, 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