

Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки 03.04.02 Физика  
 ООП/ОПОП Физика конденсированного состояния  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

### ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА МАГИСТРАНТА

Тема работы
<i>Электронная структура поверхностных сплавов <math>Ag_2Bi</math>, <math>Ag_2Pb</math> и <math>Ag_2Sb</math> на вицинальной поверхности <math>Ag(423)</math></i>

УДК 669.22.058:539.27

Обучающийся

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Леонид Александрович	К.ф.-м.н.		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	К.Э.Н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП/ОПОП, должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	Д.Т.Н., профессор		

Томск – 2023 г.

## ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОСВОЕНИЯ ООП/ОПОП

Код компетенции	Наименование компетенции
<b>Универсальные компетенции</b>	
УК(У)-1	Способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действий.
УК(У)-2	Способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	Способен организовать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	Способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном (-ых) языке (-ах), для академического и профессионального
УК(У)-5	Способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	Способен определить и реализовать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
<b>Общепрофессиональные компетенции</b>	
ОПК(У)-1	Способен применять фундаментальные знания в области физики для решения научно-исследовательских задач, а также владеть основами педагогики, необходимыми для осуществления преподавательской деятельности
ОПК(У)-2	Способен в сфере своей профессиональной деятельности организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую деятельность для поиска, выработки и принятия решений в области физики
ОПК(У)-3	Способен применять знания в области информационных технологий, использовать современные компьютерные сети, программные продукты и ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» (далее – сеть «Интернет») для решения задач профессиональной деятельности, в том числе находящихся за пределами профильной подготовки
ОПК(У)-4	Способен определять сферу внедрения результатов научных исследований в области своей профессиональной деятельности
<b>Профессиональные компетенции</b>	
ПК(У)-1	Способен самостоятельно ставить конкретные задачи научных исследований в области физики конденсированного состояния и решать их с помощью современной аппаратуры и информационных технологий с использованием новейшего отечественного и зарубежного опыта
ПК(У)-2	Способен свободно владеть разделами физики, необходимыми для решения задач в профессиональной области и применять результаты научных исследований в проектной деятельности.
ПК(У)-3	Способен планировать и проводить фундаментальные исследования по проектам в области ядерно-физических исследований, взаимодействия излучения с веществом, модернизации современных и создания новых методов изучения механических, электрических, магнитных, тепловых свойств твердых тел

<b>ПК(У)-4</b>	Способен обрабатывать, анализировать и обобщать научно-техническую информацию, передовой отечественный и зарубежный опыт в профессиональной деятельности, осуществлять презентацию научных исследований
<b>ПК(У)-5</b>	Способен методически грамотно строить планы лекционных и практических занятий по разделам учебных дисциплин и публично излагать теоретические и практические разделы дисциплин в соответствии с утвержденными учебно-методическими пособиями при реализации программ бакалавриата в области физики
<b>ПК(У)-6</b>	Способен руководить научно-исследовательской деятельностью в профессиональной области обучающихся по программам бакалавриата

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
 федеральное государственное автономное  
 образовательное учреждение высшего образования  
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.04.02 Физика  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики

УТВЕРЖДАЮ:  
 Руководитель ООП/ОПОП  
 \_\_\_\_\_ Лидер А.М.  
 (Подпись) (Дата)

### ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

Обучающийся:

Группа	ФИО
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна

Тема работы:

<i>Электронная структура поверхностных сплавов <math>Ag_2Bi</math>, <math>Ag_2Pb</math> и <math>Ag_2Sb</math> на вицинальной поверхности <math>Ag(423)</math></i>	
<i>Утверждена приказом директора (дата, номер)</i>	<i>№ 27-78/с от 27.01.2023</i>

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	06.06.2023
--	------------

#### ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<b>Исходные данные к работе</b>	Электронные энергетические спектры поверхностных сплавов $Ag_2Bi$ , $Ag_2Pb$ и $Ag_2Sb$ на поверхности серебра (423)
<b>Перечень разделов пояснительной записки подлежащих исследованию, проектированию и разработке</b>	<p>Провести поиск и проанализировать имеющуюся в литературе информацию о влиянии вицинальности поверхности на энергетический спектр электронов.</p> <p>Ознакомиться с псевдопотенциальным методом расчета энергетических спектров электронов твердых тел в рамках теории функционала электронной плотности</p> <p>Провести релаксацию кристаллических решеток поверхностных сплавов <math>SbAg_2</math>, <math>PbAg_2</math> и <math>BiAg_2</math> на поверхностях (111) и (423).</p> <p>Провести расчет орбитального состава и спиновой текстуры поверхностных сплавов <math>SbAg_2</math>, <math>PbAg_2</math> и <math>BiAg_2</math> на поверхностях (111) и (423).</p> <p>Исследовать влияние толщины подложки и релаксации атома адсорбата на энергетические спектры поверхностного сплава <math>BiAg_2</math> на поверхности (423).</p>

	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение по работе
<b>Перечень графического материала</b>	
<b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>	
<b>Раздел</b>	<b>Консультант</b>
Социальная ответственность	Сечин Андрей Александрович
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Маланина Вероника Анатольевна
<b>Названия разделов, которые должны быть написаны на иностранном языке:</b>	
2 Основные приближения и методы расчета из первых принципов	

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель / консультант (при наличии):**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Леонид Александрович	к.ф.-м.н.		

**Задание принял к исполнению обучающийся:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна		

Инженерная школа ядерных технологий  
 Направление подготовки (ООП/ОПОП) 03.04.02 Физика  
 Уровень образования магистратура  
 Отделение школы (НОЦ) Отделение экспериментальной физики  
 Период выполнения \_\_\_\_\_ (осенний / весенний семестр 2022/2023 учебного года)

**КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН  
выполнения выпускной квалификационной работы**

Обучающийся:

Группа	ФИО
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна

Тема работы:

<i>Электронная структура поверхностных сплавов <math>Ag_2Bi</math>, <math>Ag_2Pb</math> и <math>Ag_2Sb</math> на вициальной поверхности <math>Ag(423)</math></i>
--

Срок сдачи обучающимся выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
01.11.2022	Литературный обзор по теме ВКР	15
30.04.2023	Методы исследования	15
01.06.2023	Результаты исследований. Обработка результатов.	40
01.06.2023	Финансовый менеджмент, ресурс эффективность и ресурсосбережение	15
01.06.2023	Социальная ответственность	15

**СОСТАВИЛ:**

**Руководитель ВКР**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОЭФ	Святкин Леонид Александрович	к.ф.-м.н.		

**СОГЛАСОВАНО:**

**Руководитель ООП/ОПОП**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры	Лидер А.М.	Д.Т.Н., профессор		

**Обучающийся**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа 127 с., 40 рис., 18 табл., 80 источников, 1 прил.

Ключевые слова: электронная структура, поверхность, спин-орбитальное взаимодействие, поверхностные сплавы

Объектом исследования являются электронные энергетические спектры поверхностных сплавов  $\text{Ag}_2\text{Bi}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Pb}$  и  $\text{Ag}_2\text{Sb}$  на поверхности серебра (423).

Цель работы – выявление особенностей влияния вицинальности поверхности на энергетические спектры поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  на поверхности  $\text{Ag}(423)$ .

В ходе работы проводились: выбор параметров расчетов, оптимизация атомной структуры поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  на гладкой и вицинальной поверхностях, расчет электронной структуры поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  на поверхностях (111) и (423) серебра

В результате исследований выявлено, что ступенчатый потенциал на вицинальных поверхностях  $\text{XAg}_2/\text{Ag}(423)$ , где  $X = \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$ , захватывает  $p$  орбитали атомов адсорбата  $X$ , ориентированные параллельно ступени, и практически не влияет на  $p$  орбитали, ориентированные перпендикулярно ступени; показано, что форма дисперсии зон поверхностного сплава  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(423)$  формируется за счет вицинального характера поверхности, а положение зон по энергии определяется релаксацией атомов висмута и толщиной подложки.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: расчетные суперячейки поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  гладкой поверхности со структурами  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$  и  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-}R30^\circ$ , вицинальной поверхности (423), состоящие из 84 и 168, 182 атомов соответственно.

Степень внедрения: результаты исследований были представлены на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (диплом I степени), XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Двадцать седьмой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых в г. Екатеринбург.

Область применения: одной из основных проблем микроэлектроники является поиск способов увеличения быстродействия вычислительных устройств, которая быть решена, используя дополнительную степень свободы – спин частиц, что привело к развитию нового направления – спинтроники. Изучение электронной структуры спин-поляризованных

материалов и выявление основных факторов, влияющих на величину спинового расщепления, являются необходимыми для предсказания технических характеристик спиновых устройств. Поскольку вид энергетических спектров слабо зависит от толщины подложки серебра, то полученные результаты могут быть перенесены на кремниевую технологию.

Экономическая эффективность/значимость работы заключается в исследовании электронной структуры поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  и выявлении причин формирования энергетических спектров гладкой и вицинальной поверхностей.

В будущем планируется исследование, направленное на выявление роли атомов террасы и ступени на поведение электронных зон и установление закономерностей изменения спектра электронных состояний поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  в зависимости от ориентации волновых векторов в первой зоне Бриллюэна.



## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	12
1.1 Поверхностные состояния .....	15
1.2 Релятивистские эффекты .....	19
1.2.1 Спин-орбитальное взаимодействие .....	19
1.2.2 Эффект Рашбы .....	21
1.3 Общее представления о вицинальных поверхностях .....	25
1.4 Структура вицинальных поверхностей .....	30
1.4.1 Релаксация атомов на ступенях поверхности .....	30
1.4.2 Взаимодействие ступеней друг с другом и распределение ширины террасы .....	31
1.5 Энергетические состояния электронов на вицинальных поверхностях благородных металлов .....	33
1.5.1 Электронные состояния на фасетированных поверхностях .....	35
1.5.2 Спиновая текстура поверхностных состояний на вицинальных поверхностях .....	37
1.6 Электронная структура поверхностных сплавов $Ag_2Bi$ , $Ag_2Pb$ , $Ag_2Sb$ .....	39
2 ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ ...	48
2.1 Постановка задачи .....	48
2.2 Адиабатическое приближение .....	49
2.3 Зонное приближение .....	50
2.4 Одноэлектронное приближение. Теория функционала электронной плотности.....	51
2.5 Решение уравнения Кона-Шема .....	54
2.6 Схема самосогласованного расчета.....	55
2.7 Метод псевдопотенциала.....	57
2.8 Понятие обратной решетки .....	59
2.9 Ячейка Вигнера-Зейтца.....	60
2.10 Первая зона Бриллюэна .....	61

2.11 Элементы зонной теории .....	62
3 ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНОГО СПЛАВА $Ag_2X$ ( $X = Bi, Pb, Sb$ ) НА ПОВЕРХНОСТИ СЕРЕБРА .....	64
3.1 Детали расчета .....	64
3.2 Поверхность $(111)-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$ .....	66
3.3 Энергетический спектр поверхностей $(111)-(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})-R30^\circ$ и $(423)$ .....	71
4 ОЦЕНКА КОММЕРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОЗИЦИИ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ .....	77
4.1 SWOT-анализ .....	78
4.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований .....	79
4.3 Планирование научно-исследовательских работ .....	80
4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования .....	80
4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ .....	81
4.3.3. Разработка графика проведения научного исследования .....	81
4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ) .....	85
4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ .....	85
4.4.2 Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ .....	85
4.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы .....	86
4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления) .....	88
4.4.5 Накладные расходы .....	88
4.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта .....	89
5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ .....	90
5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	92
5.2 Производственная безопасность .....	93
5.3 Экологическая безопасность .....	101
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях .....	101
5.5 Выводы по главе .....	103

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	104
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	106
Приложение А.....	112
2.1 The Schrödinger equation .....	113
2.2 Born-Oppenheimer approximation.....	113
2.3 Bloch's theorem .....	114
2.4 Density functional theory .....	115
2.5 Solution of the Kohn-Sham equation .....	118
2.6 Self-consistent algorithm scheme.....	119
2.7 Pseudopotential method .....	121
2.8 The concept of a reciprocal lattice.....	123
2.9 The Wigner-Seitz cell.....	123
2.10 First Brillouin zone.....	124
2.11 Elements of the band structure .....	125

## ВВЕДЕНИЕ

Вицинальные поверхности – это кристаллические плоскости, ориентированные на несколько градусов в сторону от направления высокой симметрии. Такое небольшое отклонение (называемое углом разориентации) от оси высокой симметрии приводит к характерной периодической шероховатости на наноуровне, а именно к массивам ступеней высотой в атом, которые разделяют атомарно-плоские террасы. Чередующийся ряд «террас» и «ступеней» делает электронные свойства соседних поверхностей очень своеобразными, отличными от свойств атомарно-плоских поверхностей. С одной стороны, террасы и ступени имеют атомы с четкой координацией и сложными и разнообразными упругими релаксациями, влияющими на энергии остовных электронов. В литературе [1] показано, как уровни остовных электронов на вицинальной поверхности демонстрируют снятие напряжения, зависящее от угла разориентации, а также тонкие структурные релаксации, такие как фасетки. С другой стороны, атомные ступени создают периодическую модуляцию кристаллического потенциала, воздействуя на двумерные (2D) поверхностные состояния электронов в металлах. Это приводит к блоховскому рассеянию поверхностных электронов ступенчатой решеткой и, в конечном счете, к одномерному (1D) квантованию их состояний путем удержания на террасах или ступенчатых краях.

Вицинальные поверхности важны в инженерии электронного состояния, поскольку ступени являются активными центрами рассеяния электронов. Случайное усечение кристаллического твердого тела обычно приводит к тому, что плоскость поверхности наклонена по отношению к направлению высокой симметрии, а именно к вицинальной поверхности. Учитывая бесконечное множество вицинальных плоскостей поверхности, важно проводить их систематическое исследование, чтобы правильно определить квантово-механическую природу поверхностных электронных состояний и их спиновой текстуры [2].

Материалы, демонстрирующие спин-орбитальную связь Рашбы (SOC), вызвали активную исследовательскую деятельность, которая привела к открытию новой области спинтроники, так называемой спин-орбитроники. К таким материалам относятся поверхностные сплавы с осажденными атомами тяжелых элементов на поверхностный слой благородных металлов: Bi/Ag(111), Pb/Ag(111), Bi/Cu(111), Sb/Cu(111), Bi/Au(111), Pb/Au(111). Как и для любого другого материала, их успешное технологическое применение зависит от двух факторов: фундаментальное понимание возникающих явлений и способность управлять их ключевыми свойствами. Воздействие на электроны Рашбы

потенциалом сверхрешетки является очень перспективным подходом к одновременной реализации этих двух условий. Действительно, взаимодействие электронов Рашбы с одномерными (1D) периодическими потенциалами может индуцировать стоячие спиновые волны, которые приводят к захвату и накоплению спинов вдоль направления сверхрешетки. Более того, спиновой текстурой в этом состоянии можно управлять с помощью терагерцового излучения [1].

С фундаментальной точки зрения особенности изменения переноса электронного заряда за счет рассеяния электронов Рашбы можно объяснить с помощью одномерных самособирающихся ступенчатых сверхрешеток. На обычных металлических и полупроводниковых поверхностях такие ступенчатые массивы успешно используются в качестве связанных резонаторных систем, способных обеспечивать общее удержание электронов. В течение последнего десятилетия ряд исследований был направлен на систематическое изучение вицинальных поверхностей с использованием образцов кристаллов как сферической, так и цилиндрической формы, в основном металлов, а также полупроводников. С помощью таких образцов можно зондировать целые семейства вицинальных плоскостей и, таким образом, получить исчерпывающее представление обо всех физико-химических свойствах, связанных с наличием поверхностных ступеней [3].

Цель работы: выявление особенностей влияния вицинальности поверхности на энергетические спектры поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  на поверхности  $\text{Ag}(423)$ .

Задачи, которые были поставлены, для достижения данной цели:

1. Провести поиск и проанализировать имеющуюся в литературе информацию о влиянии вицинальности поверхности на энергетический спектр электронов.
2. Ознакомиться с псевдопотенциальным методом расчета энергетических спектров электронов твердых тел в рамках теории функционала электронной плотности
3. Провести релаксацию кристаллических решеток поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  на поверхностях (111) и (423).
4. Провести расчет орбитального состава и спиновой текстуры поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  на поверхностях (111) и (423).
5. Исследовать влияние толщины подложки и релаксации атома адсорбата на энергетические спектры поверхностного сплава  $\text{BiAg}_2$  на поверхности (423).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Ступенчатый потенциал на вицинальных поверхностях  $\text{XAg}_2/\text{Ag}(423)$ , где  $X = \text{Sb}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ , захватывает  $p$  орбитали атомов  $X$ , ориентированные параллельно ступени, и

практически не влияет на  $p$  орбитали, ориентированные перпендикулярно ступени. В результате формируются комплексы зон в занятой и незанятой области спектра, слабо зависящие от волнового вектора в направлении перпендикулярном ступени, образованные преимущественно  $p$  орбиталями атомов  $X$ , ориентированными параллельно ступени.

2. Форма дисперсии зон поверхностного сплава  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(423)$  формируется за счет вицинального характера поверхности, а положение зон по энергии определяется релаксацией атомов висмута и толщиной подложки.

## 1.1 Поверхностные состояния

Существование поверхностных состояний было обнаружено в результате развития зонной теории для ограниченных кристаллов. Наличие поверхностных состояний в материале обусловлено наличием дефектов (нарушений), находящихся на поверхности кристалла, в том числе, само наличие границы материал-вакуум (воздух) является такого рода дефектом. Причиной тому является тот факт, что приповерхностные атомы являются координационно-ненасыщенными, то есть число их окружающих атомов меньше числа собственных валентных электронов. Если нарушения могут быть связаны с наличием на поверхности точечных дефектов: вакансий или адсорбированных атомов, – то поверхностные электронные состояния преимущественно локализованы вблизи данных нарушений. Более того, наличие такого рода дефектов приводит к реконструкции поверхности: смещению атомов в плоскости поверхности, а также перпендикулярно ей. Это зависит от множества факторов, частью из них являются методы обработки поверхности ориентация плоскостей, а также от типа и количества адсорбированных на поверхность материала дефектов, а также наличие оксидного слоя [4].

Поверхностные состояния характеризуются собственной волновой функцией и расположением зон в зонной структуре материала (например, в щели запрещенной зоны – т.н. поверхностные состояния Шокли и Тамма), на которую влияет природа образования этих состояний, а также эффективный потенциал. Поверхностные состояния удобно описывать в терминах локальной плотности поверхностных состояний, которая рассчитывается как сумма плотностей электронных состояний с определенной энергией по всей поверхности [5]:

$$\rho(E, \vec{r}) = \sum_n |\Psi_n(\vec{r})|^2 \delta(E - E_n), \quad (1.1)$$

где  $\Psi_n(\vec{r})$  и  $E_n$  – волновые функции и энергии всех электронных состояний системы.

Независимо от типа кристалла, на гладкой идеальной поверхности, имеющей строгую периодичность в плоскости XY, в данной плоскости возникают делокализованные двумерные поверхностные состояния. Число электронных поверхностных состояний определяется из числа элементарных ячеек, расположенных на поверхности. Например, для структуры, имеющей простую кубическую решетку, в базисе элементарной ячейки имеется один атом, поэтому число поверхностных состояний равно числу поверхностных атомов. Это число порядка  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  [5].

Существует подразделение электронных состояний на объемные, поверхностные и резонансные. К первым принадлежат состояния делокализованных электронов, в частности, электронов металла, отвечающих за электропроводность и теплопроводность. Эти электроны принадлежат одновременно всем атомам решетки, так как являются почти свободными. Поверхностные состояния локализованы на поверхности, то есть вероятность нахождения поверхностного электрона в пространстве резко уменьшается с удалением от поверхности материала по обе его стороны от границы поверхности материал-вакуум (воздух). При нахождении волновой функции электрона в одномерной задаче с классическим ядерным потенциалом, рассчитанные волновые функции объемных и поверхностных состояний представлены на рисунке 1.1 б и в.

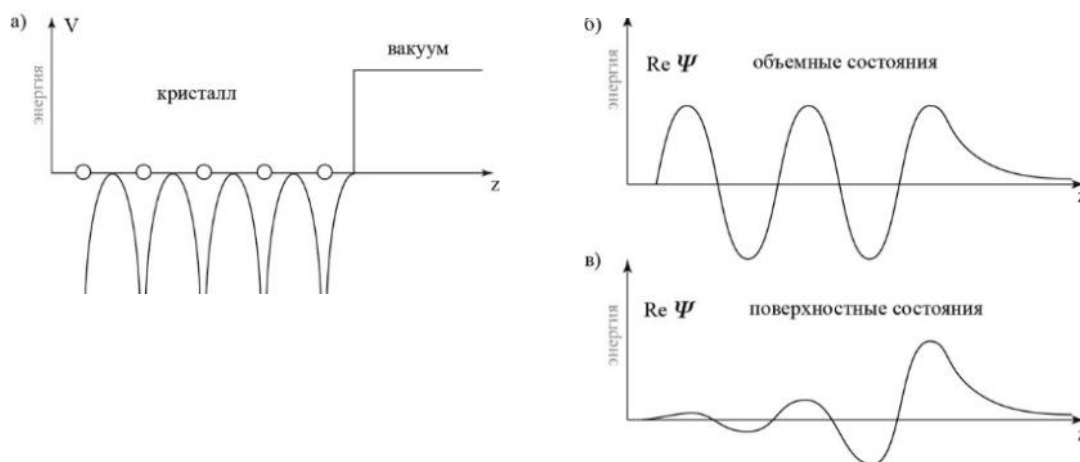


Рисунок 1.1 – а) одномерный модельный потенциал полубесконечной решетки, б) реальная часть волновой функции объемного состояния; в) поверхностного состояния [6]

На рисунке 1.2 приведен пример дисперсионных кривых для объемных (указаны заштрихованными областями) и поверхностных (обозначены сплошной линией) состояний (на рисунке 1.2 использовано сокращение: ПЭС – плотность электронных состояний). Из рисунка видно, что для объемных состояний для каждой проекции волнового числа  $k_x$  соответствует множество значений энергии (наблюдается по 4 пересечения), а для поверхностных – только одно (для удобства рассуждений здесь принято  $k_y = 0$ ). Связано это с тем, что поверхностные состояния образуются в плоскости  $(k_x, k_y)$ , а  $k_z = 0$ , для объемных состояний возможны различные составляющие  $k_z$  перпендикулярно поверхности. Из рисунка 1.2 б видно, что объемные и поверхностные состояния не перемешиваются, хотя и перекрываются друг с другом, что связано с различием квазиимпульсов. Такие состояния существуют в полупроводниках, однако также могут возникать в металлах и диэлектриках.



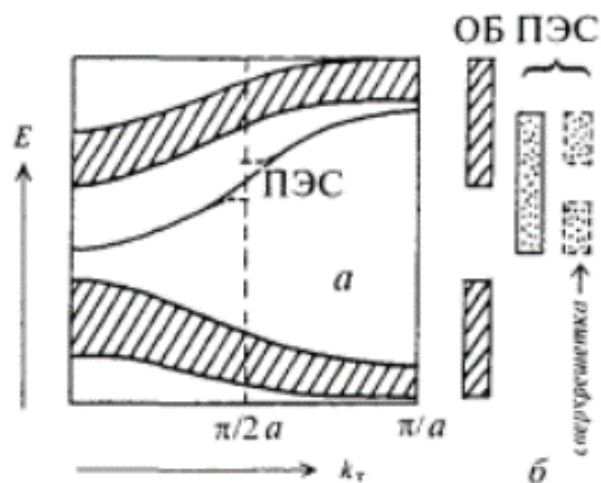


Рисунок 1.2 – а) Дисперсионные кривые в плоскости поверхности кристалла. Объемные состояния указаны штриховкой, поверхностные – сплошной линией, б) интегральные энергетические спектры [7]

Поверхностные резонансы возникают, когда величины  $E$  и  $k$  объемных и поверхностных состояний близки. Волновая функция поверхностных резонансов существует как на поверхности, так и в объеме материала (рисунок 1.3).

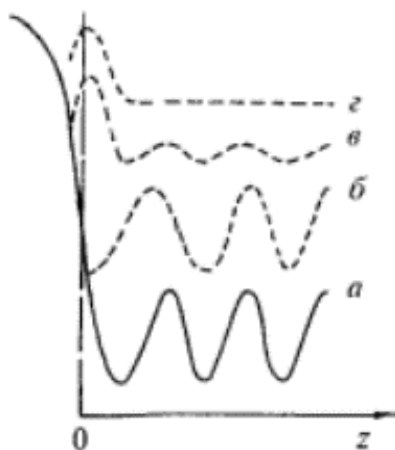


Рисунок 1.3 – а) Зависимость потенциала от расстояния  $z$  до поверхности; волновая функция б) объемных, в) резонансных, г) поверхностных состояний [6]

На атомарно-чистых поверхностях, то есть поверхностях без инородных атомов и молекул, из-за регибридизации связей часто наблюдается образование сверхтекстур. Их отличие от обычных текстур связано с тем, что параметр решетки на поверхности отличается от объемного, и зачастую превышает его (рисунок 1.4). На рисунке 1.4 б показано возникновение гипотетической сверхструктуры с удвоенным периодом по оси  $X$ , при этом поверхностная зона Бриллюэна разбивается на две (см. пунктирные линии на

рисунке 1.2.), что приводит к возникновению щели в интегральном спектре. Таким образом, наблюдается две подзоны: нижняя и верхняя. Первую относят к связывающим поверхностным электронным состояниям, вторую – к антисвязывающим.

Помимо образования сверхтекстур, возможны варианты появления ступенек и границ поверхностных доменов (рисунок 1.4 в, г), наличие которых приводит к формированию одномерных зоны на поверхности. Волновые функции электронов в этих состояниях делокализованы вдоль одномерной структуры и зависят только от одной составляющей волнового вектора.

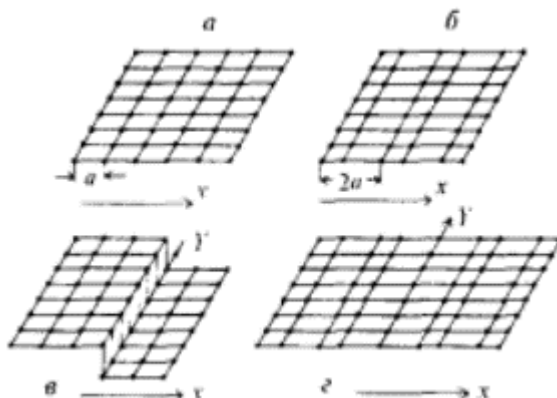


Рисунок 1.4 – а) идеальная поверхность, б) сверхтекстура с удвоенным периодом, в) кристаллическая ступенька, г) граница между доменами по оси  $Y$  [7]

На атомарно-чистых поверхностях, как и в объеме кристалла, за счет наличия точечных дефектов возможно формирование поверхностных "нуль-мерных" электронных состояний, волновые функции которых локализованы в области дефекта и резко затухают при смещении от него в любую сторону.

Также чуть глубже поверхности могут формироваться квазиповерхностные электронные состояния, которые образуют области пространственного заряда. Различные физико-химические процессы на поверхности практически не оказывают влияние на такие состояния. Таким образом, за счет наличия поверхности в энергетическом спектре имеются уникальные состояния, сформированные поверхностными электронами, которые не влияют на зонную структуру объемных состояний.

Необходимо отметить наличие эффекта локализации электрического заряда на поверхности, проявляющегося в накоплении некоторого «компенсирующего» заряда в приповерхностной области (в области пространственного заряда (ОПЗ)) электронейтрального кристалла. За счет воздействия электрических полей на поверхности также могут формироваться и скопления ионного заряда в приповерхностной области [6].

Поверхностные состояния удобно рассматривать на поверхностных сплавах. Поверхностный сплав представляет собой ограниченный поверхностью твердый раствор металлов, который не образует устойчивых сплавов в объеме. Химический состав поверхностного сплава значительно отличается от типичного объемного сплава, поэтому различные реакции катализа и синтеза используют преимущества этой уникальной поверхности.

## 1.2 Релятивистские эффекты

### 1.2.1 Спин-орбитальное взаимодействие

Под спин-орбитальным взаимодействием (СОВ), понимается взаимодействие собственного орбитального момента количества движения электрона с его же собственным спином [8]. Данный эффект относится к релятивистским, поэтому для его наблюдения необходимо, чтобы электроны двигались с достаточно большой скоростью (близкой к скорости света). Поэтому СОВ возникает в элементах с большим атомным номером (например, висмут, свинец), а для элементов с малым порядковым номером данный эффект либо не наблюдается, либо его проявление очень слабое. При описании релятивистских эффектов решается уравнение Дирака. Учет релятивистских поправок в гамильтониане приведет к расщеплению энергетических уровней за счет наличия у электронов двух значений проекции спина  $\pm 1/2$ . Тем самым, переходят от решения уравнения Шрёдингера к уравнению Дирака, которое является аналогом первого уравнения, но учитывает релятивистские эффекты: спин электрона и его релятивистское поведение [9].

Итак, в системе отсчета, связанной с ядром, рассмотрим с точки зрения классической электродинамики воздействие на электрон, движущийся со скоростью  $v$  в центрально-симметричном поле ядра, магнитного поля, возникающего за счет электрического поля [9]:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c} \cdot (\vec{v} \times \vec{E}) = -\frac{1}{mc} \cdot (\vec{p} \times \vec{E}). \quad (1.2)$$

Учет дополнительной энергии за счет спин-орбитального взаимодействия в этом поле определяется как  $\Delta E = -\vec{\mu} \vec{B}$ , где  $\vec{\mu} = \frac{e\hbar}{2mc} \vec{\sigma}$ . Учтем, что орбитальный момент определяется, как  $\vec{l} = \vec{r} \times \vec{p}$ , получим выражение для  $\Delta E$  [9]:

$$\Delta E = -\vec{\mu} \vec{B} = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot (\vec{p} \times \vec{E}) = \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \vec{\sigma} \cdot \left( \vec{p} \times \left( -\frac{1}{e} \cdot \frac{\vec{r}}{r} \cdot \frac{dU}{dr} \right) \right), \quad \vec{p} = \vec{r}^{-1} \times \vec{l}. \quad (1.3)$$

Окончательно имеем выражение:

$$\Delta E = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dU}{dr} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{l} = \alpha (\vec{\sigma} \cdot \vec{l}), \quad (1.4)$$

где  $\vec{\sigma}$  представляют собой матрицы Паули, описывающие спин электрона [10]:

$$\vec{\sigma}_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\sigma}_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{\sigma}_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (1.5)$$

Выражение 1.4 называется спин-орбитальным взаимодействием, а константа  $\alpha$  – константа спин-орбитального взаимодействия. Необходимо помнить, что, хотя член  $\vec{\sigma} \cdot \vec{l}$  выглядит как взаимодействие между спином и орбитальным моментом, спин-орбитальное взаимодействие описывает взаимодействие между спином и магнитным полем, созданным орбитальным движением электронов.

Тогда, в рамках одноэлектронного приближения, Гамильтониан  $H_{so}$ , учитывающий СОВ, выглядит следующим образом [10]:

$$H_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \cdot \vec{\sigma} \cdot (\nabla U \times \vec{p}). \quad (1.6)$$

А полный гамильтониан распишется, как:

$$H = \frac{p^2}{2m} + H_{so}. \quad (1.7)$$

Поскольку радиальная производная потенциала в кристалле больше в окрестностях ядер, то основной вклад в спин-орбитальное взаимодействие приходит из этой области. Вблизи ядер градиент потенциала нелинейно растет с увеличением порядкового номера ядра, поэтому ожидается, что спин-орбитальное взаимодействие будет сильнее для тяжелых атомов, чем для легких.

Исходя из наличия векторного произведения в выражении (1.6), можно заключить, что наибольшее СОВ возникает в случае, когда частица движется перпендикулярно силовым линиям электрического поля. Другими словами, СОВ наблюдается в кристаллических решетках, в которых отсутствует центр инверсии, то есть переход  $\vec{r} \leftrightarrow -\vec{r}$  не наблюдается. В трехмерных решетках монокристаллических соединений, например в объемном Si, имеется симметрия инверсии и СОВ не возникает. В решетках же  $n$ -атомных соединений атомы могут располагаться несимметрично, тогда можно сказать, что пространственная симметрия инверсии нарушена, в результате чего в центре элементарной ячейки имеется сильный градиент электрического потенциала [9].

## 1.2.2 Эффект Рашбы

Согласно квантовой механике, твердое тело инвариантно по отношению симметрии обращения времени, то есть волновая функция электрона  $\psi$  и комплексно-сопряженная ей  $\psi^*$  эквивалентны при одновременной инверсии спина электрона и волнового вектора  $\vec{k}$ . То есть в любой точке первой зоны Бриллюэна  $E(\vec{k}, \downarrow) = E(-\vec{k}, \uparrow)$ . Если кристаллическая решетка имеет центр инверсии, то будут выполняться следующие равенства:  $E(\vec{k}, \downarrow) = E(-\vec{k}, \downarrow)$ ,  $E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow)$ . Обобщая, получим [9]:

$$E(\vec{k}, \downarrow) = E(-\vec{k}, \downarrow), E(\vec{k}, \uparrow) = E(-\vec{k}, \uparrow). \quad (1.8)$$

То есть, в отсутствие СОВ электронные состояния вырождены по спину, и, следовательно, можно наблюдать интерференцию от любой пары квазичастиц, находящихся в одном квантовом состоянии на любой вектор рассеяния с помощью сканирующего туннельного микроскопа (рисунок 1.5 а). Из выражения (1.8) следует, что зонная структура симметрична вокруг центра зоны Бриллюэна ( $\vec{k} = 0$ ) и все зоны дважды вырождены. Иная ситуация возникает, когда возникает спин-орбитальное расщепление, которое снимает спиновое вырождение, что приводит к нестандартным зонам с уникальной спиновой текстурой. На рисунке 1.5 спиновая поляризация представлена синим/красным цветом. Примеры переходов запрещенного/разрешенного рассеяния показаны оранжевыми/зелеными стрелками. Нижним изображениям соответствует графическое описание электронов, рассеянных на ступеньке. В частности, спин-орбитальное взаимодействие возникает в инверсно-несимметричных системах, и при этом электроны с противоположно направленными проекциями спинов будут иметь отличную друг от друга энергию при одном и том же значении  $\vec{k}$  [9]:

$$E(\vec{k}, \downarrow) \neq E(-\vec{k}, \uparrow). \quad (1.9)$$

Расщепленные зоны возникают в металлах, где на двумерный электронный газ влияет значительное взаимодействие по типу Бычкова-Рашбы [11] или на поверхности топологических изоляторов [12] (изображены на рисунке 1.5 б).

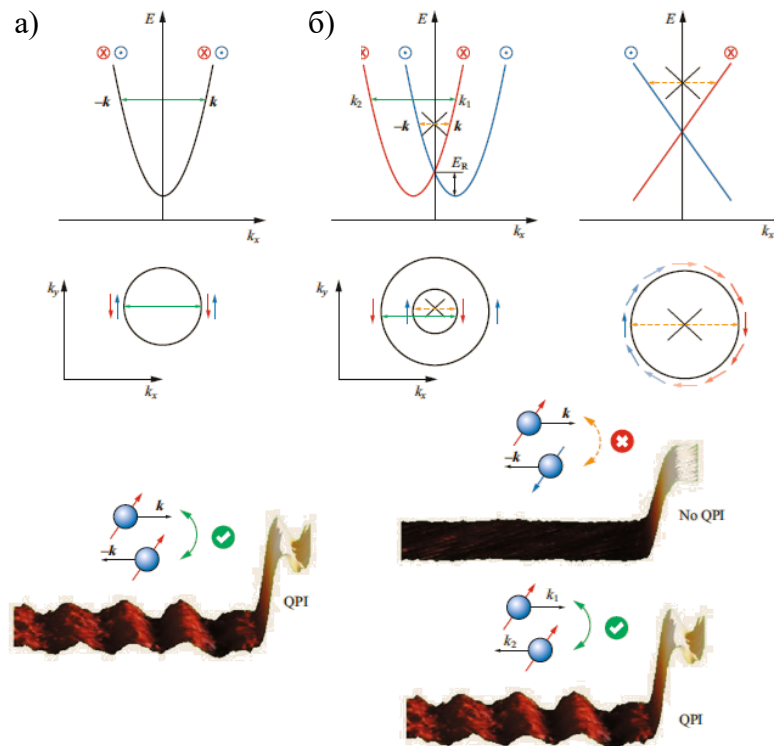


Рисунок 1.5 – Рассеяние зон на спиновой текстуре: спин-поляризованная одномерная зонная структура (вверху) и двумерный разрез при постоянной энергии (внизу) (а) свободного электронного газа без СОВ и (б) идеальной системы Рашбы (слева) и топологического изолятора (справа). Спиновая поляризация представлена синим/красным цветами. Примеры переходов запрещенного/разрешенного рассеяния показаны оранжевыми/зелеными стрелками. Нижние изображения показывают графическое описание входящих и исходящих электронов, рассеянных на ступеньке, с красными/синими стрелками, представляющими их спин. В отсутствие СОВ обратное рассеяние между  $k$  и  $-k$  приводит к интерференции квазичастиц. При наличии СОВ ортогональные спины состояний  $k$  и  $-k$  не могут вызывать интерференции. Однако они могут быть образованы внутрizonным рассеянием между состояниями  $k_1$  и  $k_2$ .

Эффект Рашбы является следствием нарушения трехмерной трансляционной симметрии на поверхности или на границе раздела материалов с разными атомными решетками. В присутствии СОВ это нарушение симметрии снимает вырождение двумерного электронного газа за счет импульсного расщепления зон с противоположным спином. В идеальной системе Рашбы СОВ связывает направление спина частицы с ее импульсом, ограничивая тем самым его движение плоскостью поверхности, всегда под углом  $90^\circ$  по отношению к импульсу. Эта запутанность приводит к спиральной текстуре спина, изображенной на рисунке 1.5 б. В этом случае рассеяние между состояниями с

импульсами  $k$  и  $-k$  запрещено снятием вырождения Крамерса (при  $k$  и  $-k$  существуют только ортогональные состояния с противоположным спином). Другие события рассеяния, такие как внутризонный переход, отмеченный на рисунке 1.5 б зеленой стрелкой, все еще могут быть разрешены правилами сохранения спина. Из рисунка 1.5 видно, что в отсутствие СОВ обратное рассеяние между  $k$  и  $-k$  приводит к интерференции квазичастиц. При наличии СОВ ортогональные спины состояний  $k$  и  $-k$  не могут испытывать интерференцию. Однако они могут быть образованы внутризонным рассеянием между состояниями  $k_1$  и  $k_2$ .

Нарушение пространственной симметрии инверсии может наблюдаться как в объеме (эффект Дресельхаузы), так и на поверхности (эффект Бычкова-Рашбы). Поскольку в работе не предполагается наличие инверсионной симметрии в объеме, то более подробно остановимся на втором эффекте. Взаимодействие спина с магнитным полем описывается, так называемым, Гамильтонианом Бычкова-Рашбы. Описание спин-орбитального взаимодействия Рашбы с градиентом потенциала вдоль оси  $OZ$ , возникающее на поверхности и дающее дополнительный вклад в кинетическую энергию частиц, осуществляется с помощью формулы:

$$H_R = \alpha (\vec{\sigma}_x \vec{p}_y - \vec{\sigma}_y \vec{p}_x). \quad (1.10)$$

Решением стационарное уравнение Шредингера  $H\Psi = E\Psi$  с учетом поправки в Гамильтониан является волновая функция, которая представляет собой двухкомпонентный спинор, где члены матрицы отвечают за разное направление спина электрона.

$$\Psi = e^{i\vec{k}\vec{r}} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}, \quad (1.11)$$

где  $c_1, c_2$  – компоненты спинора,  $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ .

Подставляя волновую функцию в уравнение, при условии равенства нуля определителя, получаем энергетический спектр, и, соответственно, волновую функцию [8]:

$$E_\lambda(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \lambda \hbar \sqrt{(\alpha k_y)^2 + (\alpha k_x)^2}, \quad \lambda = \pm 1$$

$$\Psi_{\lambda\vec{k}} = \frac{e^{i\vec{k}\vec{r}}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \lambda e^{i\theta(\vec{k})} \end{pmatrix}, \quad \theta(\vec{k}) = \text{Arg}[\alpha k_y - i\alpha k_x] \quad (1.12)$$

Знак « $\pm$ » характеризует расщепление в энергетическом спектре, в котором две ветки параболы отвечают разным направлениям спина (рисунок 1.6) [10]. Легко видеть, что без учета спин-орбитального взаимодействия, энергетический спектр имеет вид квадратичной зависимости от волнового вектора, как в простейшем случае в модели свободных электронов.

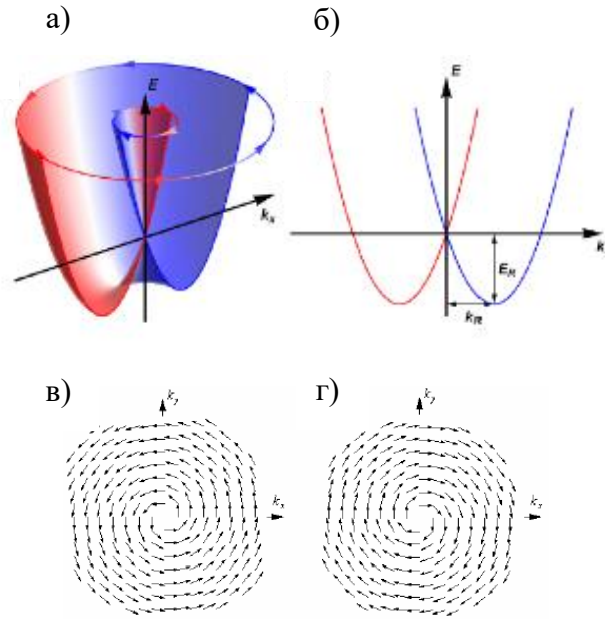


Рисунок 1.6 – 3D (а) и 2D (б) модели спин-орбитального расщепления в двумерном электронном газе по модели Бычкова-Рашбы для состояний с противоположнонаправленными спинами. Красный, условно, отвечает за направление спина «вверх», синий – «вниз». Распределение проекций спинов для Гамильтониана Рашбы при в)  $\lambda = -1$ , г)  $\lambda = +1$  [11]

Важным аспектом при рассмотрении систем с дополнительной спиновой степенью свободы является распределение спинов в зависимости, например, от волновых вектора. Так в плоскости  $(k_x, k_y)$  импульсов двумерного электронного газа можно построить распределение спинов для каждой ветви спектра (1.12) с  $\lambda = \pm 1$ . Каждой точке этой плоскости  $(k_x, k_y)$  сопоставляется набор средних величин проекций спина в данном квантовом состоянии [8]:

$$\sigma_i(\lambda, \vec{k}) = \langle \Psi_{\lambda, \vec{k}} | \sigma_i | \Psi_{\lambda, \vec{k}} \rangle, \quad i = x, y, z. \quad (1.13)$$

Подставляя в данное выражение волновую функцию из выражения (1.12), получим, что  $\sigma_z = 0$  для любых квантовых чисел, т.е. спины поляризованы в плоскости двумерного электронного газа. Компоненты проекций спинов в плоскости  $(k_x, k_y)$  образуют векторное поле [8]:

$$\vec{\sigma}_{\lambda, \vec{k}} = (\sigma_x, \sigma_y) = \lambda (\cos \theta(\vec{k}) \quad \sin \theta(\vec{k})). \quad (1.14)$$



### 1.3 Общее представления о вицинальных поверхностях

Вицинальные поверхности всегда были фундаментальными объектами исследований в технологически значимых областях, таких как катализ [2] и рост кристаллов [3], и в последнее время становятся очень привлекательными для исследований наноструктур [4]. При срезе кристалла под вицинальным углом образуется регулярная структура атомных ступеней, ограничивающих высокосимметричные фасетки, называемые террасами. Такая идеальная периодическая одноатомная структура ступенчатой террасы изображена на рисунке 1.7 а. Плоскость поверхности определяется высокоиндексной кристаллографической ориентацией (например, (557) на рисунке 1.7 а) или ее макроскопическим отклонением (углом разориентации  $\alpha$ ) от плоскости высокой симметрии террасы ((111) на рисунке 1.7 а). На рисунке *B*, *C*, *T* и *S* обозначают атомные позиции с различной координацией. Угол разориентации  $\alpha$ , размер террасы  $d$  и высота моноатомной ступени  $h$ , обозначенные на рисунке 1.7 а, являются характеристическими величинами, описывающими эти массивы ступеней.

Помимо образующихся периодических разрывов атомных плоскостей на краях ступеней, вицинальная поверхность характеризуется различной координацией атомов. Координационное число в ГКЦ решетке равно  $B = 12$ , а в случае вицинальной поверхности оно уменьшается: так координационное число атомов террасы равно  $T = 9$ , а ступени  $S = 7$  (положения указаны на рисунке 1.7 а). Координационное число углового атома *C* зависит от угла разориентации, как показано на рисунке 1.7 б. Для ступеней типа А с {100}-подобной упаковкой на краях ступеней (отмечено квадратом на рисунке 1.7 б) можно определить, что  $C = 10$ , а для типа В с {111}-подобной упаковкой (отмечено треугольником на рисунке 1.7 б)  $C = 11$ . Изменение угла разориентации  $\alpha$  приводит к изменению периодичности ступенчатой решетки, т.е. ступенчатой модуляции поверхностного потенциала, а также относительного содержания атомов *T*, *S* и *C* и, как следствие, всех физических и химических свойств поверхности [13].

Подобные структуры, состоящие из ступеней и террас, обладают тонкими структурными свойствами, влияющими на электронные состояния. Такие характерные особенности лучше всего наблюдаются на изображениях, полученных с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). На рисунке 1.7 в показан снимок вицинальной поверхности Au(788), полученный с помощью СТМ при 300К. Террасы подвержены атомным реконструкциям, а на моноатомных ступенях иногда наблюдаются зубчатые структуры – кинки (от англ. kinks). На реконструкцию террасы существенно

влияет плоскость среза, определяемая углом  $\alpha$ , [13], а плотность кинков напрямую зависит от ориентации ступеней в плоскости.

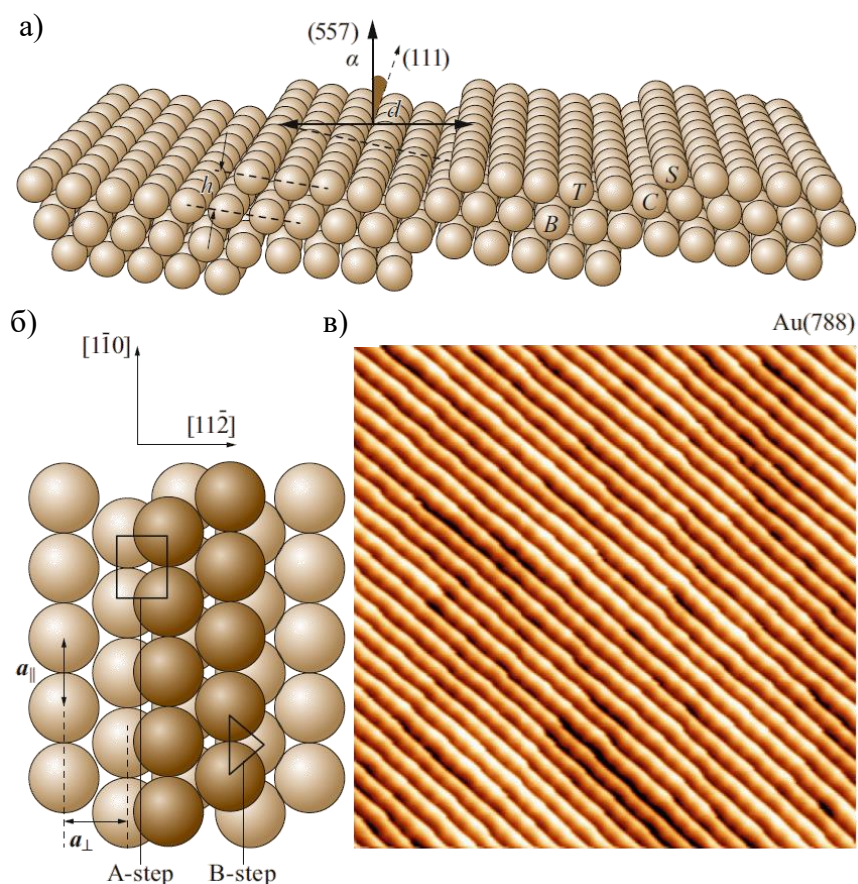


Рисунок 1.7 – а) Атомная структура поверхности (557) ( $\alpha = 9,5^\circ$ ), вицинальная по отношению к высокосимметричной поверхности (1 1 1). б) Вида сверху различных ступеней А- и В-типа, в) СТМ-изображение ( $100 \text{ нм}^2$ ) поверхности Au(788) ( $\alpha = 3,5^\circ$ ), на которой видны прямые моноатомные ступени с низкой плотностью изломов и реконструированных террас

Однако наиболее важным свойством, наблюдаемым на рисунке 1.7 в, является случайное изменение ширины террас вокруг номинального значения  $d$ . Такое явление влияет на любую вицинальную поверхность независимо от угла разориентации  $\alpha$ . Это связано с тепловым возбуждением кинков, что приводит к температурно-зависимому распределению ширины террасы (ТЗРШТ). Форма ширины ТЗРШТ отражает стабильность вицинальной поверхности, что, в свою очередь, имеет фундаментальное значение для понимания тонких изменений в спектре ее электронных состояний.

Из-за ступенчатой структуры и различной координации атомов, уровни энергии электронов на вицинальной поверхности отличаются от уровней энергии плоскости

высокой симметрии (111). На рисунке 1.8 *a* представлены фундаментальные особенности, которые можно наблюдать в двух различных диапазонах энергий: вблизи уровня Ферми в двумерных поверхностных состояниях и на глубоко лежащих остовных уровнях. Энергетические уровни остовных электронов подвергаются энергетическим сдвигам из-за разной координации атомов поверхности на ступени (*S*) и террасах (*T*). Стоит отметить, что поверхностные состояния рассеиваются на краях ступеней, модулируя свои волновые функции. Другими словами, вследствие влияния поверхности, вблизи уровня Ферми образуются уникальные зоны, соответствующие поверхностным электронам.

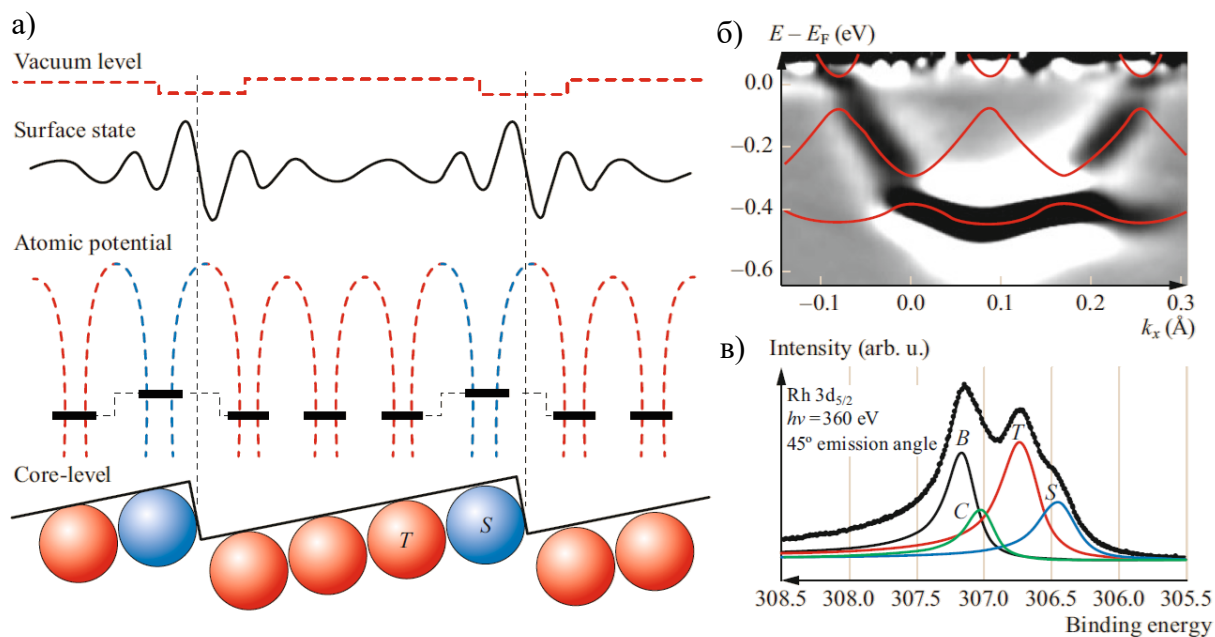


Рисунок 1.8 – Электронные состояния на вицинальной поверхности Au(788):

*a*) поверхностный потенциал (указанный штриховыми линиями). *б*) Состояние Шокли [14]. *в*) Спектр излучения остовных электронов родия на поверхности Rh(335)

Делокализованные поверхностные электроны будут ощущать периодические возмущения кристаллического потенциала на краях ступеней, влияющие на их двумерную дисперсию. Такой потенциал, возникающий на краях ступеней, связан со сглаживанием заряда вокруг атомов ступени, что приводит к результирующему дипольному моменту ступени [15]. Благодаря ступенчатому дипольному потенциалу вицинальная поверхность фактически становится периодической сверхрешеткой, на которой рассеиваются двумерные состояния Шокли. В результате параболическая дисперсия, подобная свободным электронам, разбивается на подзоны, разделенные щелями, размер которых определяет силу ступенчатого дипольного барьера (см. рисунок 1.8 *б*) [16]. Ступенчатый диполь также приводит к локальному уменьшению работы выхода вблизи края ступени.

За счет поверхностных диполей на любой поверхности будет наблюдаться электрическое поле, направленное перпендикулярно поверхности и пропорциональное работе выхода. Это дополнительное электрическое поле, приложенное перпендикулярно плоскости поверхности, приводит к накоплению или истощению заряда вблизи поверхности, что будет изменять и волновую функцию поверхностного состояния, влияя на расщепление Рашбы поверхностного состояния при изменении асимметрии волновой функции вблизи ядра.

В работе [17, 18] показано, что образование дипольного момента на краях ступени может привести к образованию дополнительных состояний, которые также становятся состояниями сверхрешетки, где одномерное краевое состояние ступени может в конечном итоге расщепиться. С другой стороны, изменения в координации атомов на поверхности, будут влиять на энергетические состояния глубоких электронов. Это показано на рисунке 1.8 *в* для вицинальной поверхности Rh(335), где пик  $3d_{5/2}$  основного уровня Rh(335) складывается из четырех вкладов: при наибольшей энергии связи пик объемных атомов (*B*) в приповерхностных слоях, за которым следует небольшой вклад угловых атомов ниже кромок ступеней (*C*), а затем пик от атомов террасы (*T*) и ступени (*S*) с плоскости вицинальной поверхности [15].

Тип ступеньки и плотность кинков приводят к разным средним дипольным потенциалам и, следовательно, к разным силам рассеяния для двумерных поверхностных состояний. Плотность ступеней изменяет параметр сверхрешетки, а также относительное содержание атомов *T* и *S* и, следовательно, физико-химический отклик вицинальной поверхности. Угол разориентации  $\alpha$  может быть выбран для изменения механизмов реконструкции на террасах или для получения сложных ступенчатых сверхрешеток, приводящих к изменению энергетического спектра поверхностных электронов.

Широкое разнообразие структур и электронных состояний, возникающих в зависимости от ориентации поверхности, можно систематически исследовать на образцах изогнутых кристаллов, показанных на рисунке 1.9 *а*. Такие структуры набирают популярность, поскольку они совместимы со стандартными методами и установками, используемыми в науке о поверхности [13, 17, 20–24]. На таких поверхностях ступени располагаются параллельно оси цилиндра, а плотность ступеней плавно изменяется в криволинейном направлении по дуге. Например, образцы Au, Cu и Ag на рисунке 1.9 *а* были сделаны таким образом, чтобы ступени как типа А, так и типа В были разделены высокосимметричной плоскостью (111) в центре. Использование небольших зондов (менее 100 мкм) позволяет сканировать различные кристаллографические ориентации, например,

для проверки характерного сдвига состояния Шокли, зависящего от угла разориентации (рисунок 1.8 в). Исследование зонной структуры проводилось с использованием основного метода – метода фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ФЭСУР). В последнем наличие плоскости (111) в том же образце и плавное изменение угла  $\alpha$  в зависимости от положения поверхности позволяет точно определить величину дипольного потенциала на краях ступенек [17].

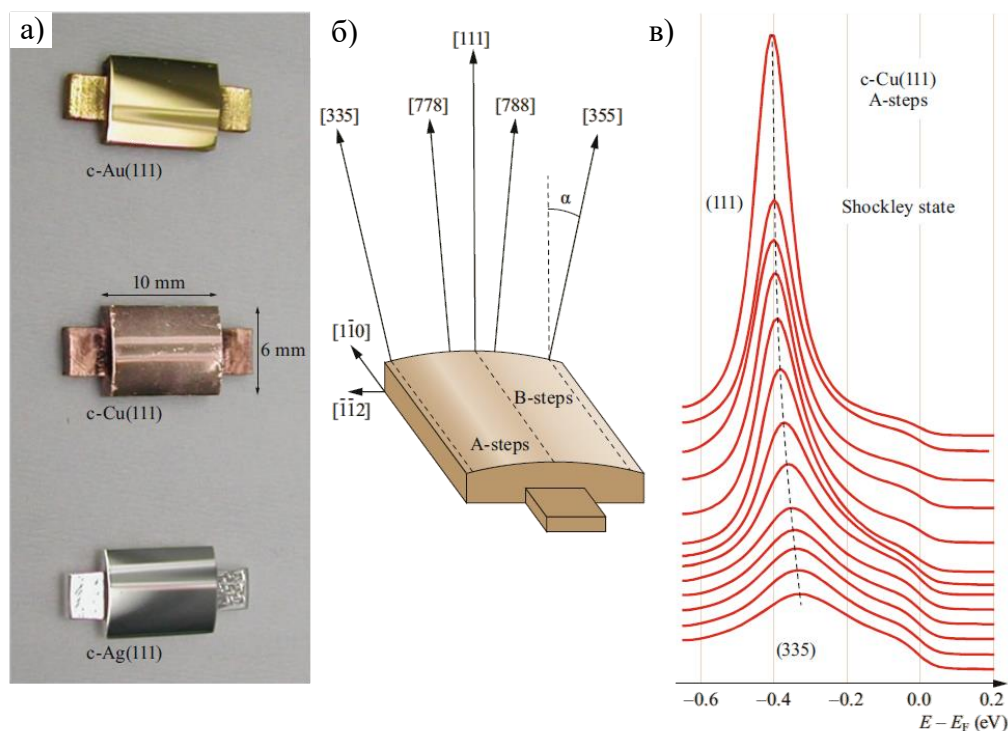


Рисунок 1.9 – а) Фотография образцов монокристаллов Au, Cu и Ag, изогнутых вокруг направления (111). б) Схематическое описание изогнутого образца монокристалла с-(111) с указанными различными поверхностными кристаллографическими ориентациями. в) Результат исследования методом ФЭСУР минимума состояния Шокли, зондированного от (111) до (335) плоскости в кристалле с-Cu(111), демонстрирующем характерный сдвиг энергии, зависящий от террасы

Далее будет рассмотрено современное состояние методов экспериментального исследования и теории электронных состояний на вицинальных поверхностях. Общее понимание особенностей формирования уникальных поверхностных состояний было получено благодаря недавним экспериментам, проведенным на искривленных поверхностях [4, 16, 21–26]. Они четко продемонстрировали тонкие, но важные изменения в спектре поверхностных электронных состояний. Такое понимание проложит путь к рациональному выбору вицинальных плоскостей поверхности для технологических и

исследовательских приложений, а именно для катализа, задач рассеяния электронов и роста наноструктур.

## 1.4 Структура вицинальных поверхностей

Электронные свойства вицинальной поверхности связаны не только с локальной атомной структурой террас и ступеней, но и с особенностями самоорганизации ступеней на наноуровне. Фундаментальной особенностью на локальном уровне является совокупность положений атомов и соответствующих им уровней остовных электронов, хотя также необходимо знать об эффектах релаксации, которые приводят к тонким сдвигам энергии остовных уровней в зависимости от угла  $\alpha$ . Зная особенности релаксации поверхностей также можно объяснить форму ТЗРШТ при тепловом равновесии и механизмы возникновения ступенчатой структуры, т.е. перестройку ступенчатой решетки на наноуровне, которая дополнительно формирует поверхностные электронные состояния.

### 1.4.1 Релаксация атомов на ступенях поверхности

Формирование поверхности приводит к разрыву связей за счет отсутствия атомов в последующих слоях, что приводит к образованию растягивающих напряжений. Такое поверхностное напряжение может быть снято за счет локальной атомной перестройки, т.е. реконструкции террас, а также за счет характерной релаксации кристаллической решетки вблизи ступеней. Согласно расчетам из первых принципов, выполненным с использованием теории функционала плотности, было показано смещение поверхностных атомов относительно ожидаемого положения в объемной решетке (рисунок 1.10).

На рисунке 1.10 *a* стрелки указывают направление, в котором атомы релаксируют по отношению к идеальной ГЦК-решетке, а длине стрелок соответствует относительная величина атомного смещения, затрагивающего все атомы в нескольких ближайших к поверхности слоях. Максимальное смещение соответствует верхнему и нижнему атомам на краю ступени (положения *S* и *C* на рисунок 1.7), которые заметно перемещаются внутрь и наружу. Релаксация затухает от ступеньки как в направлении поверхности, так и в направлении объема с одинаковой константой затухания, как показано на рисунке 1.10 *б, в*. В частности, отмечается, что все атомы террасы *T* отдаляются от краев ступени, т.е. терраса сжимается с боков, что приводит к характерному сдвигу на остовных уровнях.

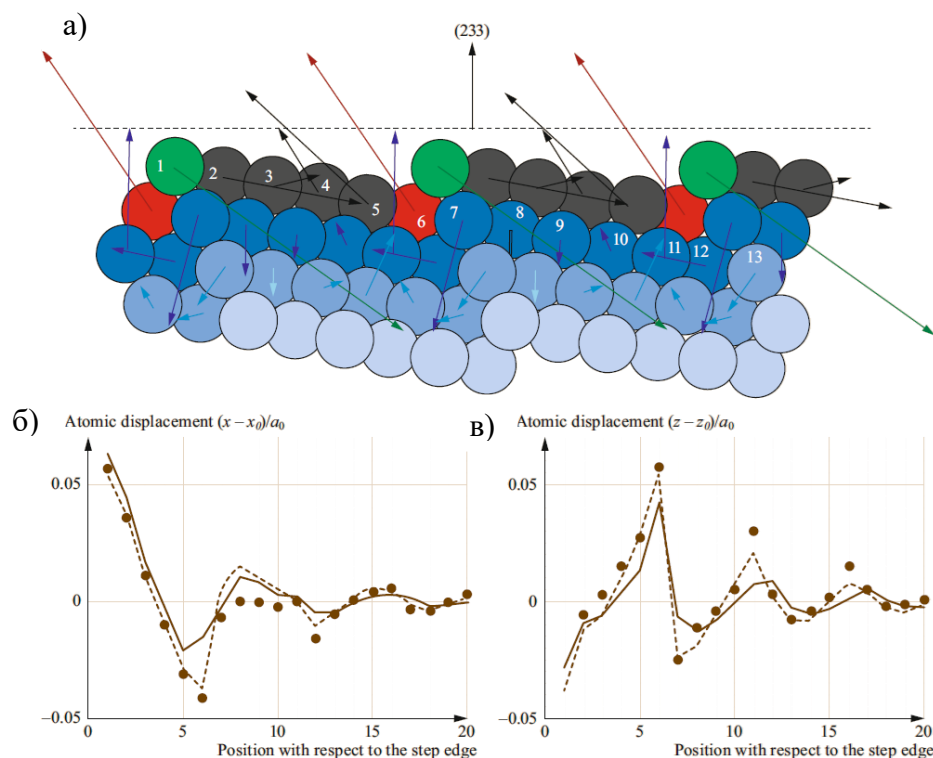


Рисунок 1.10 – а) Результат расчетов релаксации атомных смещений на поверхности Au(233) первопринципным методом. б, в) Затухание релаксации атомной структуры вдали от ступенек, параллельно (см. нумерацию атомов в (а)) и перпендикулярно поверхности соответственно. Точкам соответствуют данные, полученные из теоретических расчетов, аппроксимированные с использованием модели силового дипольного потенциала (сплошная линия). Пунктирные линии соответствуют данным дифракции рентгеновских лучей [25]

Релаксации отдельных атомов вицинальной поверхности, полученные из первых принципов, можно хорошо воспроизвести, предполагая характер силовых линий диполей на краях ступеней, а затем вычисляя линейный упругий отклик атомной решетки. На краю ступени также действует крутящий момент, что объясняет противоположные смещения, показанные для атомов *S* и *C* на рисунке 1.10 а.

#### 1.4.2 Взаимодействие ступеней друг с другом и распределение ширины террасы

В модели сплошных сред форма равновесной поверхности характеризуется минимумом свободной энергии  $\gamma$ . В случае вицинальных поверхностей с одноатомными ступенями,  $\gamma$  можно выразить через угол  $\alpha$  как функцию температуры  $T$

$$\gamma(\alpha) = \gamma_0 + \beta \frac{|\tan \alpha|}{\alpha_{\parallel}} + \frac{B(T)}{\alpha_{\parallel} h^3} |\tan \alpha|^3, \quad (1.15)$$

где  $\gamma_0$  представляет собой поверхностную энергию на единицу площади поверхности,  $\beta$  – энергия ступени на единицу длины,  $h$  высота ступени,  $\alpha_{\parallel}$  – постоянная решетки на поверхности и  $B(T)$  – член, отвечающий за взаимодействие ступеней. К последним относятся так называемое энтропийное взаимодействие  $g(T)$  и упругое ступень-ступень взаимодействие. Энтропийный член  $g(T)$  возникает из-за невозможности пересечения двух смежных ступеней, когда они извиваются на поверхности. Подвижность ступеней активируется за счет теплового возбуждения кинков, и, следовательно, это ключевой компонент для объяснения ТЗРШТ, который характеризует все вицинальные поверхности в тепловом равновесии. На рисунке 1.11 *а, б* показана вицинальная поверхность Pt(335) и Pt(17 18 18) со ступеньками типа А и В, соответственно, и разными углами  $\alpha$ .

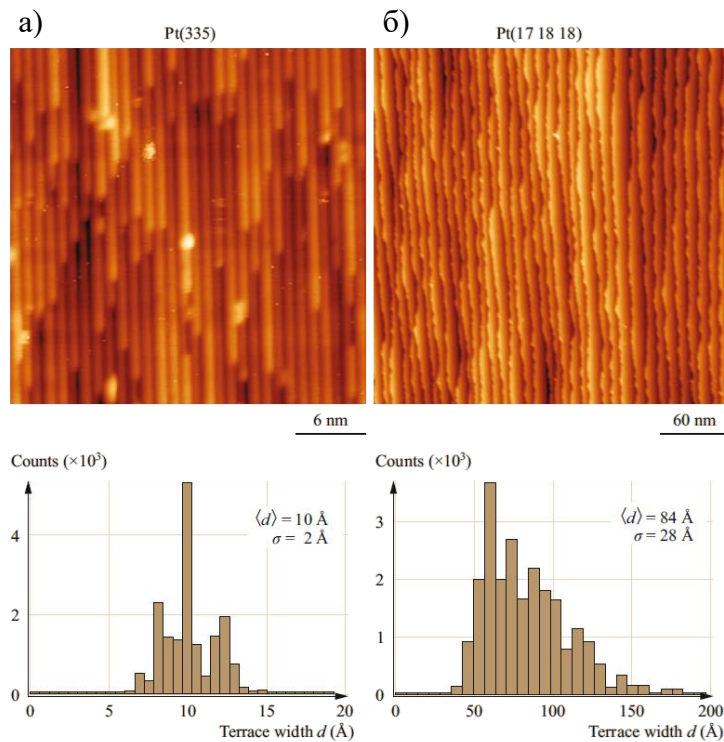


Рисунок 1.11 – СТМ изображения (а) Pt(335) и (б) Pt(17 18 18) с соответствующим анализом гистограмм ТЗРШТ. ТЗРШТ симметричен для узких террас  $\langle d \rangle = 10 \text{ \AA}$  в Pt(335) и асимметричен для широких террас  $\langle d \rangle = 84 \text{ \AA}$  в Pt(17 18 18) [22]

Нижние панели рисунка 1.11 показывают ТЗРШТ в каждом случае, полученном в результате статистического анализа, проведенного на ряде изображений СТМ. Такой анализ отображает средний размер террасы  $\langle d \rangle$  и стандартное отклонение  $\sigma$ , которые указаны на каждой панели. Пик ТЗРШТ близок к ожидаемому значению для



соответствующей идеальной плоскости, но обладает большой шириной и характерной асимметрией, более выраженной для широких террас Pt(17 18 18):  $\langle d \rangle = 8,4$  нм [22].

Температурное распределение ширины террасы высокоиндексной поверхности (17 18 18) шире, чем для более низкоиндексных поверхности (335). Отсюда следует, что в полученной структуре Pt(17 18 18) гораздо больше дисперсия в значениях ширин террас. Поскольку в структуре на поверхности наблюдается большой набор различных террас, то это напрямую влияет на стабильность таких структур. Чем больше вариаций в размере террас, тем больше данная структура способна к реконструированию, то есть является нестабильной. Более того у каждой ступени со своей шириной террасы будет свой механизм влияния на электронные состояния. Поэтому данный разброс также будет отражаться на спиновой текстуре поверхностных состояний, ограничивая возможность контроля над спином электронов.

### **1.5 Энергетические состояния электронов на вицинальных поверхностях благородных металлов**

Поверхность (111) благородных металлов характеризуется объемной запрещенной зоной, которая связывает двумерные поверхностные электронные состояния. Их можно получить, предполагая наличие одномерной квантовой ямы в направлении оси  $z$  [19]. Как показано на рисунке 1.12, такая одномерная квантовая яма определяется объемной запрещенной зоной с одной стороны и вакуумным потенциальным барьером с другой. Энергетические уровни квантовой ямы соответствуют ряду двумерных электронных состояний, расположенных, согласно их ожидаемому значению  $\langle z \rangle$ , на все большем расстоянии от поверхности, что делает их в разной степени чувствительными к поверхностным рассеивателям [27].

Уровень  $n = 0$  квантовой ямы, также называемый собственным состоянием или состоянием Шокли, расположен близко к внешнему атомному слою и, следовательно, очень чувствителен к поверхностным примесям или структурным дефектам, таким как атомные ступени. По мере продвижения к вышележащим состояниям ряда, состояния потенциала ( $n \geq 1$ ) располагаются дальше от поверхности, возмущаясь только возможным искажением уровня вакуума вокруг таких дефектов (рисунок 1.8 *a* [29-30]).

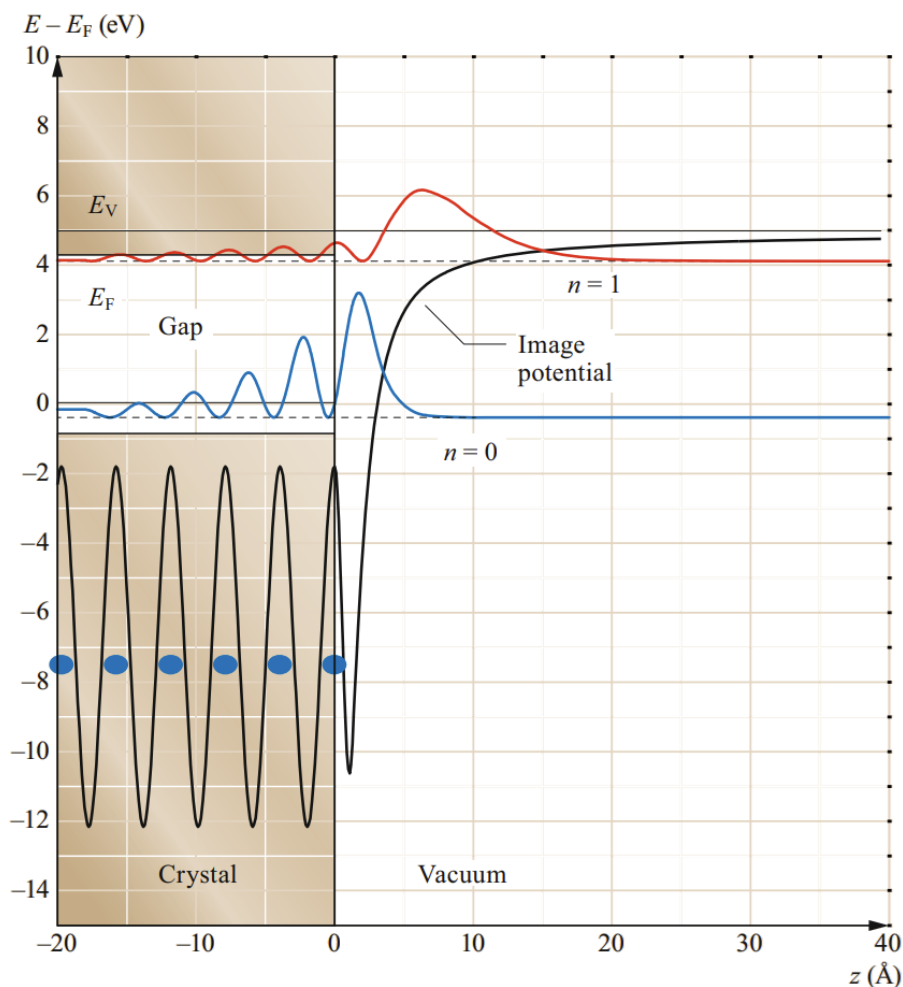


Рисунок 1.12 – Потенциал и плотность вероятности для состояний  $n = 0$  и  $n = 1$  на поверхности Cu(111). Поверхностные электроны захватываются между вакуумным барьером и объемной запрещенной зоной кристалла [28]

Ступенчатая сверхрешетка на вицинальной поверхности представляет собой дополнительный нанопотенциал, который добавляется к потенциалу атомарно плоской поверхности. Дипольные поля, возникающие на некоординированных атомах ступени, порождают полностью анизотропные одномерные ряды периодических потенциальных барьеров. Понимание влияния таких периодических потенциальных барьеров на поверхностные электроны важно. Это повлияет на такие явления, такие как взаимодействие адсорбатов, [31, 32] самовосстановление [33, 34] и химические реакции [35-37]. Даже сама стабильность сверхрешетки может быть связана с окончательной электронной структурой либо посредством электронных межступенчатых взаимодействий [38-39], либо посредством образования энергетических щелей на уровне Ферми [40].

### 1.5.1 Электронные состояния на фасетированных поверхностях

Электронная структура поверхности становится достаточно сложной на вицинальных поверхностях, имеющих периодические фасетки. Как обсуждалось выше, фасетирование вызывается реконструкцией высокосимметричной плоскости террас. Это наблюдается в случаях вицинальных поверхностей Au(111) с углами разориентации от  $4^\circ$  до  $10^\circ$ , что приводит к структуре с широкими ( $d_w = 31-41 \text{ \AA}$ ) и узкими ( $d_n = 13-14 \text{ \AA}$ ) террасами. Для ступеней А-типа фаза  $d_w$  характеризуется одной террасой, а фаза  $d_n$  состоит из нескольких ступеней [13, 14]. Поэтому возникает периодическая сверхструктура с постоянной решетки  $D = d_w + m \cdot d_n$ , где  $m$  зависит от локального угла разориентации. Для ступеней В-типа группы террас формируются как в  $d_w$ , так и в  $d_n$  фазах, что приводит к гораздо большей периодичности  $D$ . Из-за фасетирования состояния Шокли Au(111) расщепляются на зоны с низкой ( $E_B = 0,45 \text{ эВ}$ ) и высокой ( $E_B = 0,29 \text{ эВ}$ ) энергиями, образованными  $d_w$ - и  $d_n$ -фазами соответственно. В ступенях В-типа состояния, образованные  $d_w$  и  $d_n$ , разъединены дополнительной террасой  $d_w$ . В ступенях типа А ступени ступень  $d_w$  окружена двумя террасами  $d_n$ , что позволяет зонам на этих террасах гибридизоваться и приводить к сложной зонной структуре [14]. Такие различия, связанные с типами ступеней, можно наблюдать на изогнутом образце Au(111) [4, 21]. На ступенях как А, так и В типов присутствуют зоны, подобные свободным электронам с расстоянием между зонами, определяемым как  $g_w = 2\pi/d_w$ , и вектором переброса  $g_n = 2\pi/d_n$ . На рисунке 1.13 а представлены энергетические спектры, снятые с помощью метода ФЭСУР в областях как со стороны А, так и со стороны В ( $\alpha_A = 6,4^\circ$  и  $\alpha_B = 6,9^\circ$ ). На ступенях В-типа при отсутствии  $d_w$ - $d_n$  взаимодействий между ступенями появляются независимые  $d_w$ - и  $d_n$ -состояния, накладывающиеся друг на друга (наложение красной и синей линий друг на друга). На ступени А-типа взаимодействие  $d_w$ - $d_n$  приводит к когерентной зонной структуре, состоящей из 2D (дисперсионных) зон с характерным  $2D \Delta k_x = 2\pi/D$  перебросом вблизи  $E_F$ , а также приводит к образованию слабо дисперсионного одномерного расщепленного состояния, подобного состоянию в квантовой яме, при  $E_B = 0,4 \text{ эВ}$ .

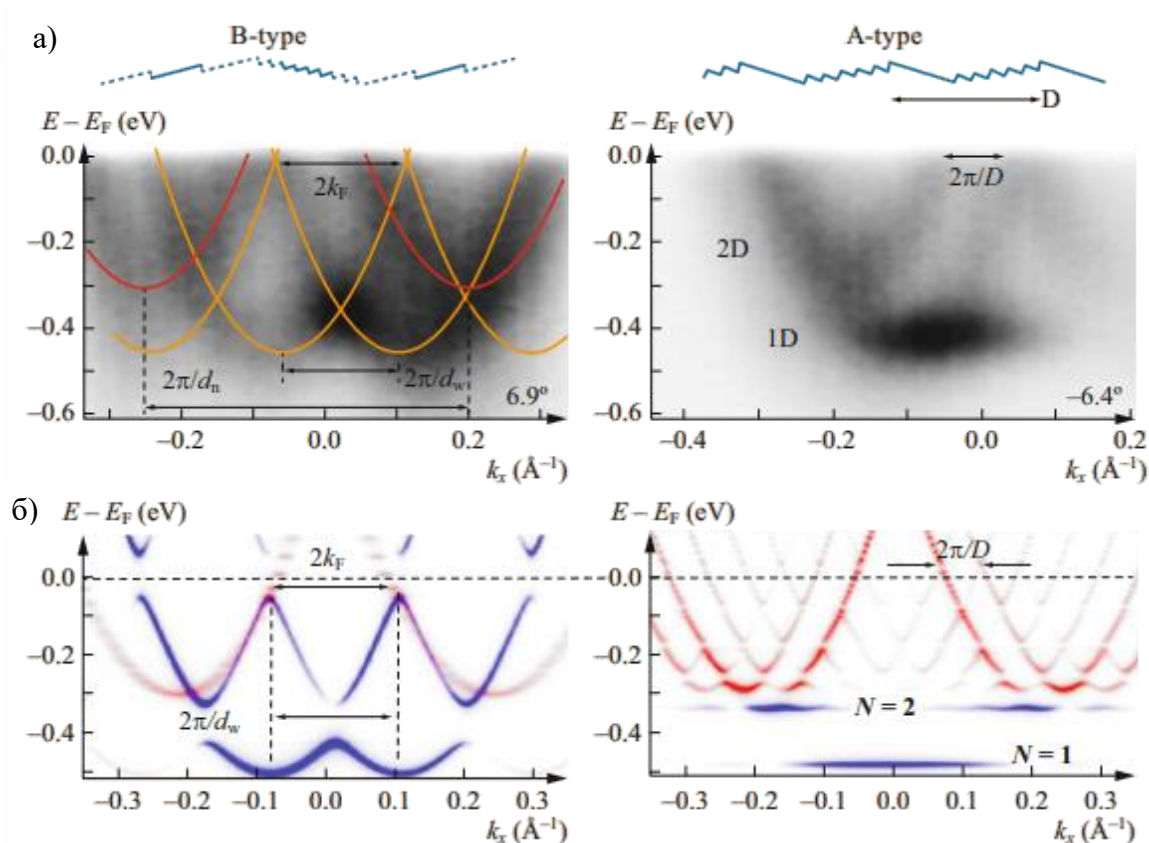


Рисунок 1.13 – а) Состояния электронов, измеренных методом ФЭСУР с энергией фотона 43 эВ на ступенях В-типа (левая панель) поверхности с-Au(111) с углом разориентации  $6,9^\circ$ ; На правой панели представлен снимок ФЭСУР на стороне цилиндра со ступенями А-типа, измеренным под углом разориентации  $6,4^\circ$ . б) Расчетный спектр поверхностей типа В и А (левая и правая панели). Синий и красный цвета соответствуют электронным состояниям с большей вероятностью на гранях  $d_w$  и  $d_n$  соответственно [13]

Несмотря на кажущуюся сложность зонных структур на рисунке 1.13, их можно с хорошей точностью воспроизвести в рамках той же структуры, подобной свободным электронам с учетом ступенчатого потенциала. Слабодисперсионное состояние при  $E_B = 0,4$  эВ, по-видимому, связано с удержанием электронов на одиночных террасах  $d_w$ , тогда как вышележащая совокупность двумерных зон соответствует волновым функциям, которые образованы на  $d_n$  наноразмерных фасетках.

Реконструкция поверхности обычно может быть вызвана небольшим количеством адсорбатов. Поэтому адсорбция на вицинальной поверхности может также приводить к выделению покрытых адсорбатом (реконструированных) и свободных от адсорбата фасеток. Эта опция открывает путь к наблюдению сложных поверхностных электронных

состояний с потенциальной возможностью настройки, просто изменяя покрытие адсорбата в субмонослойном диапазоне.

### **1.5.2 Спиновая текстура поверхностных состояний на вицинальных поверхностях**

В области спинтроники захват спин-импульса, который отвечает за нетрадиционные спиновые текстуры этих материалов, представляет собой новую и эффективную стратегию управления спинами при переносе заряда [41]. Поэтому крайне важно понять спин-зависимые механизмы рассеяния и то, как ступеньки могут действовать как структурные дефекты, которые фильтруют или усиливают спиновый сигнал или даже создают новые спиновые текстуры. В этом отношении вицинальные поверхности могут проложить путь к инженерии спиновой текстуры, спин-поляризованному удержанию или анизотропному переносу заряда и спина.

Модельным примером невырожденной спиновой текстуры является состояние Шокли в Au(111). Значительное взаимодействие типа Бычкова-Рашбы на этой поверхности приводит к расщеплению спиново-вырожденной полосы на две параболические спин-поляризованные подзоны, сдвинутые по импульсу на  $0,026 \text{ \AA}^{-1}$  относительно друг друга [42-44]. Результирующее импульсное распределение вблизи уровня Ферми состоит из двух концентрических окружностей с векторами спиновой поляризации, лежащими в плоскости и касательными к окружностям (рисунок 1.14). Согласно *ab initio* расчетам, наибольший вклад в спиновое расщепление на Au(111) вносит его самый верхний атомный слой [45], что делает его восприимчивым к модификациям при наличии ступенек.

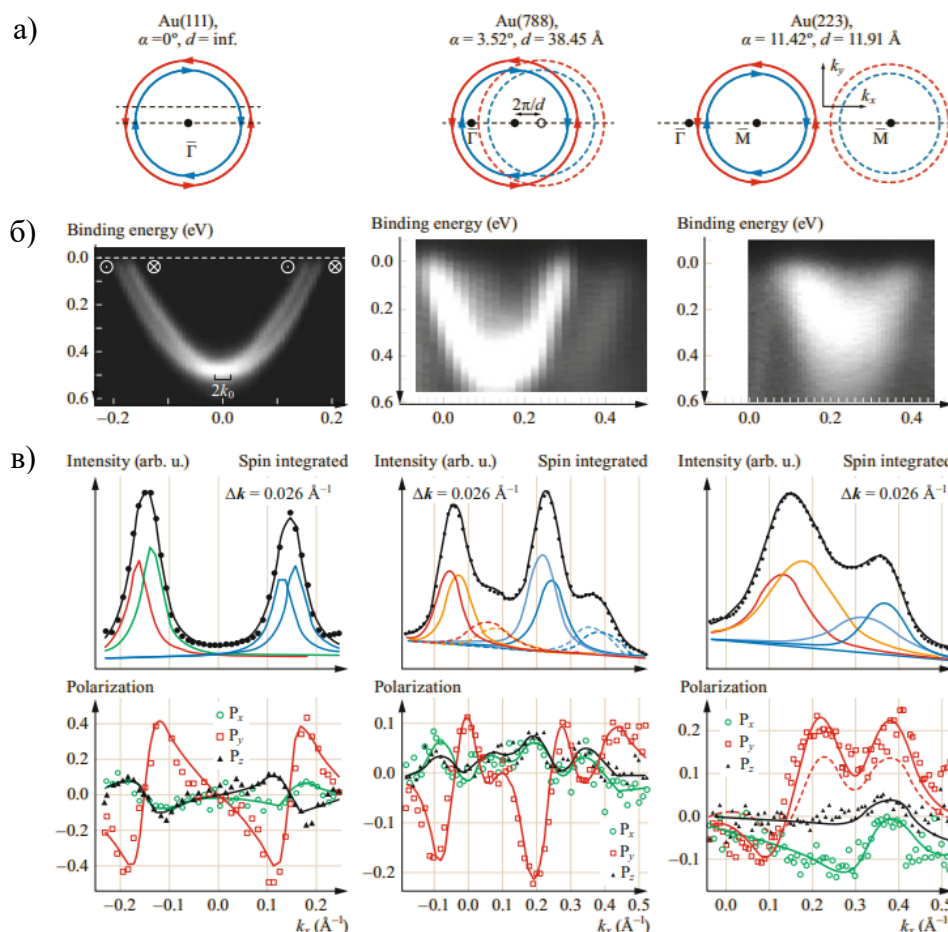


Рисунок 1.14. а) Дисперсионные кривые для углов разориентации  $\alpha = 0^\circ$  (слева),  $\alpha = 3,52^\circ$  (по центру),  $\alpha = 11,42^\circ$  (справа). б) Проинтегрированные по спину дисперсии зон, распространяющихся в направлении перпендикулярно ступеням, снятые с энергией налетающего фотона  $h\nu = 21$  эВ. в) Импульсное распределение со спиновым разрешением, полученные при  $E_F = 50$  мэВ с  $h\nu = 23$  эВ. На верхних графиках показаны интегральные по спину интенсивности, которые включают необходимые пики для соответствия данным и непосредственно под соответствующими кривыми спиновой поляризации для трех пространственных направлений [46]

Таким образом, вицинальные поверхности Au(111) можно использовать для исследования взаимодействия между спин-орбитальным взаимодействием и рассеянием. Это представлено на рисунке 1.14 для Au(788) и Au(223). Измерения ФЭСУР с высоким разрешением показывают пару зон Шокли, расщепленных Рашбой, распространяющихся параллельно ступеням [46], однако уширение, вызванное как уменьшенным временем жизни, так и ТЗРШТ, препятствует наблюдению любых расщепленных полос, перпендикулярных ступеням (рисунок 1.14 б). Только специализированные экспериментальные методы, такие как ФЭСУР со спиновым разрешением, способны

обнаружить тонкость ожидаемых изменений. Верхние панели рисунка 1.14 в, соответствующие кривой распределения импульса (ИР), перпендикулярной ступеням (направление, отмеченное пунктирными линиями на рисунке 1.14 а) [46]. Они показывают, что спиновые текстуры сохраняются при наличии различной плотности ступеней, указывая на то, что ни рассеяние внутри ступенчатой сверхрешетки, ни размытие, вносимое ТЗРШТ, не разрушают общую спиновую структуру. Расщепление Рашбы на поверхности Au(111) наблюдается отчетливо, но на ступенях Au(788) и Au(223) эффекты уширения ТЗРШТ спиновое расщепление размывают.

Количество пиков, используемых для экстраполяции данных, соответствует ожидаемым компонентам, каждый из которых представляет свой собственный вектор вращения. Как следствие, основная и свернутая подзоны по-прежнему демонстрируют 100% поляризацию и сохраняют закручивание спина на поверхности Au(111). Наблюдаемые спиновые текстуры тесно связаны со случаем гладкой поверхности независимо от наличия на поверхности реконструкций в виде зубчиков. Основное отличие обнаруживается в поверхности Au(233) с высокой плотностью ступеней, на которой наблюдается увеличение спинового расщепления  $k$ . Причина этого была интерпретирована с точки зрения эффективного увеличения одного из параметров, определяющих силу взаимодействия Рашбы, а именно внеплоскостного градиента потенциала, который испытывают электронные волновые функции, что также иллюстрируется наблюдаемой зависимостью от индексов Миллера поверхности, наличия адсорбатов или коробление поверхностного слоя.

## 1.6 Электронная структура поверхностных сплавов $\text{Ag}_2\text{Bi}$ , $\text{Ag}_2\text{Pb}$ , $\text{Ag}_2\text{Sb}$

Большое спин-орбитальное расщепление наблюдалось отдельно в кристаллах висмута и свинца, поскольку данные элементы являются самыми стабильными тяжелыми элементами, известными на данный момент [47]. Однако, было отмечено авторами работ [48-51], что осаждение атомов тяжелых элементов на подложки благородных металлов приводит к тому, что поверхностные состояния сильнее расщепляются по спину. В работе [48] была поставлена цель вывести микроскопический механизм зависимости спиновой поляризации от импульса за пределами стандартной модели Рашбы на примере поверхностных сплавов  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  и  $\text{Ag}_2\text{Pb}$ . Рассчитанный спектр представлен на рисунке 1.15. В данной работе выделено четыре основные особенности. Первое связано с наблюдением зоны  $n = 3$ , которое связано с присутствием кубического члена в Гамильтониане Рашбы.

Второе связано с изучением влияния плоскостной и внеплоскостной намагниченности для поверхностного сплава, находящегося в контакте с магнитным слоем, что вследствие дисбаланса спинов «вверх» и «вниз» приводило к смещению точки пересечения парабол относительно точки  $\bar{\Gamma}$ . В качестве третьей особенности было выделено наличие поверхностного состояния в  $L$ -щели  $\text{Ag}(111)$  (отмечено номером  $n = 4$  на рисунке 1.15), в дополнение к состояниям ( $n = 1, 2, 3$ ), связанным со сплавом на поверхностях  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(111)$  и  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ , которое связано с подложкой, происходящее из той же ветви сложной зонной структуры, что и поверхностное состояние на чистом  $\text{Ag}(111)$ . Такое состояние демонстрирует типичное расщепление Рашбы с параметром Рашбы на  $\alpha_R$  на порядок больше, чем на чистой поверхности. Четвертое – отмечена роль гибридизации зон 3 и 1, 3 и 2 в формировании нетривиальной спиновой текстуры, которая выражается в наблюдении резких поворотов спина.

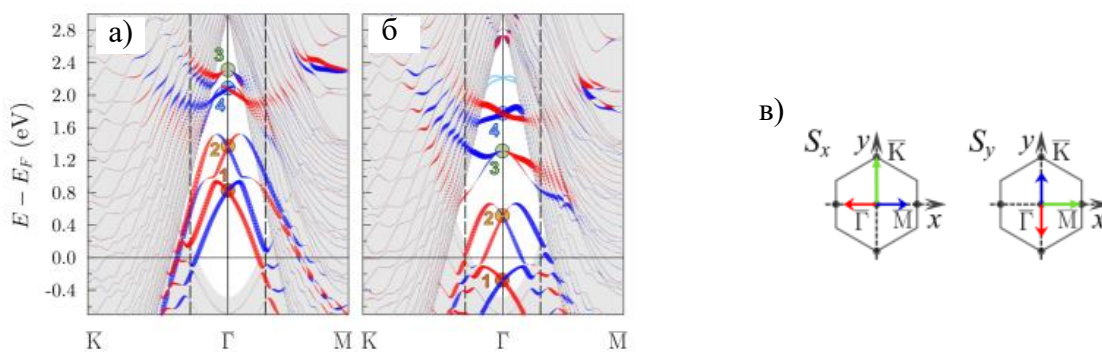


Рисунок 1.15 – Зонная структура а)  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(111)$  и б)  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$  вдоль направлений  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  и  $\bar{\Gamma}\bar{M}$ . в) Цветовое обозначение проекций спина  $S_x$  и  $S_y$  относительно направлений (зеленые стрелки) поверхностной зоны Бриллюэна

Работа авторов [52] посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{Pb}$ , в частности, определению орбитального состава поверхностных зон. На рисунке 1.16 показаны проекции орбиталей в системе  $\text{Pb}/\text{Ag}(111)$  на атомные орбитали  $\text{Pb}$  (рисунок 1.16 а) и  $\text{Ag}$  (рисунок 1.16 б).

Запрещенная зона в проецируемой объемной запрещенной зоне показана непрерывной линией вокруг  $\bar{\Gamma}$ . Видно, что состояние, немного превышающее энергию Ферми в точке  $\bar{\Gamma}$ , принадлежит свинцу и имеет в основном  $sp_z$ -характер. Зона с максимумом 1,8 эВ в точке  $\bar{\Gamma}$ , расходящаяся вниз вдоль линий  $\bar{\Gamma}\bar{M}$  и  $\bar{\Gamma}\bar{K}$ , имеет практически полностью  $p_{xy}$ -характер. Вдоль  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  зона распадается на первоначально рассеивающуюся вниз полосу  $p_{x,y}$ , которая затем меняется на  $sp_z$  и начинает распространяться вверх. Отметим, что в эти две поверхностные зоны также вносят вклад



как атомы свинца, так и атомы серебра (рисунок 1.16 б). В точке  $\bar{\Gamma}$  нижняя зона образована за счет  $s$  состояний серебра, а верхняя – за счет  $d_{xy, x^2-y^2}$  состояний серебра. При этом установлено, что гибридное  $sp_z$  состояние расщепляется на две параболы, что обусловлено совместным результатом спин-орбитального взаимодействия и нарушенной инверсионной симметрии на поверхности.

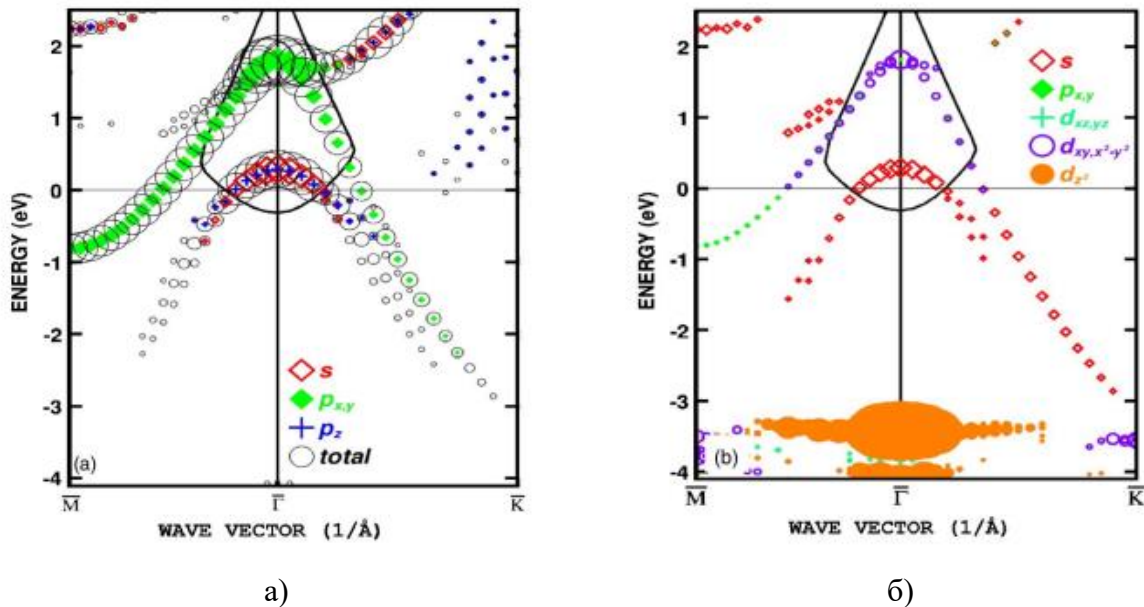


Рисунок 1.16 – а) Проекция орбиталей сплава Pb/Ag(111) на атомные орбитали атомов Pb. Размер символов представляет величину перекрытия. б) Проекция на атомные орбитали поверхностных атомов Ag

Ожидается, что осаждение на кремниевую подложку материалов, демонстрирующих большое спин-орбитальное расщепление, откроет новые перспективы для спинтроники. Так, ищутся способы контроля поведения электронных состояний на уровне Ферми и их спиновой поляризации, что позволит более эффективно использовать перенос электронов и спинов через границы раздела и наноструктуры. Среди тяжелых металлов, проявляющих сильные спин-орбитальные взаимодействия, особое внимание уделяется висмуту в силу экологических причин. Авторами работы [53] как теоретически, так и экспериментально были исследованы поверхностные сплавы BiAg/Ag(111) и BiAg/Ag/Si(111) (см. рисунок 1.17). В результате были отмечены разрывы в спектре. При этом, с увеличением толщины слоя Ag количество зазоров (или квантовых ям) увеличивается, а ширина этих зазоров уменьшается. Это обусловлено гибридизацией поверхностных состояний висмута и  $p$  состояний кремния, которые наблюдаются только в запрещенных зонах из-за квантования. Интересным является то, что расщепленные по спину поверхностные состояния не зависят

напрямую от границы раздела Ag/Si для толщины пленки Ag, превышающей несколько монослоев. Это означает, что результаты для BiAg/Ag(111) [53] могут быть перенесены на кремниевую технологию (т.е. на BiAg/Ag/Si(111)) при комнатной температуре).

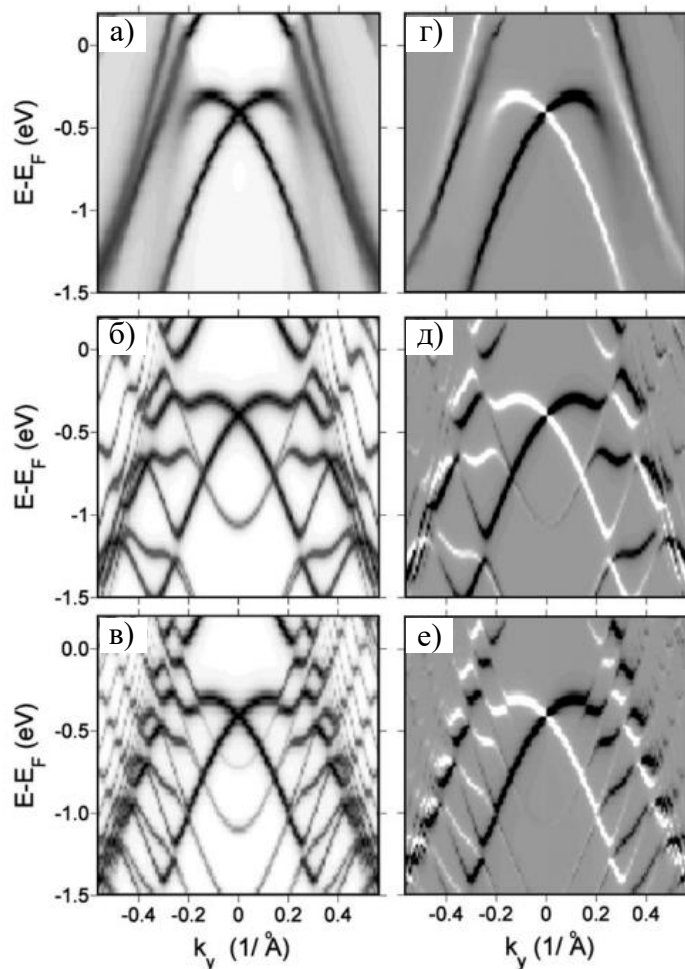


Рисунок 1.17 – Зонная структура сплава BiAg/Ag(111) (а) и BiAg/Ag/Si(111) с толщиной подложки Ag  $d = 10 \text{ \AA}$  (б) и  $d = 19 \text{ \AA}$  (в). Также представлена спиновая текстура соответствующих сплавов. Белый и черный цвета обозначают положительные и отрицательные значения проекций спина

Механизм спинового расщепления зависит не только от величины спин-орбитального взаимодействия, но и от коробления, релаксации и орбитального состава электронных состояний. Модель Бычкова-Рашбы является качественной моделью, поскольку она учитывает только эффективное электрическое поле, действующее на двумерный газ свободных электронов, который объединяет все эти различные вклады в одном единственном параметре. По сути в рамках модели Бычкова-Рашбы пренебрегают влиянием структурных особенностей поверхности, важность учета которых можно продемонстрировать на примере сравнения поверхностных состояний серебра и сурьмы.

Атомы Ag и Sb имеют примерно одинаковый размер и демонстрируют очень схожее спин-орбитальное расщепление. Тем не менее, несмотря на некоторую схожесть, расщепление поверхностных состояний сурьмы на поверхности (111) значительно больше, чем расщепление поверхностных состояний серебра на той же поверхности. В данном случае причиной такого отличия является именно структура, поскольку градиент поверхностного потенциала и атомное спин-орбитальное взаимодействие можно считать величинами одного порядка. Серебро имеет гранцентрированную кубическую структуру, на поверхности (111) которой наблюдается гексагональная решетка, в то время как структура сурьмы является ромбоэдрической. Следовательно, для лучшего понимания спинового расщепления типа Рашбы в поверхностных состояниях необходимо учитывать структурные изменения. Авторами работы [54] экспериментально, с использованием количественных измерений методом дифракции медленных электронов, и теоретически, используя первопринципные расчеты, было исследовано влияние релаксации на энергетические спектры поверхностных сплавов Bi/Ag(111), Pb/Ag(111) и Sb/Ag(111), поскольку авторы работы связывают величину релаксации атомов адсорбата с величиной спинового расщепления. В их работе установлено, что релаксация подповерхностных слоев затухает на четвертом слое, и после четвертого слоя не ожидается значительного отклонения от объемного значения межплоскостного расстояния (2,36 Å). Если для поверхностных сплавов Pb/Ag(111) и Bi/Ag(111) межплоскостные расстояния практически не отличаются от объемных, то следует отметить, что в поверхностном сплаве Sb/Ag(111) расстояние между первым и вторым слоями серебра увеличена примерно на 0,1 Å. Поверхностный сплав Ag<sub>2</sub>Bi демонстрирует наибольшую внешнюю релаксацию, при которой атом висмута выходит из слоя с серебром на величину  $z = 0,65 \pm 0,10$  Å. Внешняя релаксация для Pb/Ag(111) составляет 0,46 Å, и спиновое расщепление является достаточно маленьким  $k_0 = 0,04$  Å<sup>-1</sup>, при этом нижняя *sp<sub>z</sub>*- и верхняя *p<sub>xy</sub>*-зоны избегают друг друга. Также по результатам расчетов получилось, что внешняя релаксация  $z = 0,97$  Å, имеет большее спиновое расщепление  $k_0 = 0,11$  Å<sup>-1</sup> и приводит к пересечению полос между *sp<sub>z</sub>* и *p<sub>x,y</sub>* зонами, однако данный результат не подтверждается экспериментально. Рассматривая поверхностный сплав Sb/Ag(111), было обнаружено, что внешняя релаксация сурьмы составляет 0,07 Å, а спиновое расщепление составляет менее 0,01 Å<sup>-1</sup>. Утверждено, что для систем с похожей кристаллической структурой, таких как Bi и Sb, различный размер спинового расщепления зачастую объясняется разницей в атомной массе.

Подытоживая, согласно источнику [54], сравнивая величину спин-орбитального расщепления поверхностных сплавов Ag<sub>2</sub>Sb, Ag<sub>2</sub>Pb, Ag<sub>2</sub>Bi, что в первом сплаве СО

расщепление минимально ( $\alpha_R = 0,32 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-1}$ ), в третьем – максимально ( $\alpha_R = 3,2 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-1}$ ), а во втором, несмотря на небольшое отличие, в  $\sim 2$  раза меньше, чем в третьем ( $\alpha_R = 1,52 \text{ эВ} \cdot \text{Å}^{-1}$ )

Величина спин-орбитального взаимодействия зависит не только от порядкового номера элемента, а также и от материала подложки. Так, приближенно, величина СОВ прямо пропорциональна атомному номеру и обратно пропорциональна главному квантовому числу ( $\text{СОВ} \sim Z^4/n^3$ ). Однако, эта зависимость не может объяснить отличие в константах Рашбы для Pb и Bi

Важно отметить, что структура поверхности может играть важную роль в спиновом расщеплении, так как она определяет потенциальный ландшафт и оказывает сильное влияние на орбитальное перекрытие и дисперсию зон. Однако в ряде случаев, например, при сравнении спектров поверхностных сплавов Bi/Ag(111) и Bi/Cu(111) было обнаружено, что спин-орбитальная связь подложки может практически не оказывать влияние на спиновое расщепление в поверхностном сплаве. Здесь был сделан вывод, что доминирующую роль играют структурные эффекты, т. е. релаксация атома сплава наружу, которая изменяет орбитальный состав. В этом отношении простой расчет сильной связи показывает, что постоянная Рашбы пропорциональна постоянной решетки. Другое возможное объяснение состоит в том, что спиновое расщепление достигает максимума с дальнейшей внешней релаксацией, приводящей к меньшему спиновому расщеплению. Кроме того, расстояние  $d_{12}$  между поверхностным слоем и подложкой уменьшается для Bi/Ag(111) и увеличивается для Bi/Cu(111) по отношению к объемному межплоскостному расстоянию. В целом, можно отметить следующую тенденцию: большая внешняя релаксация приводит к большему спиновому расщеплению. Отклонения от этой тенденции можно наблюдать при сравнении поверхностных сплавов на двух разных подложках, например, Bi/Ag(111) и Bi/Cu(111), которые объясняются разным орбитальным составом в зонной структуре поверхностного сплава. Кроме того, зоны поверхностного сплава в Bi/Cu(111) смещаются в незанятую часть спектра, что может быть связано с разным переносом заряда на поверхностное состояние из объема Cu по сравнению с объемом Ag [55].

В отличие от традиционной системы типа Рашбы, наличие тяжелых элементов (X) в упорядоченных поверхностных сплавах  $X\text{Ag}_2$ , выращенных на Ag(111), представляют собой идеальный пример для изучения влияния спиновой текстуры на рассеяние электронов. В этих сплавах наблюдались внеплоскостные спиновые компоненты, для которых теория предсказывает сложную плоскостную спиновую текстуру с различной поляризацией, существенно отличающуюся от обычного спинового расщепления Рашбы.

Предыдущие исследования сплава  $\text{BiAg}_2$  показали наличие обратного рассеяния электронов как для занятых, так и для незанятых поверхностных зон. Однако эти результаты были интерпретированы в рамках спин-сохраняющего рассеяния внутри полностью спин-поляризованных зон типа Рашбы, без учета радикально отличающейся спиновой текстуры, описываемой *ab initio* расчетами зонной структуры, где спиновая поляризация каждой ветви незанятой зоны значительно меньше 100% (см. рисунок 1.18 *a*). С этой текстурой спин-орбиты может появиться новый механизм спин-флип, управляемый спин-орбитальным расщеплением, как недавно было предложено в работе [56].

В работе [56] показано, что в области энергий незанятой зоны векторы  $q$  соединяют состояния внутри одной зоны, но с противоположной спиновой поляризацией. Эти внутризонные переходы были бы запрещены, если бы состояния были полностью поляризованы по спину и если бы не были разрешены процессы рассеяния с переворотом спина. Однако спиновое и орбитальное разложение расчетной зонной структуры показывает более сложный случай. Спиновая поляризация состояний в незанятой полосе  $\text{BiAg}_2$  составляет не более 75%, как показано на рисунке 1.18 *a*. Таким образом, перемешиванию орбитальности в процессе рассеяния способствует спин-орбитальный член взаимодействия  $L \cdot S$ , позволяющий электрону рассеяться с  $p_y$ -орбитали со спином в направлении  $+x$  на  $p_x$ -орбиталь со спином в направлении  $-x$ , поэтому отражение электрона от ступеньки связано с рассеянием между  $p_x$ - и  $p_y$ -орбиталями противоположного спина. Подобные орбитальные разложения наблюдались в  $\text{BiCu}_2$  и  $\text{PbAg}_2$ , что позволяет предположить, что рассеяние с переворотом спина является общей чертой этих поверхностных сплавов. При этом, в работе [56] отмечается, что состояния, находящиеся в незанятой области, локализованы в основном на атомах висмута, а в занятой – на поверхностных атомах серебра. Это делает электроны чувствительными к химическому составу ступеней. Для незанятых состояний их локализация на тяжелых атомах  $\text{Bi}$  способствует возмущению  $L \cdot S$ , необходимому для рассеяния с переворотом спина, что делает этот механизм рассеяния, управляемый СОВ, более эффективным в барьерах с более высокой концентрацией атомов  $\text{Bi}$  (ступени А), чем в областях где  $\text{Bi}$  и  $\text{Ag}$  смешаны (шаги В). Это указывает на связь между силой СОВ в области рассеяния и вероятностью обратного рассеяния. Ситуация качественно иная для занятых состояний, которые больше локализованы на атомах серебра и имеют разный орбитальный характер. В этом случае рассеяние с сохранением спина может объяснить наблюдаемые внутризонные переходы (см. рисунок 1.18 *b*). Локализация занятых и незанятых состояний на разных элементах приводит к дополнительному эффекту: если чистые атомные ряды  $\text{Bi}$  и  $\text{Ag}$  чередуются

параллельно ступеням, как в случае А-ступеней, то потенциальный барьер ступеней для каждой зоны окажется сдвинутым в латеральном направлении на один атомный ряд, что согласуется с данными на рисунке 1.18 в. Отметим, что наблюдаемый сдвиг занятого резонанса в сторону восходящей ступени свидетельствует о том, что первый атомный ряд на краю А-ступеньки состоит из атомов Bi, как это схематично представлено на рисунке 1.18 в.

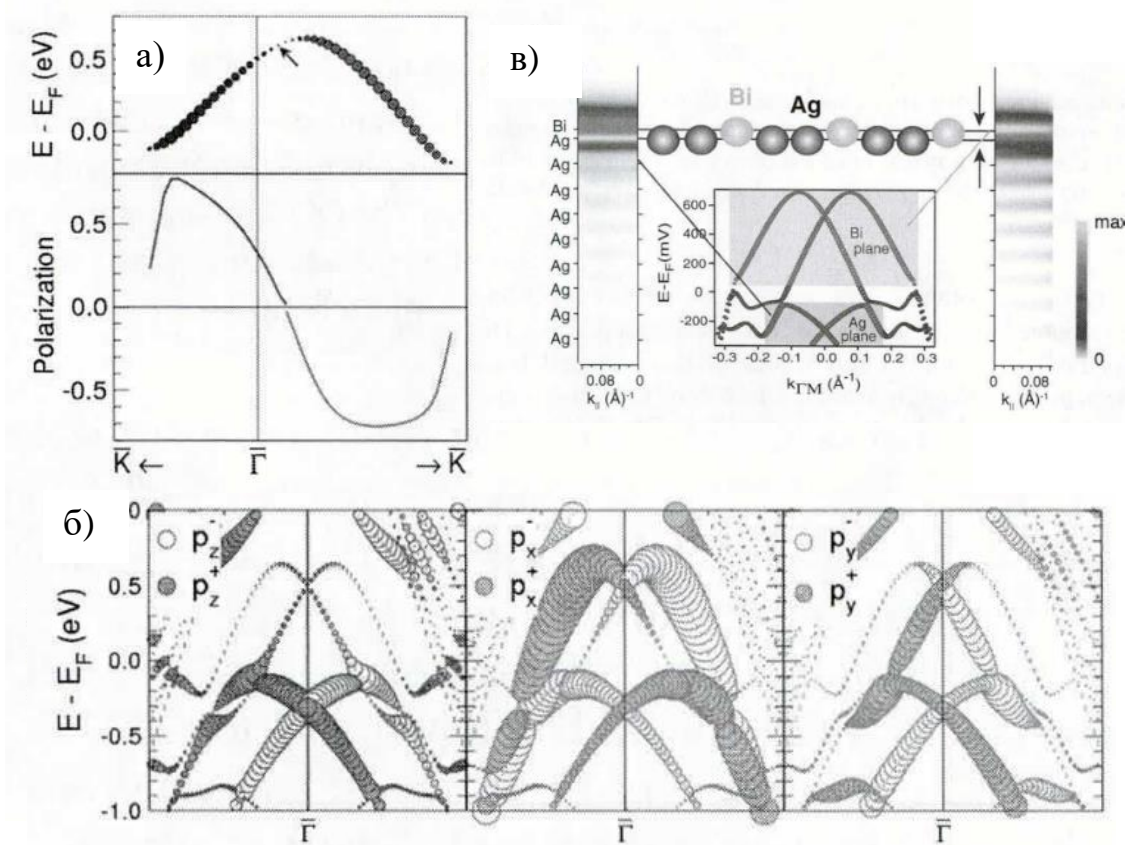


Рисунок 1.18 – а) Дисперсия и спиновая поляризация для ветви незанятых зон, б) Орбитально-разрешенная зонная структура вдоль  $\overline{\Gamma\bar{K}}$ . Размер символов указывает вклад Bi  $p_z$ , (слева),  $p_x$  (в центре) и  $p_y$  (справа) в поверхностное состояние. Противоположные направления вращения показаны полными и пустыми символами. в) рассчитанная ПЭС( $z$ ), интегрированная по плоскости  $z$  параллельной поверхности для двух поверхностных состояний, используя метод [56]

Таким образом, в работе [56] был идентифицирован механизм обратного рассеяния, который не предсказывается в рамках обычных поверхностных состояний типа Рашбы. Это связано с рассеянием между  $p$ -орбиталями с противоположной спиновой поляризацией и вызвано тем же СОВ, которое приводит к запутанной спин-орбитальной текстуре поверхностных состояний. Этот механизм рассеяния очень чувствителен к химическому

составу краев ступенек из-за разной степени локализации занятых и незанятых электронных волновых функций на узлах Ag и Vi. Используя параллельные ступени в качестве резонаторов Фабри-Перо, авторы получили коэффициенты рассеяния для различных типов ступеней и обнаружили, что рассеяние с переворотом спина может привести к полному удержанию краев ступеней из чистого Vi, но к значительной утечке для краев ступеней из смеси Vi-Ag.

Корреляция рассеивающих свойств с атомарным химическим составом ступеней позволяет установить связь между силой СОВ в области рассеяния и вероятностью обратного рассеяния. Также показано, что соответствующая локализация занятых и незанятых зон на плоскостях Ag и Vi бислойа ViAg<sub>2</sub> приводит к смещению элементоспецифических потенциальных барьеров для ступеней, состоящих из чередующихся рядов Vi и Ag. Эти результаты могут быть обобщены и на другие гетерогенные соединения тяжелых металлов с сильным взаимодействием Рашбы и могут быть использованы для инженерного удержания электронов в этих материалах.

Приближаясь к теме работы, согласно известным в настоящий момент экспериментальным исследованиям данных поверхностных сплавов [1, 58-60], интерес для изучения представляют вицинальные поверхности (423) и (1179), поскольку они легко создаются, детектируются в экспериментах и являются наиболее стабильными.

## 2 ОСНОВНЫЕ ПРИБЛИЖЕНИЯ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

### 2.1 Постановка задачи

Точное описание задачи о множестве тел требует решения уравнения Шредингера с  $3N$  связанными пространственными степенями свободы. Для макроскопических систем число электронов довольно велико ( $\sim 10^{23}$  частиц/см<sup>3</sup>), и решение задачи о  $N$  электронах должно быть приближенным [61].

Рассмотрим стационарное уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

где  $\hbar$  – постоянная Дирака,  $m$  – масса частицы,  $\nabla$  – оператор Лапласа,  $\Psi$  – волновая функция,  $U$  – потенциальная энергия частицы,  $E$  – полная энергия частицы.

Тогда уравнение (2.1) можно переписать в виде:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

Здесь  $\hat{H}$  – полный гамильтониан. Внутри кристалла электроны взаимодействуют с ядрами, поэтому полный гамильтониан распишется следующим образом [62]:

$$H = T_e + T_L + V_{ee} + V_{eL} + V_{LL}, \quad (2.3)$$

где  $T_e, T_L, V_{ee}, V_{eL}, V_{LL}$  – операторы кинетической энергии электронов и атомных ядер, взаимодействия электронов друг с другом, электронов с ядром, ядер друг с другом соответственно:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad \hat{T}_L = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2, \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \quad \hat{V}_{LL} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где индексы  $i, j$  и  $I, J$  относятся, соответственно, к электронам и ядрам, через  $Z$  обозначен заряд ядра;  $e$  – заряд электрона.  $M$  – масса ядра.

Волновая функция в общем случае будет зависеть от пространственных и спиновых координат всех ядер и электронов, входящих в систему. Чтобы решить уравнение (2.1), нужно учесть всевозможные взаимодействия между огромным количеством атомов в кристалле. Это является очень трудоемкой задачей, поэтому используется ряд приближений, с помощью которых задачу можно свести к более простому виду [62].



## 2.2 Адиабатическое приближение

В теории электронного строения как молекул, так и кристаллов используют малость отношения массы электронов к массе ядер и вводят так называемое адиабатическое приближение. Вначале рассматривают движение электронов в поле неподвижного ядерного остова (пренебрегают кинетической энергией ядер) и решают электронное уравнение Шредингера (первое уравнение выражения (2.5)):

$$\begin{aligned} H\Psi_{эл.}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) &= E(R)\Psi_{эл.}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}), \\ H\Psi_{ядер}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) &= E\Psi_{ядер}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}), \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$  – совокупности пространственных и спиновых координат всех ядер и электронов. Здесь координаты ядер не являются переменными, по которым проводится дифференцирование, так что собственные функции и собственные значения данного уравнения зависят от координат  $R$  как от параметров.

На втором этапе реализации адиабатического приближения рассматривают движение ядер в усредненном поле  $E(R)$ , создаваемом электронами (второе уравнение выражения (2.5)). Электронные состояния молекулы или кристалла определяются функциями  $\Psi_{эл.}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$  – решениями первого уравнения, а колебательные – функциями  $\Psi_{ядер}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$ , удовлетворяющими второму уравнению [63].

В физике твердого тела обычно рассматривают электронное строение (получаемое при решении уравнения (2.5)) при равновесной конфигурации ядер, которую либо находят из экспериментальных данных, либо рассчитывают путем минимизации функции  $E(R)$ . Таким образом, зная равновесную геометрию ядер в основном состоянии кристалла, можно рассчитать все их свойства, обусловленные движением электронов: распределение электронной плотности и определяемый этим распределением характер химической связи, полную энергию системы и энергию диссоциации ее на невзаимодействующие атомы, энергию переходов при возбуждении электронов и др. Для кристаллов решение электронной задачи позволяет описать его оптические, электрические, магнитные и другие свойства. То есть, расчет электронной структуры кристалла – первый, но очень важный этап квантовомеханического описания кристаллов, поскольку она в конечном счете определяет все основные свойства молекулярных и кристаллических систем.

### 2.3 Зонное приближение

Помимо адиабатического приближения также используется зонное приближение, в рамках которого рассматривается идеальный кристалл с положением атомных ядер, образующих периодическую кристаллическую решетку и подчиняющихся требованиям трансляционной симметрии. Кристалл в рамках этого приближения считается бесконечно протяженным во всех направлениях (объемные расчеты) или только в двух (пленочные расчеты), а на решение уравнение Шредингера накладываются периодические граничные условия [64].

Оператор потенциальной энергии в уравнении Шредингера (2.1) удовлетворяет условию периодичности [62]:

$$U(\vec{r} + \vec{T}) = U(\vec{r}), \quad (2.6)$$

где  $\vec{r}$  – пространственные координаты,  $\vec{T}$  – вектор трансляции решетки Бравэ.

Отсюда следует важное свойство стационарных электронных состояний в кристалле: собственные состояния одноэлектронного гамильтониана могут быть выбраны так, чтобы их волновые функции  $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  имели форму плоской волны, умноженной на функцию  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  с периодичностью решетки Бравэ [64]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.7)$$

где  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$  для всех  $\vec{T}$ , принадлежащих решетке Бравэ, индекс  $\vec{k}$  помогает классифицировать состояния, соответствуя волновому вектору электронов в кристалле.

Это утверждение называется теоремой Блоха. Ее использование позволяет ограничиться решением уравнения Шредингера (2.1) только внутри одной элементарной ячейки кристалла. Система из бесконечного числа связанных между собой уравнений распадается на бесконечное число независимых уравнений для разных значений волнового вектора  $\vec{k}$ , хотя и обычно ограничиваются решением уравнения Шредингера для конечного числа волновых векторов. Применимость зонной теории, однако, ограничивается слабой чувствительностью физических свойств кристалла к нарушениям идеального периодического строения кристаллической решетки – появлению примесных атомов в узлах и междоузлиях, вакансий, искажениям решетки, связанным со смещениями атомов. Особый случай представляют электронные состояния вблизи поверхности кристалла. Во многих случаях нарушения правильного строения кристаллической решетки определяют

физико-химические характеристики кристалла, поэтому их изучение представляет большой интерес [62].

При наличии дефектов в кристалле на них возникают локализованные электронные состояния. Для описания таких систем используют сверхрешетки, допуская периодичность дефектов в кристалле, однако расстояние между соседними дефектами выбирается такое, чтобы взаимодействие между ними было пренебрежимо малым. В этом случае необходимо рассматривать элементарную ячейку, содержащую по меньшей мере несколько десятков или даже больше сотни атомов [62].

## 2.4 Одноэлектронное приближение. Теория функционала электронной плотности

Уравнение Шрёдингера для атомов, содержащих более одного электрона, не может быть решено в аналитическом виде. В связи с этим рассматривают приближённые методы, наиболее существенными из которых является метод самосогласованного поля. Идея метода заключается в том, что каждый электрон в атоме рассматривается как движущийся в самосогласованном поле, создаваемом ядром вместе со всеми остальными электронами.

Построение самосогласованного поля может осуществляться либо методом последовательных приближений (изначально предложенным Хартри) или прямым вариационным методом. Существенно, что вычисления методом самосогласованного поля весьма громоздки, особенно для сложных атомов. Для них применяется другой метод – метод Томаса-Ферми [65]. Основным недостатком последнего метода является недостаточная точность из-за отсутствия в гамильтониане учета квантовых эффектов: обменного и корреляционного взаимодействий. Наиболее универсальным методом расчета зонной структуры твердых тел является метод теории функционала электронной плотности. В основе данного метода лежит фундаментальная теорема, доказанная Хоэнбергом и Коном [66]. Согласно этой теореме, плотность основного состояния  $n(\vec{r})$  связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале  $V_{ext}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = V_{eL}$  однозначно (вернее, с точностью до константы) определяет этот потенциал. В случае вырожденного основного состояния это утверждение справедливо для плотности  $n(\vec{r})$  любого основного состояния. Поскольку плотность  $n(\vec{r})$  определяет число частиц  $N = \int n(\vec{r}) d\vec{r}$  и, согласно теореме Хоэнберга-Кона, потенциал  $V_{ext}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$ , то данной плотности можно сопоставить полный гамильтониан  $H$  электронной системы. Поскольку

количество электронов присутствует в операторе  $V_{ext}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$ , поэтому  $n(\vec{r})$  неявно определяет все свойства, которые можно получить из гамильтониана системы путем решения стационарного или нестационарного уравнения Шредингера (даже при наличии возмущений). Таким образом, среднее значение любой физической величины может быть выражено в виде функционала электронной плотности.

В терминах электронной плотности среднее значение гамильтониана в основном состоянии  $\Psi_0$  имеет вид:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | T + U | \Psi_0 \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle \equiv E[n_0(\vec{r})] = F[n_0(\vec{r})] + \int n_0(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r}, \quad (2.8)$$

где  $n_0(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$  – электронная одночастичная плотность основного состояния. Интегрирование происходит по пространственным и спиновым компонентам. Согласно вариационному принципу Хоэнберга-Кона для любой  $V$ -представимой пробной плотности  $\bar{n}(\vec{r})$  (т.е. такая плотность, которая может быть реализована для некоторого внешнего потенциала) справедливо следующее неравенство  $E[n_0(\vec{r})] \leq E[\bar{n}(\vec{r})]$ .

Этот принцип сводит задачу минимизации энергии по многочастичной волновой функции (как в вариационном принципе Релея-Ритца). В методе минимизация электронной плотности проводится в два этапа. Во-первых, при фиксированной пробной плотности  $\bar{n}(\vec{r})$  проводится поиск условного минимума энергии на классе пробных функций  $\Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha$ , порождающих данную плотность. На втором этапе проводится минимизация по плотности:

$$E = \min_{\bar{n}(\vec{r})} \left[ \min_{\Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha} \left( \langle \Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha | T + V_{ee} | \Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha \rangle + \int \bar{n}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \right) \right] =$$

$$= \min_{\bar{n}(\vec{r})} \left[ F[\bar{n}(\vec{r})] + \int \bar{n}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \right], \quad (2.9)$$

$$F[\bar{n}(\vec{r})] = \min_{\Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha} \left( \langle \Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha | T + V_{ee} | \Psi_{\bar{n}(\vec{r})}^\alpha \rangle \right)$$

Данные теоремы имеют важное значение, однако не предусматривают практических методов для вычисления наблюдаемых величин. Практическое значение метод приобрел только после того, как Кон и Шэм [67] предложили подход для вычисления функционала плотности.

Это приводит уравнение Кона-Шема к проблеме нахождения собственных значений волновых функций, где все величины зависят от плотности электронов [67]:

$$H[n]\varphi_i[n] = \varepsilon_i[n]\varphi_i[n]. \quad (2.10)$$

Здесь  $\varphi_i[n]$  – одночастичная волновая функция  $i$ -го электрона,  $\varepsilon_i[n]$  – полная энергия  $i$ -го электрона.

Таким образом, уравнение для описания независимых электронов, движущихся в эффективном потенциале  $V_{eff}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$  выглядит следующим образом [67]:

$$H_{KSH}[n]\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})\right]\varphi_i(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Здесь  $\hbar$  – постоянная Дирака,  $m$  – масса частица,  $\nabla$  – оператор Лапласа,  $\vec{R}$  – пространственные координаты, описывающие положение ядер.

Эффективный потенциал включает в себя потенциал атомных ядер  $V_{ext}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$ , а также учитывает кулоновское взаимодействие между электронами  $V_H(\vec{r})$  (потенциал Хартри), обменное взаимодействие и электронную корреляцию  $V_{xc}(\vec{r})$ :

$$V_{eff}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) = V_{ext}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Тогда полная энергия реальной системы запишется следующим образом:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_{occ}} \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_I Z_I e \int \frac{n(\vec{r}_i)}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_i)n(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[n],$$

$$E = T_s\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{N_{occ}} + \vec{V}_{ext}[n] + \vec{V}_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.13)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \langle \varphi(\vec{r}) | \sum_{i=1}^{N_{occ}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \varphi(\vec{r}) \rangle,$$

где  $N_{occ}$  – число занятых состояний.

В формуле (2.13) первый член описывает кинетическую энергию невзаимодействующих электронов, второй – взаимодействие электронов с ядрами, третий – взаимодействие электронов друг с другом, четвертый – обменно-корреляционное взаимодействие.

Описание обменно-корреляционного взаимодействия  $V_{xc}(\vec{r})$  (ОКВ) является одной из ключевых задач ТФП и требует понимания того, как его учесть в расчетах. В настоящий момент широкое применение нашли два приближения, используемых для описания ОКВ. Одно из них – приближение локальной плотности (ПЛП), в котором обменно-корреляционный функционал записывается в виде интеграла от некоторой функции пространственных переменных, определяющейся только электронной плотностью в данной

точке пространства. ПЛП возникает в теории электронного газа и оказывается успешным для описания твердых тел трехмерно-периодических систем [68]. Используя разложения для энергии однородного электронного газа, можно вычислить энергию локального обмена [62]:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(\vec{r})d^3r, \quad (2.14)$$

где  $\varepsilon_{xc}(n) = -C_x n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})$  – обменно-корреляционная энергия,  $C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$ .

Однако для описания атомов и молекул, для которых модель однородного электронного газа не может быть использована для описания распределения электронной плотности, ПЛП оказывается довольно грубым приближением. В этом случае используют второе распространенное приближение – обобщенно-градиентное приближение (ОГП). В ОГП обменно-корреляционный функционал, помимо электронной плотности, учитывает ее градиент [69]:

$$E_{xc}[n_\uparrow, n_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}(n_\uparrow, n_\downarrow, \nabla_{n_\uparrow}, \nabla_{n_\downarrow})n(\vec{r})d^3r. \quad (2.15)$$

## 2.5 Решение уравнения Кона-Шема

Решить уравнение Кона-Шема (2.11) – достаточно трудоемкая задача в силу того, что оно является дифференциальным уравнением второго порядка. Самый простой способ – разложить искомую волновую функцию по базису [62]:

$$\varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k},\vec{G}} \varphi_{i,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.16)$$

где  $\vec{K} = \vec{G} + \vec{k}$ ,  $\vec{G}$  – вектор обратной решетки кристалла.

Среднее значение энергии системы электронов в кристалле вычисляется по формуле [70]:

$$\bar{E} = \frac{\int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) H_{KШ} \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r}{\int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r} \quad (2.17)$$

Далее используется вариационный метод для сведения дифференциального уравнения к системе линейных уравнений. Если продифференцировать выражение (2.17) по коэффициентам разложения и приравнять производную к нулю, то получим систему линейных уравнений относительно коэффициентов разложения (секулярное уравнение), определяющая среднее состояние системы с минимальной энергией [70]:

$$\sum_i [\mathbf{H}_i(\vec{k}) - \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}_i(\vec{k})]\mathbf{C}_{i,\vec{k}} = 0, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{H}_i(\vec{k}) = \int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) H_{KШ} \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3 r, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{S}_i(\vec{k}) = \int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3 r. \quad (2.20)$$

где  $\mathbf{H}(\vec{k})$  – матрица гамильтониана,  $\mathbf{S}(\vec{k})$  – матрица перекрытия,  $\mathbf{C}_{i,\vec{k}}$  – матрица-столбец, состоящая из коэффициентов разложения волновой функции,  $\bar{\mathbf{E}}$  – значения энергии при данном волновом векторе  $\vec{k}$ .

Решив систему уравнений (2.18) можно получить коэффициенты  $\mathbf{C}_{i,\vec{k}}$  и построить волновую функцию. Условие разрешимости имеет вид:

$$\det |\mathbf{H}_i(\vec{k}) - \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}_i(\vec{k})| = 0. \quad (2.21)$$

Так как разложение производится по плоским волнам, то можно выделить некоторые преимущества и недостатки. Достоинством является то, что при их использовании достаточно легко рассчитываются матричные элементы Гамильтониана, недостатком – значительно увеличивающийся размер базиса при описании поведения электронов в сильно изменяющемся кристаллическом поле.

## 2.6 Схема самосогласованного расчета

На рисунке 2.1 представлена схема, по которой происходит процесс самосогласования электронной плотности в кристалле. В качестве исходных данных выступают порядковый номер химического элемента в периодической таблице Д. И. Менделеева и координаты расположения атомов в решетке. Рассчитываются атомные зарядовые плотности.

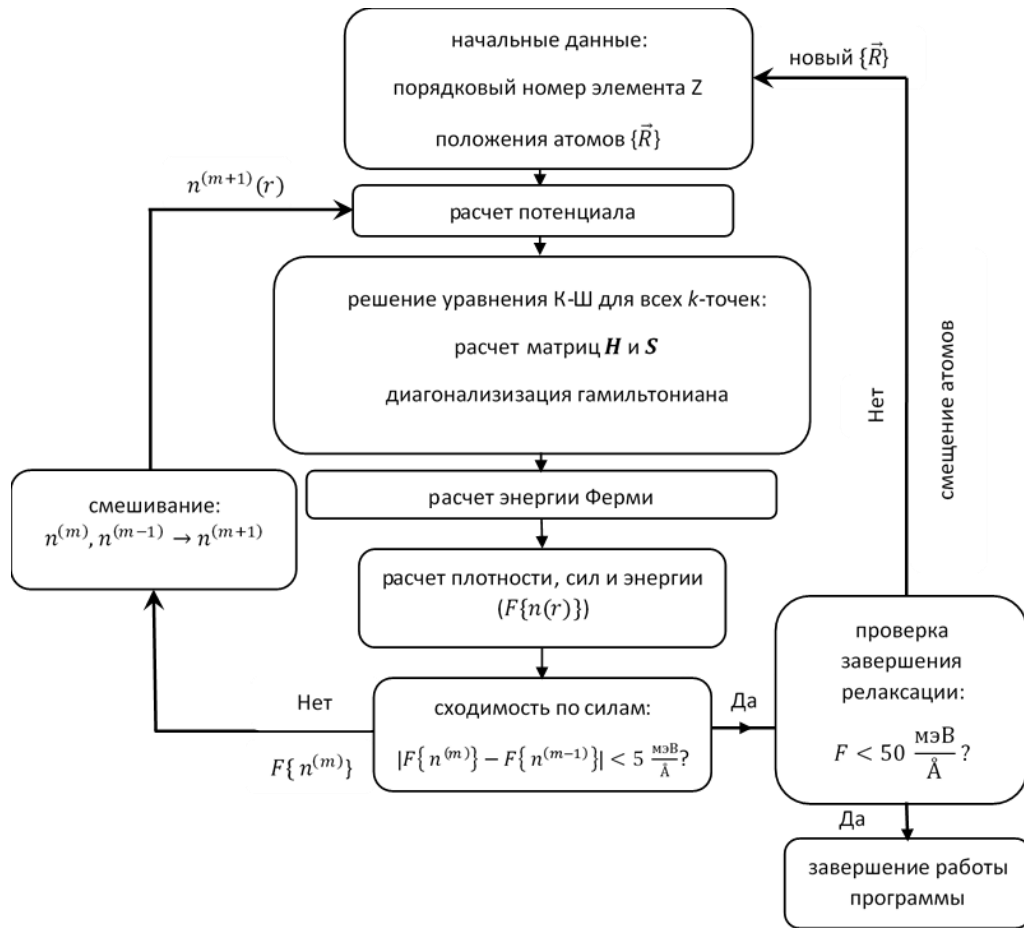


Рисунок 2.1 – Блок-схема реализации процедуры самосогласования электронной плотности в кристалле

Стартовая зарядовая плотность электронов в рамках самосогласованного расчета рассчитывается часто как суперпозиция зарядовых плотностей отдельных изолированных атомов. По формулам (2.12)–(2.15) вычисляется эффективный потенциал, фигурирующий в уравнении Кона-Шема (2.11). Далее, чтобы найти энергию в формуле (2.17), необходимо вычислить коэффициенты разложения волновой функции. Уравнение (2.18) для этого сводится к виду:

$$\mathbf{H}(\vec{k})\mathbf{C}_{i,\vec{k}} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{C}_{i,\vec{k}} \quad (2.22)$$

$$\bar{\mathbf{E}} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}(\vec{k}) \quad (2.23)$$

Диагоналируя матрицу гамильтониана, получаем собственные значения энергии  $\bar{\mathbf{E}}$  для каждого волнового вектора  $\vec{k}$ . Расчет энергии и нахождение волновых функций производится путем интегрирования по первой зоне Бриллюэна [70]. Интегрирование производится так, что в ходе каждой итерации последовательно для всех  $\vec{k}$  в  $k$ -пространстве в зоне Бриллюэна рассчитываются значения энергии и волновых функций, а



затем по всем этим точкам выполняется численное интегрирование [70]. Точность расчетов зависит от количества  $k$ -точек, которые использованы в расчете.

Зная  $\bar{E}$ , находятся коэффициенты разложения  $C_{i,\vec{k}}$ . Таким образом определяется искомая волновая функций электронов (2.16). Далее устанавливается энергия Ферми путем интегрирования всех  $\bar{E}$  по всем  $\vec{k}$ , после чего определяется, какие состояния являются занятыми, а какие – свободными. В дальнейшем используются только занятые состояния, и для них рассчитывается электронная плотность.

Для получения искомой (реальной) электронной плотности проводятся самосогласованные расчеты, в которых уравнение Кона-Шема (2.11) решается итеративно до достижения требуемой сходимости по электронной плотности: до тех пор, пока входная электронная плотность или полная энергия системы не станут близкими к выходным значениям в пределах требуемой точности (рисунок 2.1). Поскольку потенциал атомных ядер явно зависит от положения всех атомов, которые меняются в ходе оптимизации атомной структуры (каждого шага алгоритма молекулярной динамики), то после выполнения условия самосогласования для электронной плотности происходит смещение атомов с некоторым шагом  $\{\bar{R}(t) \rightarrow \bar{R}(t + \Delta t)\}$  согласно силам, действующим на них, и процедура самосогласования повторяется с самого начала для новых положений атомов [70]. Так продолжается до тех пор, пока силы, действующие на атомы системы, не будут меньше 50 мэВ/Å.

## 2.7 Метод псевдопотенциала

Как известно, количество базисных функций определяет скорость нахождения собственных векторов гамильтониана и собственных значений. Следовательно, необходимо, чтобы собственные векторы гамильтониана раскладывались по минимальному числу базисных функций для максимально расчета заданной точности. С данной точки зрения метод псевдопотенциала является достаточно эффективным. [71]. В области вблизи ядра, где волновая функция осциллирует достаточно сильно, предлагается использовать некоторую псевдоволновую функцию, а в межатомной области, где волновая функция ведет себя плавно, – линейную комбинацию плоских волн [71]. Теперь задача включает в себя псевдовалентные электроны и псевдоионные остовы. Свойства псевдоиона таковы, что его потенциал вне некоторого радиуса обрезания  $r_c$  совпадает с потенциалом истинного иона, но внутри этой сферы он гораздо слабее. Как раз слабость внутреннего

потенциала и есть главное в теории псевдопотенциала. Уравнение Шредингера в этом случае решается внутри сферы радиуса  $r_c$  гораздо легче, так как искомая волновая функция разлагается по гораздо меньшему количеству базисных функций.

Метод псевдопотенциала появился при исследовании условия ортогональности пробных функций основным состояниям. В методе ортогонализованных плоских волн истинную волновую функцию раскладывают по базису плоских волн, ортогонализованных к состояниям остова. Каждая ортогонализованная плоская волна может быть записана следующим образом [71]:

$$\varphi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} - \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c \quad (2.24)$$

Коэффициенты  $b_c$  можно найти из условия ортогональности волновых функций:

$$b_c = \int \psi_{\vec{k}}^c e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.25)$$

Поскольку плоские волны и волновые функции основных электронов удовлетворяют теореме Блоха, то и реальные волновые функции также будут удовлетворять этой теореме [71]:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \varphi_{\vec{G}+\vec{k}}, \quad (2.26)$$

где  $\varphi_{\vec{G}+\vec{k}}$  – псевдволновая функция.

Если подставить данную функцию в уравнение Шредингера, можно получить уравнение для псевдволновой функции, которое будет эквивалентно уравнению для истинной волновой функции, что подтверждает корректность и рациональность данного метода.

Важным шагом в развитии метода псевдопотенциала стал переход к сохраняющим норму псевдопотенциалам. Они позволяют использовать базисный набор со значительно более низким порогом (частота высшей моды Фурье) для описания электронных волновых функций и, таким образом, обеспечивают правильную численную сходимость с разумными вычислительными ресурсами. Сохраняющие норму псевдопотенциалы имеют следующие свойства [72]:

1. Реальные и псевдовалентные собственные значения согласуются для выбранной атомной конфигурации.
2. Реальные и псевдоатомные волновые функции согласуются за пределами выбранного  $r_c$ .
3. Интегралы от 0 до  $r$  реальной и псевдо зарядовой плотности согласуются для  $r > r_c$  для каждого валентного состояния (сохранение нормы).

4. Логарифмические производные действительной и псевдоволновой функций совпадают при  $r > r_c$ .

В последствии Вандербильттом была выдвинута концепция ультрамягких псевдопотенциалов, которые уже не должны удовлетворять условию сохранения нормы. Идея этого подхода заключается в том, что внутри  $r_c$  накладывается требование равенства псевдо- и полноэлектронных волновых функций, а в случае  $r > r_c$  псевдоволновой функции разрешено быть более «мягкой» (то есть псевдоволновая функция валентных электронов содержит относительно малое число плоских волн [73]).

## 2.8 Понятие обратной решетки

Под обратным пространством обычно понимают пространство волновых векторов, которое получается из реального (трехмерного пространства координат атомов) в результате преобразований Фурье [74]. Соответственно, обратная решетка Бравэ – это решетка в пространстве волновых векторов. Связь между векторами трансляций в обратном и прямом пространствах [75] (см. рисунок 2.2) имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \\ \vec{c}^* &= 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}},\end{aligned}\tag{2.27}$$

где  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  – вектора прямой решетки,  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  – вектора обратной решетки

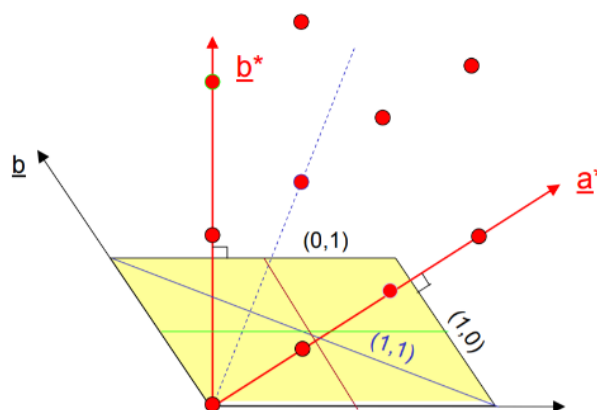


Рисунок 2.2 – Пример построения обратной решетки в двумерном случае

## 2.9 Ячейка Вигнера-Зейтца

Для обсуждения энергетических спектров, необходимо рассмотреть несколько важных понятий. Одним из них является примитивная ячейка, объемом которой в результате трансляционной симметрии, свойственной кристаллу, можно заполнить все его пространство, без перекрытий и пустых промежутков. Примитивная ячейка содержит только один узел решетки (если она выбрана таким образом, что не содержит точек на поверхности). Следовательно, если  $n$  – плотность узлов в решетке, а  $v$  – объем примитивной ячейки, то  $nv = 1$ , поэтому  $v = 1/n$ . Поскольку этот результат справедлив для любой примитивной ячейки, то примитивная ячейка может быть абсолютно разной формы [76].

Так как можно выбрать такую примитивную ячейку, которая обладала бы полной симметрией решетки Бравэ, то наиболее известным примером подобного выбора является ячейка Вигнера-Зейтца. Ячейка Вигнера-Зейтца с центром в некотором узле решетки есть область пространства, каждая часть которого лежит ближе к этому узлу, чем к любому другому узлу решетки. Из трансляционной симметрии решетки Брва следует, что если ячейку Вигнера-Зейтца с центром в одном из узлов решетки сместить на вектор решетки, соединяющий два ее узла, то она должна переходить в ячейку Вигнера-Зейтца, центром которой является второй узел. Поскольку ближайшим соседом каждой точки пространства является лишь один узел решетки, то она будет принадлежать только той ячейке Вигнера-Зейтца, центром которой является этот узел решетки. Следовательно, если подвергнуть ячейку Вигнера-Зейтца трансляциям, определяемым всеми векторами решетки, то она заполнит все пространство без перекрытия, т. е. ячейка Вигнера-Зейтца представляет собой примитивную ячейку [76]. На рисунке 2.3 показан пример построения ячейки Вигнера-Зейтца для двумерной решетки Брва.

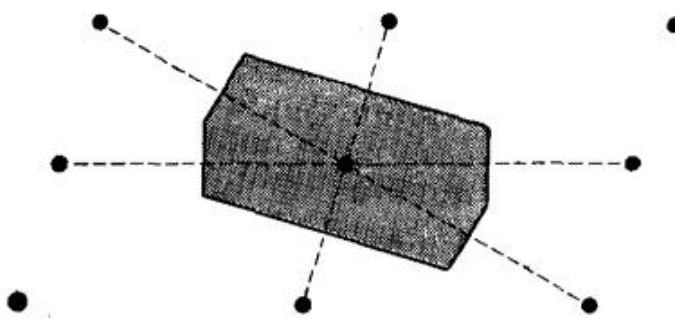


Рисунок 2.3 – Ячейка Вигнера-Зейтца для двумерной решетки Брваэ [76]

## 2.10 Первая зона Бриллюэна

Элементарную ячейку Вигнера-Зейтца для обратной решетки называют первой зоной Бриллюэна. Несмотря на то, что термины «ячейка Вигнера-Зейтца» и «первая зона Бриллюэна» относят к идентичным геометрическим построениям, они все же используются для обозначения примитивных ячеек в разных пространствах. Однако первой зоне Бриллюэна некоторой решетки Бравэ в  $k$ -пространстве, всегда можно сопоставить ячейку Вигнера-Зейтца в  $r$ -пространстве (связанной с какой-то кристаллической структурой). Так, например, для ОЦК решетки обратной является ГЦК решетка, и первая зона Бриллюэна ОЦК решетки есть просто ГЦК решетка Вигнера-Зейтца и наоборот (рисунок 2.4) [76].

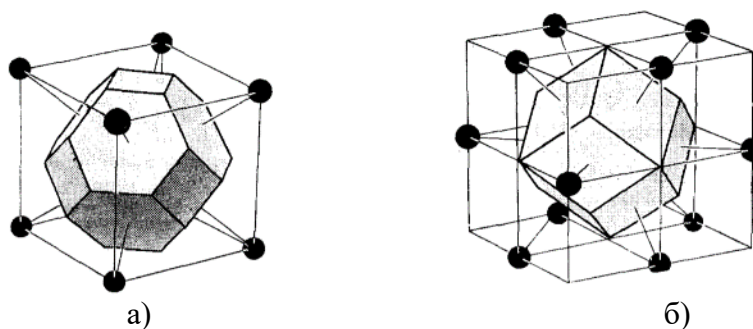


Рисунок 2.4 – а) Ячейка Вигнера-Зейтца для ОЦК решетки Бравэ, б) Ячейка Вигнера-Зейтца для ГЦК решетки Бравэ

Определённые точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна получили специальные обозначения. Так центр зоны Бриллюэна (точка с нулевым значением квазиимпульса) обозначается греческой буквой  $\Gamma$  (см. рисунок 2.5). Если электронные зоны в зонной структуре кристалла пронумерованы, то к букве добавляют индекс, который соответствует номеру зоны:  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_2$  и т.д. [77]. Точки на краю зоны Бриллюэна обозначаются латинскими буквами (X, L и т. д.), а прямые, которые ведут к ним, греческими буквами ( $\Delta$ ,  $\Lambda$  и т. д.). Система обозначений зависит от строения зоны Бриллюэна для данной кристаллической решётки [77].

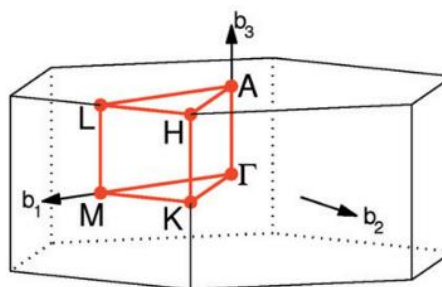


Рисунок 2.5 – Зона Бриллюэна для гексагональной ячейки [77]

Понятие зоны Бриллюэна важно для построения дисперсионных кривых. Дисперсионные кривые представляют собой графики зависимости энергии частиц от волнового числа.

## 2.11 Элементы зонной теории

Состояние электрона в кристалле  $\psi(r)$  с энергией  $E_m(k)$  характеризуется непрерывным квантовым числом  $k$  и номером энергетической зоны или номером ветви  $m$ , спектра, если зона включает несколько ветвей. Предполагается, что  $k$  лежит в пределах первой зоны Бриллюэна. На рисунке 2.6 представлены три зонные схемы [75]:

а) Расширенная зонная схема, в которой различные энергетические зоны размещены в  $k$ -пространстве в различных зонах Бриллюэна.

б) Схема приведенных зон, в которой все энергетические зоны размещены в первой зоне Бриллюэна.

в) Периодическая зонная схема, в которой каждая энергетическая зона периодически повторяется во всех зонах Бриллюэна.

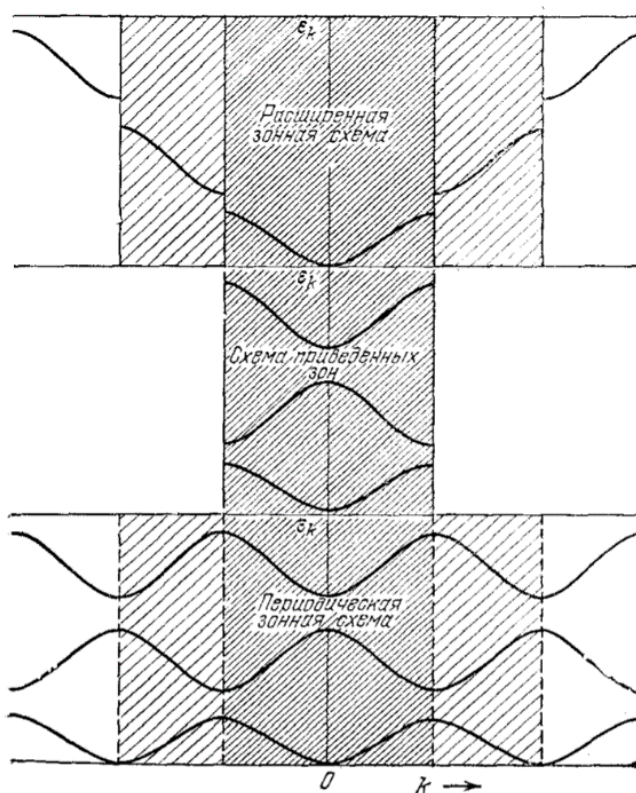


Рисунок 2.6 – Три первые энергетические зоны для простейшей системы атомов, находящихся в линейной цепочке [75]

Каждая ветвь  $m$  генетически связана с определенным уровнем атомов, составляющих кристалл. В  $k$ -пространстве существуют точки, в которых несколько состояний  $\psi(\mathbf{r})$  с определенным  $k$  имеют одну и ту же энергию, т. е. соответствующие ветви спектра касаются или пересекаются. Существование и положение этих вырожденных точек, как правило, обусловлено пространственной группой симметрии кристалла, а также требованиями, накладываемыми условием инвариантности к инверсии времени. Такое вырождение может возникать не только в изолированных точках зоны Бриллюэна, но и на осях симметрии и её гранях. Наряду с вырождением, обусловленным условиями симметрии, пересечение ветвей спектра в изолированных точках может быть и случайным. При наличии точек вырождения одному и тому же интервалу энергий могут соответствовать несколько ветвей спектра (вырожденная зона). Как правило, вырожденные зоны возникают из вырожденных состояний изолированного атома. Наряду с этим в кристалле могут перекрываться и ветви, произошедшие из разных атомных уровней. Такое перекрытие может не сопровождаться возникновением точек вырождения. Интервалы энергий, в которые попадают одна или несколько ветвей спектра, называются разрешёнными зонами и, интервалы, в которые ни одна из ветвей не попадает, – запрещёнными зонами. Иногда каждой из ветвей спектра  $E_m(k)$ , соответствующих разным разрешённым зонам, сопоставляют свою  $m$ -ю зону Бриллюэна, рассматривая спектр электронов во всём  $k$ -пространстве. Такая схема, называемая схемой расширенных зон (рисунок 2.6), удобна при описании почти свободных электронов, т. к. при этом сохраняется соответствие между волновым вектором электрона в кристалле и волновым вектором свободного электрона [76].

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА  
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И  
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>
ОБМ11	Терентьевой Дарье Витальевне

<b>Школа</b>	<b>ИЯТШ</b>	<b>Отделение школы (НОЦ)</b>	<b>ОЭФ</b>
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	03.04.02. Физика

**Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:**

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет проекта – не более 453 866 руб., в т.ч. затраты по оплате труда – не более 300 510 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	В соответствии с ГОСТ 14.322-83 «Нормирование расхода материалов» и ГОСТ Р 51541-99 «Энергосбережение. Энергетическая эффективность»
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Налоговый кодекс Российской Федерации

**Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:**

1. Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ	Определение сильных и слабых сторон проекта, возможностей и угроз его реализации
2. Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок	Формирование бюджета НТИ

**Перечень графического материала**

1. Матрица SWOT
2. График проведения и бюджет НТИ

<b>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал консультант:**

<b>Должность</b>	<b>ФИО</b>	<b>Ученая степень, звание</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
Доцент ОСГН	Маланина Вероника Анатольевна	к.э.н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

<b>Группа</b>	<b>ФИО</b>	<b>Подпись</b>	<b>Дата</b>
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна		



#### **4 ОЦЕНКА КОММЕРЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА И ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ С ПОЗИЦИИ РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТИ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ**

В рамках текущей работы проводится моделирование поверхностных сплавов  $\text{BiAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$ ,  $\text{SbAg}_2$  на поверхностях (111) и (423) серебра. Моделирование проводилось в пакете программ Abinit на высокопроизводительном сервере НРС-РНТД, принадлежащему Томскому Политехническому университету.

В настоящее время электроника основана на использовании процесса переноса заряда электрона. Однако, возможности традиционной полупроводниковой электроники в части миниатюризации и быстродействия подходят к концу, что приведет к нарушению закона Мура в ближайшее время. Для увеличения быстродействия вычислительных устройств предлагается использовать не только заряд, но и спин в качестве переносчика информации. В связи с этим возникает необходимость разработки новых материалов, которые будут являться проводниками тока, и в которых электронные состояния которых могут быть разделены по спину. Примером таких материалов могут быть поверхностные сплавы с осажденными атомами тяжелых элементов, например, висмута или свинца на поверхностный слой благородных металлов, в частности, 111 серебра. Однако, на электронный транспорт влияет также и тип поверхности. Это достигается путем создания вицинальных поверхностей, которые состоят из чередующегося набора террас и ступеней. Воздействие ступенчатого потенциала на поверхностные электронные состояния Рашбы могут привести к новым механизмам рассеяния электронов, что может быть привлекательным в задачах спинтроники.

##### **4.1 SWOT-анализ**

Первый этап заключается в описании сильных и слабых сторон проекта, в выявлении возможностей и угроз, путем проведения SWOT-анализа, результаты которого представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Матрица SWOT-анализа

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>

	<p>С1. Заявленная экономичность и энергоэффективность метода расчета.</p> <p>С2. Легкий интерфейс управления</p> <p>С3. Безопасность проведения исследований.</p> <p>С4. Упрощенность подготовки материалов перед исследованием.</p>	<p>Сл1. Недостаточность доказательства пригодности и достоверности.</p> <p>Сл2. Отсутствие необходимого оборудования для выполнения расчетов.</p> <p>Сл3. Длительный срок расчетов.</p>
<p><b>Возможности:</b></p> <p>В1. Решение фундаментальных задач исследования.</p>	<p>В1С4. Проведение фундаментальных исследований не требует серьезной предварительной подготовки, что упрощает эти исследования.</p>	<p>В1Сл1. Правильность решения фундаментальных задач ограничивается отсутствием экспериментальной проверки.</p> <p>В1Сл3. Многие из фундаментальных исследовательских задач требуют больших временных затрат на их реализацию.</p>
<p><b>Угрозы:</b></p> <p>У1. Несвоевременное финансирование научного исследования при дальнейшем развитии проекта.</p>	-	<p>У1Сл1Сл2Сл3. Отсутствие финансирования скажется на доступности мощного оборудования, что скажется точности и времени расчетов.</p>

## 4.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

В таблице 4.2 представлена морфологическая матрица для выполнения расчетов, являющихся основной частью работы.

Таблица 4.2 – Морфологическая матрица

	<b>1</b>	<b>2</b>
А. Оборудование для расчетов	ТПУ, Высокопроизводительный сервер НРС-PHTD	ТГУ, Высокопроизводительный сервер СКИФ Cyberia
Б. Пакет программ для выполнения расчетов	Abinit	VASP
В. Затраты на приобретение лицензии	Бесплатно	5 600\$ / бесплатно (Зависит от наличия лицензии у владельцев сервера)

### 4.3 Планирование научно-исследовательских работ

#### 4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

Планирование комплекса предполагаемых работ осуществляется в следующем порядке:

- разработка технического задания
- выбор направления исследования
- теоретические и практические исследования
- обобщение и оценка результатов
- оформление комплекта документации по ВКР

Для выполнения научных исследований формируется рабочая группа, в состав которой входят: магистрант (М), научный руководитель (НУ) и консультант (К). Составим перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования и проведем распределение исполнителей по видам работ (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ работ	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	НУ, К, М
Выбор направления исследования	2	Подбор и изучение материалов по выбранной теме	М
	3	Выбор направления исследований	НУ, К, М
	4	Календарное планирование работ по теме	НУ, К, М
Теоретические и практические исследования	5	Выбор методики для исследований	НУ, К, М
	6	Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	М
	7	Определение параметров расчета	НУ, К, М
	8	Проведения расчета на ЭВМ	М
Обобщение и оценка результатов	9	Проверка полученных результатов	М
	10	Оформление заключение	М
Оформление комплекта документации по ВКР	11	Составление пояснительной записки	М

### 4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Трудовые затраты в большинстве случаев образуют основную часть стоимости разработки, поэтому важным моментом является определение трудоемкости работ каждого из участников научного исследования.

Трудоемкость выполнения научного исследования оценивается экспертным путем в человеко-днях и носит вероятностный характер, т.к. зависит от множества трудно учитываемых факторов. Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости  $t_{ожі}$  используется следующая формула (4.1):

$$t_{ожі} = \frac{3t_{mini} + 23t_{maxi}}{5}, \quad (4.1)$$

где  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения  $i$ -ой работы чел.-дн.,  $t_{mini}$  – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн,  $t_{maxi}$  – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной  $i$ -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях  $T_p$ , учитывающая параллельность выполнения работ несколькими исполнителями:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожі}}{C_i} \quad (4.2)$$

Здесь  $T_{pi}$  – продолжительность одной работы, раб.дн.,  $t_{ожі}$  – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн,  $C_i$  – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

### 4.3.3. Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты, в основном, становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. Поэтому наиболее наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}} \quad (4.3)$$

Здесь  $T_{ki}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в календарных днях,  $T_{pi}$  – продолжительность выполнения  $i$ -й работы в рабочих днях,  $k_{\text{кал}}$  – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле (4.4):

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 67} = 1,225 \quad (4.4)$$

Здесь  $T_{\text{кал}}$  – количество календарных дней в году,  $T_{\text{вых}}$  – количество выходных дней в году,  $T_{\text{пр}}$  – количество праздничных дней в году. Все рассчитанные значения необходимо свести в таблицу 4.4. На основе таблицы 4.4 строится календарный план-график в виде диаграммы Ганта, представленной на рисунке 4.1.

Таблица 4.4 – Временные показатели проведения научного исследования

№	Название	Трудоемкость						Исполнитель	Т <sub>р</sub> , раб. дн		Т <sub>к</sub> , кал. дн	
		t <sub>min</sub>		t <sub>max</sub>		t <sub>ож</sub>			Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2
		Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2	Исп.1	Исп.2					
1	Составление и утверждение технического задания	0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Р	0,19	0,19	0,24	0,24
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	К	0,19	0,19	0,24	0,24
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	М	0,19	0,19	0,24	0,24
2	Подбор и изучение материалов по выбранной теме	5	5	10	10	7	7	М	7,00	7,00	8,58	8,58
3	Выбор направления исследований	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	М	0,47	0,47	0,58	0,58
4	Календарное планирование работ по теме	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	М	0,47	0,47	0,58	0,58
5	Выбор методики для исследований	0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	Р	0,19	0,19	0,23	0,23
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	К	0,19	0,19	0,23	0,23
		0,3	0,3	1	1	0,58	0,58	М	0,19	0,19	0,23	0,23
6	Ознакомление с методикой исследования и программным обеспечением	7	7	14	14	9,8	9,8	М	9,80	9,80	12,01	12,01
7	Определение параметров расчета	1	1	2	2	1,4	1,4	Р	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	К	0,47	0,47	0,58	0,58
		1	1	2	2	1,4	1,4	М	0,47	0,47	0,58	0,58
8	Проведения расчета на ЭВМ	30	30	40	40	34	34	М	34,00	34,00	41,65	41,65
9	Проверка полученных результатов	12	12	17	17	14	14	М	14,00	14,00	17,15	17,15
10	Оформление заключение	3	3	4	4	3,4	3,4	М	3,40	3,40	4,17	4,17
11	Составление пояснительной записки	8	8	12	12	9,6	9,6	М	9,60	9,60	11,76	11,76

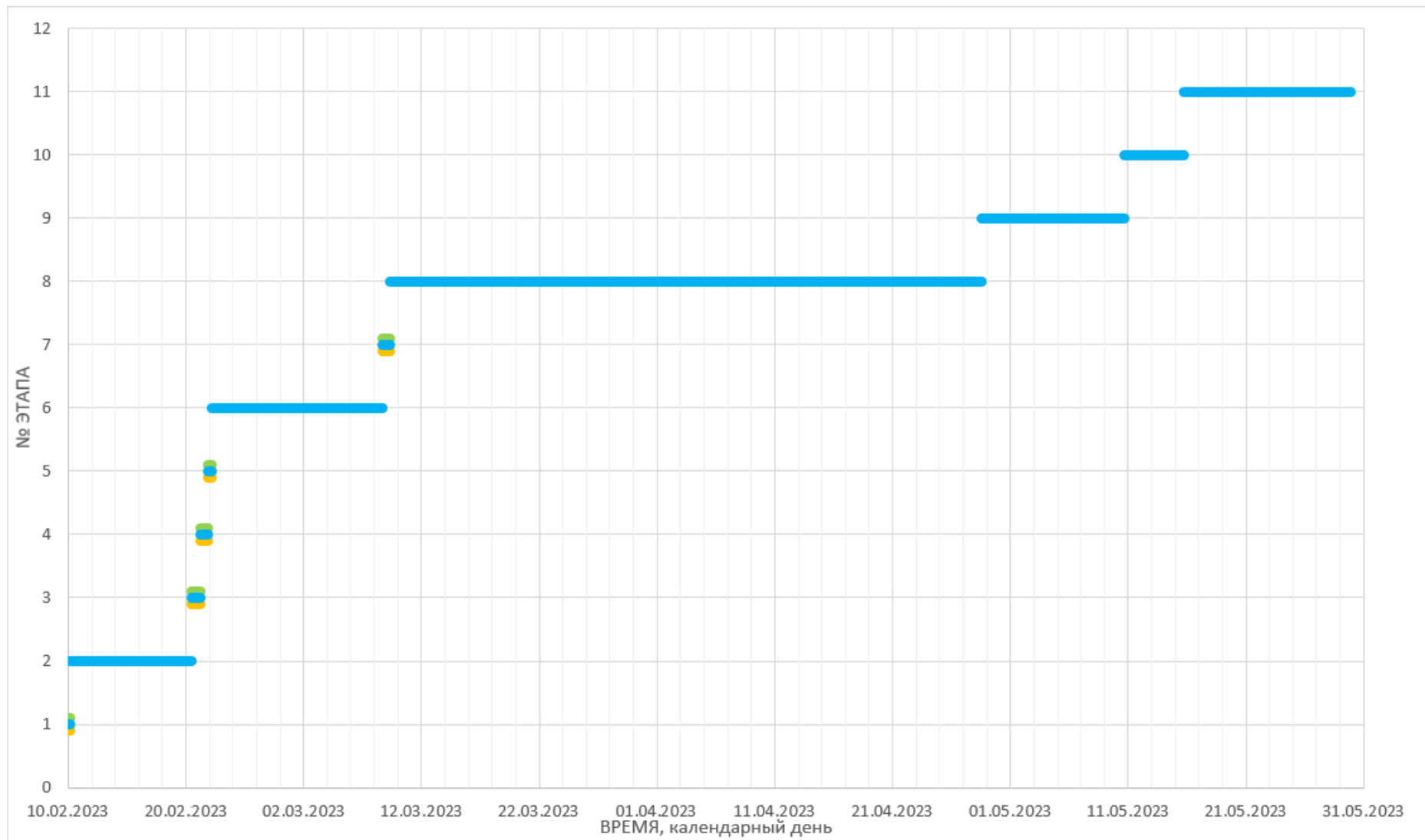


Рисунок 4.1 – Календарный план-график проведения НИОКР. Синим цветом показан магистрант, оранжевым – научный руководитель, зеленым – консультант

#### **4.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)**

В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на основное оборудование для научно-экспериментальных работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

##### **4.4.1 Расчет материальных затрат НТИ**

Для выполнения данной ВКР требуются затраты на:

- приобретаемую со стороны продукцию, необходимую для обработки результатов;
- оплаты соединения с высокопроизводительным сервером через Интернет.

Данные затраты не подходят под определение материальных затрат, поэтому их учет не требуется. В рамках данной работы отсутствуют такие материальные затраты, как:

- приобретение материальных запасов, сырья, комплектующих и составных частей для основных средств производственных подразделений;
- покупка топлива и горюче-смазочных материалов, электроэнергии, тепловой энергии, воды для выполнения технологического процесса;
- закупка работ, товаров и услуг, необходимых для осуществления производственного цикла;
- убытки и недостачи продукции в пределах установленных норм естественной убыли;
- прочие суммы расходов.

##### **4.4.2 Расчет затрат на оборудование для научно-экспериментальных работ**

Для оборудования нужно рассчитать величину годовой амортизации по следующей формуле (4.5):



$$A_{год} = \frac{C_{перв}}{T_{пн}} \quad (4.5)$$

где  $C_{перв}$  – первоначальная стоимость, руб,  $T_{пн}$  – время полезного использования, год.

Данная работа не предполагает покупку оборудования, превышающего по стоимости 100 000 рублей. Работа на высокопроизводительном сервере НРС-РНТД не предполагает получение прибыли со стороны пользователя. Учет амортизации этого оборудования заложен в расчет бюджета владельца – Томского Политехнического университета.

#### 4.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии и доплаты) и дополнительную заработную плату. Также включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы в размере 20–30 % от тарифа или оклада:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп} \quad (4.6)$$

Здесь  $Z_{осн}$  – основная заработная плата,  $Z_{доп}$  – дополнительная заработная плата (12-20 % от  $Z_{осн}$ ). Основная заработная плата ( $Z_{осн}$ ) руководителя от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_p \quad (4.7)$$

$T_p$  – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (таблица 4.10),  $Z_{дн}$  – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = 1/F_d \cdot Z_m \cdot M \quad (4.8)$$

Здесь  $Z_m$  – месячный должностной оклад работника, руб.,  $M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года (при отпуске в 48 раб. дней  $M=10,4$  месяца, 6-дневная неделя),  $F_d$  – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. В таблице 4.5 приведен баланс рабочего времени каждого работника НИИ.

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_{тс} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (4.9)$$

Здесь  $Z_{тс}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.,  $k_{пр}$  – премиальный коэффициент, равный 0,3 (т.е. 30% от  $Z_{тс}$ ),  $k_d$  – коэффициент доплат и надбавок составляет

50%,  $k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска). Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 4.6.

Таблица 4.5 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Магистрант	Консультант
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней			
• выходные дни:	53	53	53
• праздничные дни:	14	14	14
Потери рабочего времени			
• отпуск:	48	48	48
• невыходы по болезни:	7	7	7
Действительный годовой фонд рабочего времени	244	244	244

Таблица 4.6 – Расчет основной заработной платы

Исполнитель	$Z_{тс}$	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_p$	$Z_{м}, руб$	$Z_{д}, руб$	$T_p, день$	$Z_{осн}, руб$
Магистрант	22 000	0,3	0,5	1,3	51 480	2194	109	239 171
Научный руководитель	37 000				86 580	3690	3	11 071
Консультант	37 000				86 580	3690	3	11 071
ИТОГО								261 313

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (4.10)$$

Здесь  $k_{доп}$  – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,15.

Общая заработная исполнителей работы представлена в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$Z_{осн}, руб$	$Z_{доп}, руб$	$Z_{зп}, руб$
Магистрант	239 171	35 876	275 047
Научный руководитель	11 071	1 661	12 732
Консультант	11 071	1 661	12 732
ИТОГО	261 313	39 197	300 510

#### 4.4.4 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (4.11)$$

Здесь  $k_{\text{внеб}}$  – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.). Суммарный коэффициент составляет 30,2 %, где 0,2 % отводится на учет степени опасности работы.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	$Z_{\text{осн}}$ , руб	$Z_{\text{доп}}$ , руб	$Z_{\text{внеб}}$ , руб
Магистрант	239 171	35 876	83 064
Научный руководитель	11 071	1 661	3 845
Консультант	11 071	1 661	3 845
ИТОГО			90 754

#### 4.4.5 Накладные расходы

Величина накладных расходов определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} + Z_{\text{внеб}}) \quad (4.12)$$

Здесь  $k_{\text{нр}}$  – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16 %. Накладные расходы представлены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Накладные расходы

	Исп. 1	Исп. 2
Основная заработная плата	261 313	261 313
Дополнительная заработная плата	39 197	39 197
Отчисления во внебюджетные фонды	90 754	90 754
Накладные расходы	62 602	62 602

#### 4.4.6. Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект по каждому варианту исполнения приведен в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма		Примечание
	Исп. 1	Исп. 2	
1. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	261 313	261 313	Таблица 4.12
2. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	39 197	39 197	Таблица 4.13
3. Отчисления во внебюджетные фонды	90 754	90 754	Таблица 4.14
4. Накладные расходы	62 602	62 602	16 % от суммы ст. 1-3
5. Бюджет затрат НТИ	453 866	453 866	Сумма ст. 1-4

Как видно из таблицы 4.10 основные затраты НТИ приходятся на основную заработную плату исполнителей.

Таким образом, в рамках данного раздела ВКР были определены сильные и слабые стороны проекта, возможности и угрозы его реализации; был составлен перечень этапов работ и определена их трудоемкость, построен календарный план-график выполнения работ; рассчитан ориентировочный бюджет на выполнение научных исследований.

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>		<b>ФИО</b>	
ОБМ11		Терентьевой Дарье Витальевне	
<b>Школа</b>	ИЯТШ	<b>Отделение (НОЦ)</b>	ОЭФ
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	03.04.02 Физика

Тема ВКР:

*Электронная структура поверхностных сплавов  $Ag_2Bi$ ,  $Ag_2Pb$  и  $Ag_2Sb$  на вицинальной поверхности  $Ag(423)$*

### Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

#### Введение

– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.

*Объект исследования: электронные энергетические спектры поверхностных сплавов  $Ag_2Bi$ ,  $Ag_2Pb$  и  $Ag_2Sb$  на поверхности серебра (423)*

*Область применения: спинтроника*

*Рабочая зона: лаборатория*

*Размеры помещения: 20 м<sup>2</sup>*

*Количество и наименование оборудования рабочей зоны: компьютер  
Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне: выполнение расчетов на компьютере*

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

#### 1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:

– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;  
– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.

- ГОСТ 12.2.032-78 Система стандартов безопасности труда. Рабочее место при выполнении работ сидя.
- ТК РФ

#### 2. Производственная безопасность:

– Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов  
– Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора

- Микроклимат
- Шум
- Освещенность рабочей зоны
- Пожароопасность
- Электробезопасность

**Расчет:** расчет системы искусственного освещения

#### 3. Экологическая безопасность

Воздействие в качестве образования твердых бытовых отходов

#### 4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Техногенные, экологические

Возможные ЧС

- Обесточивание помещения
- Пожар в здании
- Сильный мороз

Обесточивание – ЧС, короткое замыкание.	
Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД ШБИП	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОБМ11	Терентьева Дарья Витальевна		

## 5 СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

В рамках выполнения выпускной квалификационной работы проводилось моделирование пленочных структур поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$ ,  $\text{BiAg}_2$  на поверхностях (111) и (423) серебра с использованием высокопроизводительного сервера НРС-РНТД, находящимся в распоряжении НИ ТПУ. Доступ к суперкомпьютеру осуществлялся с компьютера, находящегося в аудитории № 205 учебного корпуса № 3.

Работа предполагала моделирование поверхностного сплава  $\text{Ag}_2\text{X}$  (где  $\text{X} = \text{Sb}, \text{Pb}, \text{Bi}$ ) гладкой поверхности со структурами  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$  и  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ , а также вицинальной поверхности (423). Процесс релаксации проводился для гладких поверхностей со структурой  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ , затем полученный результат использовался для структуры  $(2\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ , а также для вицинальных поверхностей. Был осуществлен расчет электронных энергетических спектров всех упомянутых систем.

### 5.1 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

В трудовом кодексе РФ содержатся основные положения отношений между организацией и сотрудниками, включая оплату и нормирование труда, выходных, отпуска и так далее.

Работа в аудитории относится ко второй категории тяжести труда – работы выполняются при оптимальных условиях внешней производственной среды и при оптимальной величине физической, умственной и нервно-эмоциональной нагрузки. Продолжительность рабочего дня сотрудников не должна превышать 40 часов в неделю. Возможно, сокращение рабочего времени. Для работников, возраст которых меньше 16 лет – не более 24 часа в неделю, от 16 до 18 лет – не более 35 часов, как и для инвалидов I и II группы.

В соответствии с СанПиНом 2.2.2/2.4.1340-03 рабочие места с ПК по отношению к световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, желательно слева. Схемы размещения рабочих мест с ПК должны учитывать расстояние между рабочими столами с мониторами: расстояние между боковыми поверхностями мониторов не менее 1,2 м, а расстояние между экраном монитора и тыльной частью другого монитора не менее 2 м.

Быстрое и точное считывание информации обеспечивается при расположении плоскости экрана ниже уровня глаз пользователя, предпочтительно перпендикулярно к

нормальной линии взгляда в 15 градусов вниз от горизонтали). Клавиатура должна располагаться на поверхности стола на расстоянии 100-300 мм от края, обращенного к пользователю.

В соответствии с ГОСТ 12.2.032-78. «Система стандартов безопасности труда». Рабочее место при выполнении работ сидя» рабочий стол может быть любой конструкции, отвечающей современным требованиям эргономики и позволяющей удобно разместить на рабочей поверхности оборудование с учетом его количества, размеров и характера выполняемой работы.

Выполнение требований на данном рабочем месте отражено ниже в таблице 5.1, согласно СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 и ГОСТ 12.2.032-78.

Таблица 5.1 – Требования к организации рабочего места при работе с ПЭВМ

Требование	Требуемое значение	Значение параметров в помещении
Высота рабочей поверхности стола	Регулируемая высота (680-800 мм) Нерегулируемая высота (725 мм)	Нерегулируемая высота 730 мм
Рабочий стул	Подъемноповоротный, регулируемый по высоте и углу наклона спинки	Не соответствует
Расположение монитора от глаз пользователя	600-700 мм	Соответствует

Для соответствия требованиям нормативных актов по организации рабочего места необходимо приобрести рабочий стул с функциями регулировки по высоте и углу наклона спинки стула.

## 5.2 Производственная безопасность

В данном пункте приведен анализ всех вредных и опасных факторов, которые могут возникать при работе в аудитории. Все вредные и опасные факторы, характерные для аудиторной среды представлены в таблице 5.2.



Таблица 5.2 – Возможные вредные и опасные факторы

Факторы	Нормативные документы
1. Отклонение показателей микроклимата	ГОСТ 30494-96. Здания жилые и общественные. Параметры микроклимата в помещениях
2. Повышенный уровень шума	ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Шум. Общие требования безопасности (с Изменением N 1)
3. Недостаточная освещенность рабочей зоны	СНиП 23-05-95*. Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1)
4. Пожарная опасность	СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности (в ред. изм. № 1, утв. приказом МЧС России от 09.12.2010 № 643) ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
5. Электробезопасность	ГОСТ 12.1.009-76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ) ГОСТ Р12.1.019-2017 ССБТ Электробезопасность

Основными факторами, характеризующими микроклимат производственной среды, являются: температура, подвижность и влажность воздуха. Отклонение этих параметров от нормы приводит к ухудшению самочувствия работника, снижению производительности его труда и к возникновению различных заболеваний.

Работа в условиях высокой температуры сопровождается интенсивным потоотделением, что приводит к обезвоживанию организма, потере минеральных солей и водорастворимых витаминов, серьезным изменениям в деятельности сердечно-сосудистой системы, увеличению частоты дыхания, а также оказывает влияние на функционирование других органов и систем (ослабление внимания, ухудшение координации движений, замедление реакции тела и т.д.).

Высокая относительная влажность при высокой температуре воздуха способствует перегреву организма, при низкой же температуре увеличивается теплоотдача с поверхности кожи, что ведет к переохлаждению организма. Низкая влажность вызывает неприятные ощущения в виде сухости слизистых оболочек дыхательных путей работающего.

При нормировании метеорологических условий в производственных помещениях учитывают время года, физическую тяжесть выполняемых работ, а также количество

избыточного тепла в помещении. Оптимальные и допустимые метеорологические условия температуры и влажности устанавливаются согласно СанПиН 2.2.4.548-96 и приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Оптимальные показатели микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Период года	Категория работ по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia (до 139)	22-24	21-25	60-40	Не более 0,1
Теплый	Ia (до 139)	23-25	22-26	60-40	Не более 0,1

Для удобства работы в помещении необходимо нормирование параметров микроклимата, то есть необходимо проведение мероприятий по контролю способов и средств защиты от высоких и низких температур, системы отопления, вентиляции и кондиционировании воздуха, искусственное освещение и т.п.

Для поддержания данных санитарных норм достаточно иметь естественную неорганизованную вентиляцию помещения и местный кондиционер установки полного кондиционирования воздуха, обеспечивающий постоянство температуры, относительной влажности, скорости движения и чистоты воздуха.

Также необходима система центрального отопления, обеспечивающая заданный уровень температуры в зимний период, согласно СНиП 41-01-2003. В зимний период в аудитории для поддержания необходимой температуры используется система водяного отопления. Эта система надежна в эксплуатации и обеспечивает возможность регулирования температуры в широких пределах. При устройстве системы вентиляции и кондиционирования воздуха в помещении аудитории необходимо соблюдать определенные требования пожарной безопасности. В зимнее время в помещении необходимо предусмотреть систему отопления. Она должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление.

Превышение уровня шума. возникает при работе механических и электромеханических изделий. Для оценивания шумовой обстановки допускается использовать числовую характеристику, называемую уровнем звука (измеряется в дБ). В

соответствии с ГОСТ 12.1.029-80, допустимый уровень шума при работе, требующей сосредоточенности, работе с повышенными требованиями к процессам наблюдения и дистанционного управления производственными циклами на рабочих местах в помещениях с шумным оборудованием, составляет 75 дБ. Зоны с уровнем звука 80 дБ должны быть обозначены знаками безопасности согласно ГОСТ 12.4.026-76\*.

В аудитории № 205 основными источниками шума являются кондиционер, компьютеры (охлаждение внутри системного блока, оптические приводы DVD-ROM).

В соответствии со спецификацией на компьютер DNS Office XL, уровень шума блока питания компьютера составляет 5-10 дБ, уровень шума охлаждающего устройства процессора 15-20 дБ, остальные элементы охлаждения являются пассивными и их уровень шума не учитывается. Шум, вызываемый работой оптических приводов, также не учитывается, так как они используются в работе незначительно малое время.

В соответствии со спецификацией на кондиционер LG S09AWU, максимальный уровень шума, производимого внутренним его блоком, составляет 28 дБ сверх фонового шума.

В рассматриваемой аудитории дополнительная звукоизоляция не требуется, так как предельное значение уровня шума не достигается.

Для доведения уровня шума до санитарных норм следует придерживаться следующих правил при организации труда в помещении:

1. внутренний блок кондиционера следует располагать вдали от людей, занимающихся творческой деятельностью (программисты), и не использовать на полную мощность, если позволяют климатические условия;
2. своевременно осуществлять профилактику системных блоков компьютеров (очистка от пыли и смазывание движущихся частей охлаждающих установок, замена излишне шумных комплектующих).

Недостаточная освещенность рабочей зоны также считается одним из факторов, влияющих на работоспособность человека. Для промышленных предприятий оптимальная освещенность территории и помещений является важной и непростой технической задачей, решение которой обеспечивает нормальные гигиенические условия для работающего персонала. Правильно подобранные источники света и их проектирование создают условия для производственного труда, корректности выполнения технологических операций, соблюдения правил и техники безопасности.

Главной задачей светотехнических расчётов для искусственного освещения является определение требуемой мощности электрической осветительной установки для создания заданной освещённости.

Внутри помещений по способу размещения светильников и распределению освещенности различают следующие системы искусственного освещения: общее и комбинированное.

Общим называется освещение, светильники которого освещают всю площадь помещения, как занятую оборудованием или рабочими местами, так и вспомогательную. В зависимости от расположения светильников различают равномерное и локализованное общее освещение. При общем равномерном освещении светильники располагаются в верхней зоне помещения равномерно, обеспечивая тем самым одинаковую освещенность всего помещения. Оно применяется, как правило, когда расположение рабочих зон при проектировании неизвестно либо при гибкой планировке. При общем локализованном освещении светильники размещают с учетом расположения технологического оборудования, создавая на отдельных поверхностях требуемый уровень освещения.

Комбинированная система освещения состоит из общего и местного освещения. Общее освещение предназначено для освещения проходов и участков, где работы не производятся, а также для выравнивания яркости в поле зрения работающих. Местное освещение обеспечивается светильниками, располагаемыми непосредственно на рабочих местах. Ему следует отдавать предпочтение, если в нескольких рабочих зонах помещения должны решаться различные зрительные задачи и поэтому для них требуются различные уровни освещенности. Оно также необходимо, когда рабочие места территориально отдалены друг от друга. При этом следует иметь в виду, что устройство только местного освещения недопустимо, так как оно создает большую разность освещенности рабочих поверхностей и окружающего пространства, что неблагоприятно сказывается на зрении, следует из СНиП 23-05-95\*.

При учете особенностей процесса работ на компьютере допускается применение системы общего равномерно освещения.

Для общего освещения применяются газоразрядные лампы: дневной (ЛД), холодно-белой (ЛХБ), тепло-белой (ЛТБ) и белой цветности (ЛБ).

Помещение с компьютером имеет следующие параметры:

- высота помещения:  $H = 350$  см;
- расстояние светильников от перекрытия:  $h_c = 35$  см;
- рассчитаем высоту светильника над полом, высоту подвеса:

$$h_p = H - h_c = 350 - 35 = 315 \text{ см} \quad (5.1)$$

- высота рабочей поверхности над полом:  $h_{pp} = 75 \text{ см}$ ;
- рассчитаем высоту светильника над рабочей поверхностью:

$$h = h_n - h_{pp} = 315 - 75 = 260 \text{ см} \quad (5.2)$$

При освещении рабочего помещения двухламповыми светильниками ОД при одиночной установке или при непрерывных рядах из одиночных светильников в соответствии с требованиями наименьшая допустимая высота подвеса над полом составляет 3,5 м. Рассчитанная величина  $h = 2,6 \text{ м}$  не соответствует требованиям.

- расстояние между соседними светильниками:  $L = 3,75 \text{ см}$ ;
- расстояние от крайних светильников до стены:  $l = 0,9 \text{ см}$ .

Данное расстояние от крайних светильников до стены является подходящим, так как необходимая величина равна:

$$\frac{L}{3} = \frac{3,75}{3} = 1,25 \text{ см} \quad (5.3)$$

- интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина, равная:

$$\lambda = L/h \quad (5.4)$$

Данная величина должна составлять 1,4 при лучшем и качественном расположении светильников.

- Рассчитаем оптимальное расстояние между светильниками:

$$L = \lambda \cdot h = 1,4 \cdot 2,6 = 3,64 \text{ см} \quad (5.5)$$

Данная величина полностью соответствует настоящему расположению светильников.

Расчет общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента светового потока:

$$\varphi = \frac{E_k \cdot S \cdot K_s \cdot Z}{N \cdot n} = \frac{200 \cdot 20 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{5 \cdot 0,49} = 2793 \text{ Лм} \quad (5.6)$$

Нормируемая минимальная освещенность, согласно СНиП 23-05-95\*:  $E_n = 200 \text{ Лм}$  (разряд зрительной работы VI: очень малой точности);

- площадь освещаемого помещения:  $S = 20 \text{ м}^2$ ;
- коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, наличие в атмосфере дыма, пыли:  $K_3 = 1,5$  (помещение с малым выделением пыли);
- коэффициент неравномерности освещения:  $Z = 1,1$  (для люминесцентных ламп);
- число ламп в помещении:  $N = 5$ ;

- коэффициент использования светового потока:  $n = 0,49$ ;
- индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h \cdot (A + B)} = \frac{20}{2,6 \cdot 10} = 0,78 \quad (5.7)$$

- коэффициент отражения стен (свежепобеленное состояние стен с окнами без штор):  
 $\rho_c = 50 \%$ ;
- коэффициент отражения потолка (свежепобеленное состояние потолка):  
 $\rho_n = 70 \%$ .

В соответствии со значением рассчитанного светового потока  $\varphi = 2793$  Лк, ближайшей световой люминесцентной лампой является лампа типа ЛХБ с электрической мощностью осветительной системы 65 Вт.

В зависимости от характеристик веществ и материалов, находящихся в помещении, по взрывопожарной и пожарной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г и Д в соответствии с СП 12.13130.2009. Рассматриваемое помещение относится к категории В, так как в нем содержатся твердые горючие вещества в холодном состоянии. Возможные причины возгорания:

- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоках питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности.

В целях снижения риска возникновения пожара и минимизации возможного ущерба производятся профилактические мероприятия, которые подразделяются на организационно-технические, эксплуатационные и режимные. Организационно-технические мероприятия заключаются в проведении регулярных инструктажей сотрудников ответственным за пожарную безопасность, обучении сотрудников надлежащей эксплуатации оборудования и необходимым действиям в случае возникновения пожара, паспортизацию веществ, материалов и изделий в части обеспечения пожарной безопасности, изготовление и применение средств наглядной агитации по обеспечению пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004-91. К эксплуатационным мероприятиям относят профилактические осмотры оборудования. Мероприятия режимного характера включают установление правил организации работ и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- содержание помещений в соответствии с требованиями пожарной безопасности;

- надлежащая эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электропитания, контроль нагрева оборудования);
- обучение производственного персонала правилам пожарной безопасности;
- наличие, правильное размещение и использование средств пожаротушения.

В помещении с электрооборудованием, во избежание поражения электрическим током, целесообразно использовать углекислотные или порошковые огнетушители. Данные огнетушители предназначены для тушения загораний различных веществ и материалов, электроустановок под напряжением до 1000 В, горючих жидкостей. Химические и пенные огнетушители не допустимы. Огнетушители следует располагать на защищаемом объекте в соответствии с требованиями таким образом, чтобы они были защищены от воздействия прямых солнечных лучей, тепловых потоков, механических воздействий и других неблагоприятных факторов (вибрация, агрессивная среда, повышенная влажность и т. д.). Они должны быть хорошо видны и легкодоступны в случае пожара. Предпочтительно размещать огнетушители вблизи мест наиболее вероятного возникновения пожара, вдоль путей прохода, а также около выхода из помещения. Огнетушители не должны препятствовать эвакуации людей во время пожара. Согласно требованиям пожарной безопасности СП 12.13130.2009 и ГОСТ 12.1.004-91, на этаже находится 2 огнетушителя ОПЗ огнетушители переносные порошковые, лестничные пролеты оборудованы гидрантами, имеется кнопка пожарной сигнализации.

Электробезопасность – система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электротока, электродуги, электромагнитного поля и статического электричества согласно ГОСТ 12.1.009-76. Электрический ток, проходя через тело человека, производит тепловое, химическое и биологическое воздействие, тем самым нарушая нормальную жизнедеятельность. Работники, принимаемые для выполнения работ в электроустановках, должны иметь профессиональную подготовку, соответствующую характеру работы.

Поражение электрическим током возникает при соприкосновении с электрической цепью, в которой присутствуют источники напряжения и/или источники тока, способные вызвать протекание тока по попавшей под напряжение части тела. Обычно чувствительным для человека является пропускание тока силой более 1 мА. Кроме того, на установках высокого напряжения возможен удар электрическим током без прикосновения к токоведущим элементам, в результате утечки тока или пробоя воздушного промежутка с образованием электродуги.

В рамках текущей работы не производились контакты с открытыми источниками электрического тока. Ток, протекающий в компьютерной периферии (компьютерная мышь, клавиатура), не представляет существенной опасности для здоровья человека. Согласно классификации, данная аудитория подходит под помещения 1 класса, в котором рабочие напряжения не превышают 1 000 В.

### **5.3 Экологическая безопасность**

На рабочем месте выявлен предполагаемый источник загрязнения окружающей среды, а именно воздействие на литосферу в результате образования отходов при поломке предметов вычислительной техники и оргтехники.

Вышедшее из строя ПЭВМ и сопутствующая оргтехника относится к IV классу опасности и подлежит специальной утилизации. Для оказания наименьшего влияния на окружающую среду, необходимо проводить специальную процедуру утилизации ПЭВМ и оргтехники, при которой более 90% отправится на вторичную переработку и менее 10% будут отправлены на свалки. При этом она должна соответствовать процедуре утилизации ГОСТ Р 53692-2009 Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Этапы технологического цикла отходов.

В ходе выполнения работы и обработки результатов также создается бытовой мусор (канцелярские, пищевые отходы, искусственные источники освещения), который должен быть утилизирован в соответствии с определенным классом опасности или переработан, чтобы не оказывать негативное влияние на состояние литосферы.

### **5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – обстановка на определенной территории, сложившаяся в результате аварии, опасного природного явления, катастрофы, стихийного или иного бедствия, которые могут повлечь или повлекли за собой человеческие жертвы, ущерб здоровью людей или окружающей природной среде, значительные материальные потери и нарушение условий жизнедеятельности людей.

Рассмотрим возможные аварийные ситуации в аудитории № 205 учебного корпуса № 3 ТПУ, а именно:

- пожар в здании;
- удар электрическим током;



– сильный мороз.

Мероприятия по предотвращению и ликвидации последствий вышеуказанных аварийных ситуаций представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Аварийные ситуации

№	Аварийная ситуация	Мероприятия по предотвращению	Мероприятия по ликвидации последствий аварийной ситуации
1	Пожар в здании	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Своевременное проведение инструктажа.</li><li>2. Установление средств автоматического пожаротушения в помещениях.</li><li>3. Установка датчиков дыма и огня.</li><li>4. Обеспечение путей эвакуации и поддержание их в надлежащем состоянии.</li><li>5. Контроль работы электроприборов.</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Обесточить помещение, прекратить поступление воздуха;</li><li>2. немедленно сообщить о пожаре дежурному или на пост охраны;</li><li>3. по возможности принять меры по эвакуации людей, тушению пожара и спасению материальных ценностей.</li></ol>
2	Удар электрическим током	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Заземление всех электроустановок.</li><li>2. Ограничение рабочего пространства.</li><li>3. Обеспечение недоступности токоведущих частей аппаратуры.</li><li>4. Своевременное проведение инструктажа.</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Быстро освободить пострадавшего от действия электрического тока;</li><li>2. вызвать скорую помощь;</li><li>3. если пострадавший потерял сознание, но дыхание сохранилось, его следует удобно уложить, расстегнуть стесняющую одежду, создать приток свежего воздуха и обеспечить полный покой;</li><li>4. пострадавшему надо дать понюхать нашатырный спирт, сбрызнуть лицо водой, растереть и согреть тело;</li><li>5. при отсутствии дыхания нужно немедленно делать искусственное дыхание и массаж сердца.</li></ol>
3	Сильный мороз	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Своевременное проведение инструктажа.</li><li>2. Установление средств обогрева помещения с помощью электрического тока.</li><li>3. Контроль теплопроводности помещения</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Покинуть неотапливаемое помещение;</li><li>2 в случае необходимости нахождения в помещении, надеть тёплые вещи.</li></ol>

В данном разделе рассмотрены потенциальные аварийные ситуации, которые могут возникнуть при работе в аудитории № 205 учебного корпуса № 3. Рассмотрены мероприятия по предотвращению и ликвидации этих ситуаций, согласно ГОСТ Р МЭК 61140-2000 и ГОСТ Р 22.0.02-2016.

### **5.5 Выводы по главе**

В главе рассмотрены вредные и опасные факторы:

- микроклимат;
- шум;
- освещенность;
- пожароопасность;
- электробезопасность;

Рассмотрены чрезвычайные ситуации, меры их предупреждения и меры ликвидации их последствий. Все средства защиты, предотвращения воздействия и методы минимизации факторов различных ситуаций описаны в соответствующих разделах главы.

Данная аудитория учебного корпуса отнесена к классу В по пожароопасности и к 1 категории по электробезопасности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все расчеты в данной работе были выполнены в рамках теории функционала электронной плотности методом проекционно-присоединенных волн, реализованным в пакете программ VASP. В данном подходе были рассчитаны, визуализированы и сопоставлены энергетические спектры поверхностных электронных состояний поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2/\text{Ag}(111)$ ,  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(111)$  и  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$ ,  $\text{SbAg}_2/\text{Ag}(423)$ ,  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(423)$  и  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(423)$ . Рассмотрено современное состояние вопроса об основных типах поверхностных состояний, причинах их формирования. Также представлена информация о структуре вицинальных поверхностей, их стабильности, а также особенностях формирования поверхностных состояний на поверхностях золота и платины. Рассмотрены основные особенности поверхностных состояний в сплавах  $\text{SbAg}_2/\text{Ag}(111)$ ,  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(111)$  и  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$  и их спиновой текстуры. Приведена основная теория по спин-орбитальному взаимодействию. Представлено краткое описание методов и приближений, используемых при изучении из первых принципов атомной и электронной структур твердых тел.

В поверхностных сплавах  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(111)$  и  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(111)$  наблюдается значительное расщепление по типу Бычкова-Рашбы: электронные состояния хорошо разрешены по спину в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  до волновых векторов  $k \sim 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Электронные состояния поверхностного сплава  $\text{SbAg}_2/\text{Ag}(111)$  испытывают слабое спин-орбитальное расщепление. Для всех трех сплавов спин электрона лежит в плоскости поверхности и ортогонален волновому вектору. В поверхностных сплавах на вицинальной поверхности эта ортогональность нарушается, а также появляется компонента спина, перпендикулярная плоскости поверхности. Исследование монослоя и тонких пленок гладкой поверхности сплава  $\text{Ag}_2\text{Bi}$  показало, что дисперсия сформирована характером поверхности, релаксация атома адсорбата приводит к образованию Рашбы, а положение зон зависит как от релаксации, так и от толщины подложки.

Влияние вицинальности в спектрах поверхностных сплавов  $\text{SbAg}_2/\text{Ag}(423)$ ,  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(423)$  и  $\text{BiAg}_2/\text{Ag}(423)$  проявляется в «размытии» электронных зон, увеличивающимся с ростом порядкового номера адсорбата (то есть с увеличением силы спин-орбитального взаимодействия): в точке  $\bar{\Gamma}$  и на границе зоны Бриллюэна величина «размытия» зон составляет около 0,1-0,2 эВ, 0,3-0,4 эВ и 0,4-0,5 эВ в поверхностных сплавах  $\text{SbAg}_2$ ,  $\text{PbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  соответственно.

Вицинальность поверхности приводит к формированию зон, проявляющих слабую зависимость от волнового вектора, направленного перпендикулярно ступени, и состоящих преимущественно из  $p$  орбиталей адсорбата, ориентированных параллельно ступени. В сплавах  $\text{SbAg}_2$  и  $\text{BiAg}_2$  эти зоны располагаются вблизи уровня Ферми при энергии  $\sim 0,3$  эВ в незанятой части спектра и при энергии  $\sim -1$  эВ в занятой. В сплаве  $\text{PbAg}_2/\text{Ag}(423)$  эти зоны находятся при энергиях  $\sim 0,8$  эВ в незанятой части спектра и при  $-0,5$  эВ – в занятой. Зависимость этих зон от волнового вектора, направленного параллельно ступени, сохраняется такой же, как и на гладкой поверхности. Зоны  $p$  орбиталей адсорбата, ориентированных перпендикулярно ступени, не подвержены влиянию вицинальности.

В качестве модельной задачи были рассмотрены монослои гладкой (111) и вицинальной (423) поверхностей с помещенными на них атомами сурьмы, свинца и висмута, и исследовано влияние релаксации атомов примеси на монослое на энергетические спектры. Исходя из полученных результатов было установлено, что форма дисперсии поверхностных зон сплава  $\text{BiAg}_2$  на массивной подложке  $\text{Ag}(423)$  идентична форме зон нерелаксированного вицинального монослоя  $\text{BiAg}_2$ , то есть формируется за счет вицинального характера поверхности. В результате релаксации поверхностного сплава атомы  $\text{Bi}$  значительно сдвигаются в сторону вакуума, вызывая расщепление энергетических зон по спине и их смещение по энергиям. Толщина подложки слабо влияет на дисперсию и энергетическое положение зон: уже при толщине подложки, равной 3 атомным слоям серебра, энергетический спектр поверхностных зон практически не отличается от спектра при толщине подложки, равной 27 слоям.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ortega J.E., Mugarza A., Schiller F., Lobo-Checa J., Corso M. Electronic States of Vicinal Surfaces // Springer Handbook of Surface Science. – 2020. – p. 351-380
2. Somorjai G., Li Y. Introduction to Surface Chemistry and Catalysis: New York. – 2010. – p. 800
3. Markov I. Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy. – 2003. – p. 632
4. Оура К., Лифшиц В. Г., Саранин А. А. и др. Введение в физику поверхности / Под ред. В. И. Сергиенко. – М.: Наука. – 2006. – с. 490
5. Киселев В. Ф., Конов С. Н., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела М. И и-во Московского университета. Физический факультет МГУ. – 1999. – С. 284
6. Пека Г. Физические явления на поверхности полупроводников. П.–К.: Вища школа. Головное изд-во. – 1984. – С. 214
7. Владимиров Г. Г. Физика поверхности твердых тел: Учебное пособие. –СПб.: Издательство «Лань». – 2016. – 352 с
8. Хомицкий Д.В. Физические основы методов управления спиновой плотностью в наноструктурах спинтроники: Учебно-методическое пособие. – Ниж. Новгород: Нижегородский госуниверситет. – 2011. – с. 94
9. Elliott R. J. Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors // Phys. Rev. – 1954. – Vol. 96. – p. 266
10. Cohen M. H., Falicov L. M. Effect of spin-orbit splitting on the Fermi surfaces of the hexagonal-close-packed metals // Phys. Rev. Lett. – 1960. – Vol. 5. – p. 544
11. Bychkov Y.A., Rashba E.I. Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy // JETP Letters. – 1984. – Vol. 39. – p. 66-69
12. Hasan M., Kane C. Colloquium: Topological insulators // Rev. Mod. Phys. – 2010. – Vol. 82. – p. 3045-3067
13. Corso M., Schiller F., Fernández L., Córdón J., Ortega J.E. Electronic states in faceted Au(111) studied with curved crystal surfaces // J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – Vol. 21. – 353001
14. Mugarza A., Schiller F., Kuntze J., Córdón J., Ruiz-Osés M., Ortega J.E. Modelling nanostructures with vicinal surfaces // J. Phys. Condens. Matter. – 2006. –Vol. 18. – S27

15. Gustafson J., Borg M., Mikkelsen A., S. Gorovikov, E. Lundgren, J.N. Andersen: Identification of step atoms by high resolution core level spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. –Vol. 91. – 056102
16. Smoluchowski R. Anisotropy of the electronic work function of metals // *Phys. Rev.* – 1941. –Vol. 60. – p. 661-674
17. Ortega J.E., Corso M., Abd El-Fattah Z.M., E.A. Goiri, F. Schiller: Interplay between structure and electronic states in step arrays explored with curved surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2011. –Vol. 83. – p. 085411
18. Ortega J.E., Himpsel F.J., Haight R., Peale D.R. One-dimensional image state on stepped Cu(100) // *Phys. Rev. B.* – 1994. –Vol. 49. – p. 13859-13862
19. Shen X.J., Kwak H., Mocuta D., Radojevic A.M., Smadici S., Osgood R.M. Observation of a one-dimensional state on stepped Cu(775) // *Phys. Rev. B.* –2001. –Vol. 63. – p. 165403
20. Didiot C., Pons S., Kierren B., Fagot-Revurat Y., Malterre D. Nanopatterning the electronic properties of gold surfaces with self-organized superlattices of metallic nanostructures // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 2. – p. 617-621
21. Schiller F., Corso M., Cordón J., de Abajo F.J.G., Ortega J.E. Interplay between electronic states and structure during Au faceting // *New J. Phys.* – 2008. – Vol. 10. – 113017
22. Ortega J.E., Lobo-Checa J., Peschel G., Schirone S., Abd El-Fattah Z.M., Matena M., Schiller F., Borghetti P., Gambardella P., Mugarza A. Scattering of surface electrons by isolated steps versus periodic step arrays // *Phys. Rev. B.* –2013. –Vol. 87. –p. 115425
23. Walter A.L., F. Schiller, Corso M., Merte L.R., Bertram F., Lobo-Checa J., Shipilin M., Gustafson J., Lundgren E., Brión-Ríos A.X., Cabrera-Sanfelix P., Sánchez-Portal D., Ortega J.E. X-ray photoemission analysis of clean and carbon monoxide-chemisorbed platinum(111) stepped surfaces using a curved crystal // *Nat. Commun.* – 2015. –Vol. 6. – p. 8903
24. Blomberg S., Zetterberg J., Zhou J., Merte L.R., Gustafson J., Shipilin M., Trincherro A., Miccio L.A., Magaña A., Ilyn M., Schiller F., Ortega J.E., Bertram F., Grönbeck H., Lundgren E. Strain dependent light-off temperature in catalysis revealed by planar laser-induced fluorescence // *ACS Catalysis.* –2017. –Vol. 7. –p. 110-114
25. Ilyn M., Magaña A., Walter A.L., Lobo-Checa J., de Oteyza D.G., Schiller F., Ortega J.E. Step-doubling at vicinal Ni(111) surfaces investigated with a curved crystal // *J. Phys. Chem. C.* – 2017. – Vol. 121. – p. 3880-3886

26. Prévot G., Girard Y., Repain V., Rousset S., Coati A., Garreau Y., Paul J., Mammen N., Narasimhan S. Elastic displacements and step interactions on metallic surfaces: grazing-incidence x-ray diffraction and ab initio study of Au(332) // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 81. – p. 075415
27. Echenique P.M., Pendry J.B. The existence and detection of Rydberg states at surfaces // *J. Phys. C.* – 1978. – Vol. 11. – p. 2065-2075
28. Machado M., Chulkov E., Silkin V., Höfer U., Echenique P. Electron lifetimes in image-potential states at metal-dielectric interfaces // *Prog. Surf. Sci.* – 2003. – Vol. 74. – p. 219-237
29. Stepanow S., Mugarza A., Ceballos G., Gambardella P., Aldazabal I., Borisov A.G., Arnau A. Localization, splitting, and mixing of field emission resonances induced by alkali metal clusters on Cu(100) // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – p. 115101
30. Craes F., Runte S., Klinkhammer J., Kralj M., Michely T., Busse C. Mapping image potential states on graphene quantum dots // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 111. – p. 1-5
31. Knorr N., Brune H., Epple M., Hirstein A., Schneider M., Kern K. Long-range adsorbate interactions mediated by a two-dimensional electron gas // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65. – p. 1-5
32. Repp J., Moresco F., Meyer G., Rieder K.H., Hyldgaard P., Persson M. Substrate mediated long-range oscillatory interaction between adatoms: Cu/Cu(111) // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – Vol. 85. – p. 2981-2984
33. Lukas S., Witte G., Wöll C. Novel mechanism for molecular self-assembly on metal substrates: Unidirectional rows of pentacene on Cu(110) induced by a substrate-mediated repulsion // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 88. – p. 283011-283014
34. Silly F., Pivetta M., Ternes M., Patthey F., Pelz J.P., Schneider W.-D. Creation of an atomic superlattice by immersing metallic adatoms in a two-dimensional electron sea // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – p. 016101
35. Wurth W., Menzel D. Ultrafast electron dynamics at surfaces probed by resonant Auger spectroscopy // *Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 251. – p. 141-149
36. Petek H., Weida M.J., Nagano H., Ogawa S. Real-time observation of adsorbate atom motion above a metal surface // *Science.* – 2000. – Vol. 288. – p. 1402-1404
37. Chen H., Zhu W., Xiao D., Zhang Z. CO oxidation facilitated by robust surface states on Au-covered topological insulators // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 107. – p. 056804
38. Frohn J., Giesen M., Poensgen M., Wolf J.F., Ibach H. Attractive interaction between steps // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 67. – p. 3543-3546

39. Baumberger F., Hengsberger M., Muntwiler M., Shi M., Krempasky J., Patthey L., Osterwalder J., Greber T. Step-lattice-induced band-gap opening at the Fermi level // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – p. 1-4
40. Ortega J.E., Himpsel F.J. Quantum well states as mediators of magnetic coupling in superlattices // *Phys. Rev. Lett.* – 1992. – Vol. 69. – p. 844-847
41. Pesin D., MacDonald A.H. Spintronics and pseudospintronics in graphene and topological insulators // *Nat. Mater.* – 2012. – Vol. 11. – p. 409-416
42. Lashell S., McDougall B.A., Jensen E. Spin splitting of a Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 77. – p. 3419-3422
43. Nicolay G., Reinert F., Hüfner S., Blaha P. Spinorbit splitting of the L-gap surface state on Au(111) and Ag(111) // *Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 65. – p. 033407
44. Hoesch M., Muntwiler M., Petrov V.N., Hengsberger M., Patthey L., Shi M., Falub M., Greber T., Osterwalder J. Spin structure of the Shockley surface state on Au(111) // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 69. – p. 241401
45. Bihlmayer G., Koroteev Y., Echenique P., Chulkov E., Blügel S. The Rashba-effect at metallic surfaces // *Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 600. – p. 3888-3891
46. Lobo-Checa J., Meier F., Dil J.H., Okuda T., Corso M., Petrov V.N., Hengsberger M., Patthey L., Osterwalder J. Robust spin polarization and spin textures on stepped Au(111) surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104. – p. 187602
47. Chang T-R, Lu Q., Wang X., Lin H., Miller T., Chiang T-C., Bian G. Band Topology of Bismuth Quantum Films // *Crystals.* – 2019. – Vol. 9. – P. 12
48. Nechaev I. A., Krasovskii E. E. Spin polarization by first-principles relativistic  $k \cdot p$  theory: Application to the surface alloys  $PbAg_2$  and  $BiAg_2$  // *Phys Rev. B.* – 2019. – Vol. 100. – 115432
49. Ast C. R., Pacilé D., Falub M., Moreschini L., Papagno M., Wittich G., Wahl P., Vogelgesang R., Grioni M., Kern K. Giant Spin-Splitting in the Bi/Ag(111) Surface Alloy // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – Vol. 98. – 186807
50. Ast C. R., Henk Jürgen, Ernst A., Moreschini L., Falub M.C., Pacilé D., Bruno P., Kern K., Grioni M. Giant Spin Splitting through Surface Alloying // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – Vol. 98. – 186807
51. Bihlmayer G., Blügel S., Chulkov E.V. Enhanced Rashba spin-orbit splitting in Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111) surface alloys from first principles // *Phys Rev. B.* – 2007. – Vol. 78. – 195414



52. Pacilé D., Ast C.R., Papagno M., Da Silva C., Moreschini L., Falub M., Seitsonen Ari P., Grioni M. Electronic structure of an ordered Pb/Ag(111) surface alloy: Theory and experiment // *Phys Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – 245429
53. Frantzeskakis E., Pons S., Mirhosseini H., Henk J., Ast C.R., Grioni M. Tunable Spin Gaps in a Quantum-Confined Geometry // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – 196805
54. Gierz I., Meier F., Dil J.H., Kern K., Ast C.R. Tuning the spin texture in binary and ternary surface alloys on Ag(111) // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83. – 195122
55. Gierz I., Stadtmüller B., Vuorinen J., Lindroos M., Meier F., Dil J. H., Kern K., Ast C.R. Structural influence on the Rashba-type spin splitting in surface alloys // *Phys Rev. B.* – 2010. – Vol. 81. – 245430
56. Schirone S., Krasovskii E.E., Bihlmayer G., Piqueret R., Gambardella P., Mugarza A. Spin-flip and element-sensitive electron scattering in the BiAg<sub>2</sub> surface alloy // *Phys. Rev. Lett.* – 2015. – Vol. 115. – p. 066802
57. Krasovskii E. E., Starrost F., Schattke W. Augmented Fourier components method for constructing the crystal potential in self-consistent band-structure calculations // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 59. – 10504
58. Ortega J.E., Corso M., Abd-el-Fattah Z. M., Goiri E. A., Schiller F. Interplay between structure and electronic states in step arrays explored with curved surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. **83**. – 85411
59. Ortega, J.E. et al. Structure and electronic states of vicinal Ag(111) surfaces with densely kinked steps // *New J Phys.* – 2018. – Vol. **20**. – 73010
60. Ortega, J.E. et al. Scattering of surface electrons by isolated steps versus periodic step arrays // *Phys. Rev. B.* – 2013. – Vol. **87**. – 115425
61. Parr R.G., W. Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules.* Oxford University Press, New York, 1989.
62. Немошкаленко, В.В. Методы вычислительной физики в теории твердого тела. Электронные состояния в неидеальных кристаллах / В.В. Немошкаленко, Ю.Н. Кучеренко. – Киев.: Наук. думка, 1986. – 296 с.
63. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твердого тела: Учеб. Пособие. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. – 1982. – 280 с.
64. Bloch F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern // *Zeitschrift für Physik.* – 1928. – Vol. 52. – P. 555–600.
65. Jones, R.O. The density functional formalism, its applications and prospects / R.O. Jones, O. Gunnarsson. // *Reviews of Modern Physics.* – 1989. – Vol. 61, № 3. – P. 689–746.

66. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – Vol. 136. – № 3B. – P. 864–871.
67. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Physical Review.* – 1965 – Vol. 140. – № 4A. – P. A1133–A1138.
68. Кон В. Электронная структура вещества: волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физических наук.* – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 336-348.
69. Арбузников А.В. Гибридные обменно-корреляционные функционалы и потенциалы: развитие концепции // *Журнал структурной химии.* – 2007. – Т. 48. – С. S5-38
70. Blügel S., Bihlmayer G. Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method // *Computational Nanoscience: Do It Yourself*, John von Neumann Institute for Computing, – Jülich, NIC Series. – 2006. – Vol. 31. – pp. 85-129.
71. Бассани Ф., Парравичини Дж.П. Электронные состояния и оптические переходы в твердых телах. / Пер. с англ., под ред. В. Л. Бонч-Бруевича. – М.: «Наука», 1982. – 392 с.
72. Hamalm D.H., Schluter M., Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – Vol. 43. – №20. – p. 1494-1497
73. Vanderbilt, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* – 1990. – Vol. 41. – P. 7892-7895.
74. Морозов А.И. Физика твердого тела. Уч. пособие. – 2014. – с. 100.
75. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука. – 1978.
76. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.1. М.: Мир, 1979
77. Setyawan W., Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools // *Computational Materials Science.* – 2010. – Vol. 49. – pp. 299–312.
78. Press W. H., Flannery B. P., Teukolsky S. A., Vetterling W. T. *Numerical Recipes.* – Cambridge University Press. – New York. – 1986. – P. 1262
79. Steiner S., Khmelevskiy S., Marsman M., Kresse G. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered Fe<sub>1-x</sub>Cox alloys // *Phys. Rev. B.* – 2016. – Vol. 93. – p. 224425
80. Schüler M., Peil O.E., Kraberger G.J., Pordzik R., Marsman M., Kresse G., Wehling T.O., Aichhorn M. J. Charge self-consistent many-body corrections using optimized projected localized orbitals // *Phys.: Condens. Matter.* – 2018. –Vol. 30. – p. 475901

## Приложение А

### Раздел 2

#### Basic approximations and calculation methods from first principles

Обучающийся:

Группа	ФИО	Подпись	Дата

Консультант школы отделения (НОЦ): ОЭФ ИЯТШ

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Кудияров Виктор Николаевич	к.т.н.		

Консультант – лингвист отделения (НОЦ) школы: ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ	Квашнина Ольга Сергеевна	-		

## 2 BASIC APPROXIMATIONS AND CALCULATION METHODS FROM FIRST PRINCIPLES

### 2.1 The Schrödinger equation

Solids consist of  $\sim 10^{23}$  interacting with each other particles per  $\text{cm}^3$ . Therefore, finding eigenvalues and wave functions to such number of interaction particles becomes complicated, hence several approximations are used [62].

Let us consider the stationary Schrödinger equation:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

where  $\hbar$  – reduced Planck's constant,  $m$  – particle mass,  $\nabla$  – Laplace operator,  $\Psi$  – wave function of the spatial  $\{\vec{R}\}$ ,  $\{\vec{r}\}$  and spin  $\{\vec{s}\}$  coordinates of each of the  $N$  electrons,  $U$  – particles' potential energy,  $E$  – particles' total energy.

Thus, equation (2.1) can be written as:

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

Here  $\hat{H}$  is the total Hamiltonian.

The system of  $N$  interacting electrons in the crystal is described by the total Hamiltonian [62]:

$$H = T_e + T_L + V_{ee} + V_{eL} + V_{LL}, \quad (2.3)$$

with the electron  $T_e$  and nuclei  $T_L$  kinetic energy operators, electron-electron  $V_{ee}$ , electron-nuclei  $V_{eL}$ , nuclei-nuclei  $V_{LL}$  interaction operators [62]:

$$\begin{aligned} \hat{T}_e &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2, \quad \hat{T}_L = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2, \\ \hat{V}_{ee} &= \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|}, \quad \hat{V}_{eL} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

where indexes  $i, j$  and  $I, J$  correspond to electrons and nuclei, respectively,  $Z$  – nucleus charge,  $e$  – elementary charge,  $M$  – nucleus mass.

### 2.2 Born-Oppenheimer approximation

Since the many-body problem cannot be solved, there is an assumption that the movement of the electrons can be decoupled from the movement of the nuclei [62].

$$\begin{aligned} H\Psi_{nuc}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) &= E\Psi_{nuc}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}), \\ H\Psi_{el}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}) &= E\Psi_{el}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\}). \end{aligned} \quad (2.5)$$

This approximation comes up into attention due to the fact that the mass of electron and nucleus is rather incomparable, and the electron's rotation speed around the nucleus is much greater than the nucleus oscillation speed near the equilibrium position. Ergo, we can neglect the nuclei motion while considering the electrons' one and vice versa. Including these arguments, we consider the problem with moving electrons around fixed nuclei positions and then we examine the problem for nuclei, oscillating in the effective field created by electrons [62].

In solid state physics, the electronic structure (obtained by solving equation (2.5)) is usually considered with an equilibrium configuration of nuclei, which is either found from experimental data or calculated by minimizing the function  $E(R)$ . Thus, knowing the equilibrium geometry of the nuclei in the ground states of the crystal, it is possible to calculate all their properties due to the movement of electrons: the distribution of the electron density and the nature of the chemical bond determined by this distribution, the total energy of the system and the energy of dissociation of ce into non-interacting atoms, the energy of transitions during electron excitation, etc. For crystals, the solution of the electronic problem allows us to describe its optical, electrical, magnetic and other properties. That is, the calculation of the electronic structure of a crystal is the first, but very important stage of the quantum mechanical description of crystals, since it ultimately determines all the basic properties of molecular and crystal systems [63].

### 2.3 Bloch's theorem

Application of the above approximation is not enough to solve the Schrödinger equation effectively and fast due to the fact that there are still too many electrons in the system. We can consider a crystal as a periodic structure obeying the requirements of translation symmetry. In this case to get rid of the surface impact, it is taken into account that the crystal is infinite in each direction with the boundary conditions [64].

In this case, the potential energy operator in the Schrödinger equation (2.1) satisfies the periodicity conditions:

$$U(\vec{r}+\vec{T})=U(\vec{r}), \quad (2.6)$$

where  $\vec{T}$  – the translation vector of the lattice.

This leads to an important conclusion of stationary electron states in crystal: the solution to Schrödinger equation for a periodic potential must be of a special form of plane wave and periodic function multiplication [62]:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.7)$$

where  $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T})$  is a periodic function appertain to Bravais lattice for all translation vectors  $\vec{T}$ .

This is the enunciation of the Bloch's theorem. This assumption allows us to write down the Schrödinger equation (2.1) for the particles inside the unit cell. The system of the infinite number of interrelated differential equations reduces to an infinite number of independent equations for different  $\vec{k}$ . Though, the electron band structure theory is limited to ideal crystal structures. This theory is not appropriate when considering structures with impurities. Despite this, in many cases, disruption of the ideal structure determines the physicochemical properties of crystals. Therefore, their study is under a great interest of scientists [62].

If the potential variation due to the presence of defects is insignificant (for instance, properties of impurity substitution atom are relatively equal to the properties of matrix atoms), then it is possible to calculate the electron structure of perfect crystal and, then, use the perturbation theory. Else, if electron states are localised in the defect's region, this method is inapplicable.

It can be assumed that the defects are located periodically in the crystal and form a certain superlattice, and the distance between neighbouring defects is such that the interaction between them can be considered negligibly small. In this case, the computational methods of the band theory can be used to study the electronic structure of a defected structure. However, the practical implementation of this approach is associated with a huge number of calculations and it is limited by the computer power, since it is necessary to consider a unit cell containing at least several tens or even more than a hundred of atoms [62].

## 2.4 Density functional theory

The Schrodinger equation for atoms containing more than one electron cannot be solved analytically. In this regard, approximate methods are considered, the most significant of which is the self-consistent field method. The idea of the method is that each electron in an atom is considered as moving in a self-consistent field created by the nucleus along with all other electrons.

The construction of a self-consistent field can be carried out either by the method of successive approximations (originally proposed by Hartree) or by the direct variational method. It

is essential that calculations by the self-consistent field method are very cumbersome, especially for complex atoms. Another method is used for them – the Thomas-Fermi method [65]. The main disadvantage of the latter method is the lack of accuracy due to the lack of consideration of quantum effects in the Hamiltonian: exchange and correlation interactions. The most universal method for calculating the band structure of solids is the method of the theory of the electron density functional. This method is based on the fundamental theorem proved by Hohenberg and Cohn [66]. According to this theorem, the density of the ground state of a bound system of interacting electrons  $n(\vec{r})$  in external potential  $V_{ext}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})=V_{eL}$  determines this potential. In the case of a degenerate ground state, this statement holds for the density of any ground state. Since the density determines the number of particles  $N = \int n(\vec{r})d\vec{r}$  and, according to the Hohenberg-Cohn theorem, the potential, then the full Hamiltonian of the electron system can be compared to this density. Since the number of electrons is present in the operator  $V_{ext}(\{\vec{R}\},\{\vec{r}\})$ , it therefore  $n(\vec{r})$  implicitly determines all the properties that can be obtained from the Hamiltonian of the system by solving the stationary or non-stationary Schrodinger equation (even in the presence of perturbations). Thus, the average value of any physical quantity can be expressed as an electron density functional.

In terms of the electron density, the average value of the Hamiltonian in the ground state  $\Psi_0$  has the form:

$$\langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | T + U | \Psi_0 \rangle + \sum_{i=1}^N \langle \Psi_0 | V_{ext} | \Psi_0 \rangle \equiv E[n_0(\vec{r})] = F[n_0(\vec{r})] + \int n_0(\vec{r})V_{ext}d\vec{r}, \quad (2.8)$$

where  $n_0(\vec{r}) = N \int |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$  – electronic single-particle density of the ground state. Integration takes place by spatial and spin components. According to the Hohenberg-Kohn variational principle, the following inequality holds for any  $V$ -representable trial density (i.e. such a density that can be realized for some external potential)  $E[n_0(\vec{r})] \leq E[\bar{n}(\vec{r})]$ .

This principle reduces the problem of minimizing energy by a multiparticle wave function (as in the Rayleigh-Ritz variational principle). In the method, electron density minimization is carried out in two stages. First, with a fixed trial density  $n(\vec{r})$ , a conditional minimum of energy is searched for on a class of trial functions generating a given density  $\Psi_{n(\vec{r})}^\alpha$ . At the second stage, density minimization is carried out:

$$E = \min_{\vec{n}(\vec{r})} \left[ \min_{\Psi_{\vec{n}(\vec{r})}^{\alpha}} \left( \left\langle \Psi_{\vec{n}(\vec{r})}^{\alpha} \left| T + V_{ee} \right| \Psi_{\vec{n}(\vec{r})}^{\alpha} \right\rangle + \int \vec{n}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \right) \right] =$$

$$= \min_{\vec{n}(\vec{r})} \left[ F[\vec{n}(\vec{r})] + \int \vec{n}(\vec{r}) V_{ext} d\vec{r} \right], \quad (2.9)$$

$$F[\vec{n}(\vec{r})] = \min_{\Psi_{\vec{n}(\vec{r})}^{\alpha}} \left( \left\langle \Psi_{\vec{n}(\vec{r})}^{\alpha} \left| T + V_{ee} \right| \Psi_{\vec{n}(\vec{r})}^{\alpha} \right\rangle \right)$$

These statements are important, but they do not provide methods for calculating the observables. The method acquired practical significance only after Kohn and Sham, who proposed an approach for calculating the density functional. This leads the Kohn-Sham equation to the problem of finding the eigenvalues of the wave functions, where all quantities depend on the electron density [67]:

$$H[n]\varphi_i[n] = \varepsilon_i[n]\varphi_i[n]. \quad (2.10)$$

Here  $\varphi_i[n]$  and  $\varepsilon_i[n]$  – single-particle wave function and total energy of  $i^{\text{th}}$  electron.

Hence, the equation describing the independent electrons moving in effective potential  $V_{eff}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$  is [67]:

$$H_{KS}[n]\varphi_i(\vec{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) \right] \varphi_i(\vec{r}). \quad (2.11)$$

Effective potential includes the nuclei-electron interaction potential  $V_{ext}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\})$ , electron-electron interaction  $V_H(\vec{r})$  (Hartree potential), and exchange-correlation energy  $V_{xc}(\vec{r})$ :

$$V_{eff}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) = V_{ext}(\{\vec{R}\}, \{\vec{r}\}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (2.12)$$

Then, the total energy of the real system is described as:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N_{occ}} \varphi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_I Z_I e \int \frac{n(\vec{r}_i)}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r}_i)n(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j + E_{xc}[n],$$

$$E = T_s\{\varphi_i(\vec{r})\}_{i=1}^{N_{occ}} + \bar{V}_{ext}[n] + \bar{V}_H[n] + E_{xc}[n], \quad (2.13)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\varphi_i(\vec{r})|^2 = \langle \varphi(\vec{r}) | \sum_{i=1}^{N_{occ}} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \varphi(\vec{r}) \rangle,$$

where  $N_{occ}$  – number of occupied states.

The first term in expression (2.13) corresponds to the kinetic energy of independent particles, second term – electrons-nuclei interaction energy, third term – electron-electron interaction energy, fourth term – exchange-correlation interaction energy.



The description of the exchange-correlation (EX) interaction  $V_{xc}(\vec{r})$  is the main difficulty of the DFT method in the Kohn-Sham formulation and consists in understanding how to account for it in calculations. Various approximations have been introduced to describe these interactions. For quite a long time, the local density approximation (LDA) was used, in which the exchange-correlation functional is written as an integral of some function of spatial variables, which is determined only by the electron density at a given point in space. LDA arises in the theory of electron gas and turns out to be successful for describing solids of three-dimensionally periodic systems [68]. However, for the description of atoms and molecules whose electron density distribution is not a homogeneous electron gas, LDA turns out to be a rather rough approximation. Nevertheless, using expansions for the energy of a homogeneous electron gas, it can be possible to calculate the local exchange energy [62]:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n)n(\vec{r})d^3r, \quad (2.14)$$

where  $\varepsilon_{xc}(n) = -C_x n^{\frac{4}{3}}(\vec{r})$ ,  $C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$  – approximated expression for the exchange-correlation energy.

Another approximation for describing EX energy is general gradient approximation (GGA). In the GGA, the exchange-correlation functional includes the variation of electron density in the vicinity of the space point [69]:

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow}, \nabla_{n_{\uparrow}}, \nabla_{n_{\downarrow}})n(\vec{r})d^3r \quad (2.15)$$

## 2.5 Solution of the Kohn-Sham equation

Still, the Kohn-Sham equation (2.11) is complicated since it is a second order differential equation. The simplest way to represent the wave function is to expand it in the plane waves' basis [62]:

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k},\vec{G}} \varphi_{i,\vec{G}}(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.16)$$

where  $\vec{K} = \vec{G} + \vec{k}$ ,  $\vec{G}$  – reciprocal lattice vector.

The average value of the energy of a system of electrons in a crystal is calculated by the formula [70]:

$$\bar{E} = \frac{\int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) H_{KSH} \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r}{\int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r} \quad (2.17)$$

If we differentiate this expression by the expansion coefficients and equate the derivative to zero, then we obtain a system of linear equations with respect to the expansion coefficients (secular equation), which determines the average state of the system with minimum energy [70]:

$$\sum_i [\mathbf{H}_i(\vec{k}) - \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}_i(\vec{k})]\mathbf{C}_{i,\vec{k}} = 0, \quad (2.18)$$

$$\mathbf{H}_i(\vec{k}) = \int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) H_{KLI} \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{S}_i(\vec{k}) = \int \varphi_{i,\vec{k}}^*(\vec{r}) \varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) d^3r. \quad (2.20)$$

where  $\mathbf{H}(\vec{k})$  – Hamiltonian matrix,  $\mathbf{S}(\vec{k})$  – overlap matrix,  $\mathbf{C}_{i,\vec{k}}$  – column matrix consisting of the expansion coefficients of the wave function,  $\bar{\mathbf{E}}$  – energy value for each  $\vec{k}$ .

By solving the system of equations 2.18 we can obtain the coefficients and construct the wave function. The solvability condition is of the form:

$$\det[\mathbf{H}_i(\vec{k}) - \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}_i(\vec{k})] = 0. \quad (2.21)$$

Since the expansion is carried out in terms of plane waves, some advantages and disadvantages can be distinguished. The advantage is that when using plane wave basis set, the matrix elements of the Hamiltonian are rather easily calculated. The disadvantage is the significantly increasing size of the basis when describing the behaviour of electrons in a strongly changing crystal field.

## 2.6 Self-consistent algorithm scheme

Figure 2.1 shows the scheme according to which the process of self-consistency of the electron density in the crystal takes place. The initial data are the atomic number of the chemical element in the periodic table of D.I. Mendeleev and the coordinates of the arrangement of atoms in the lattice.

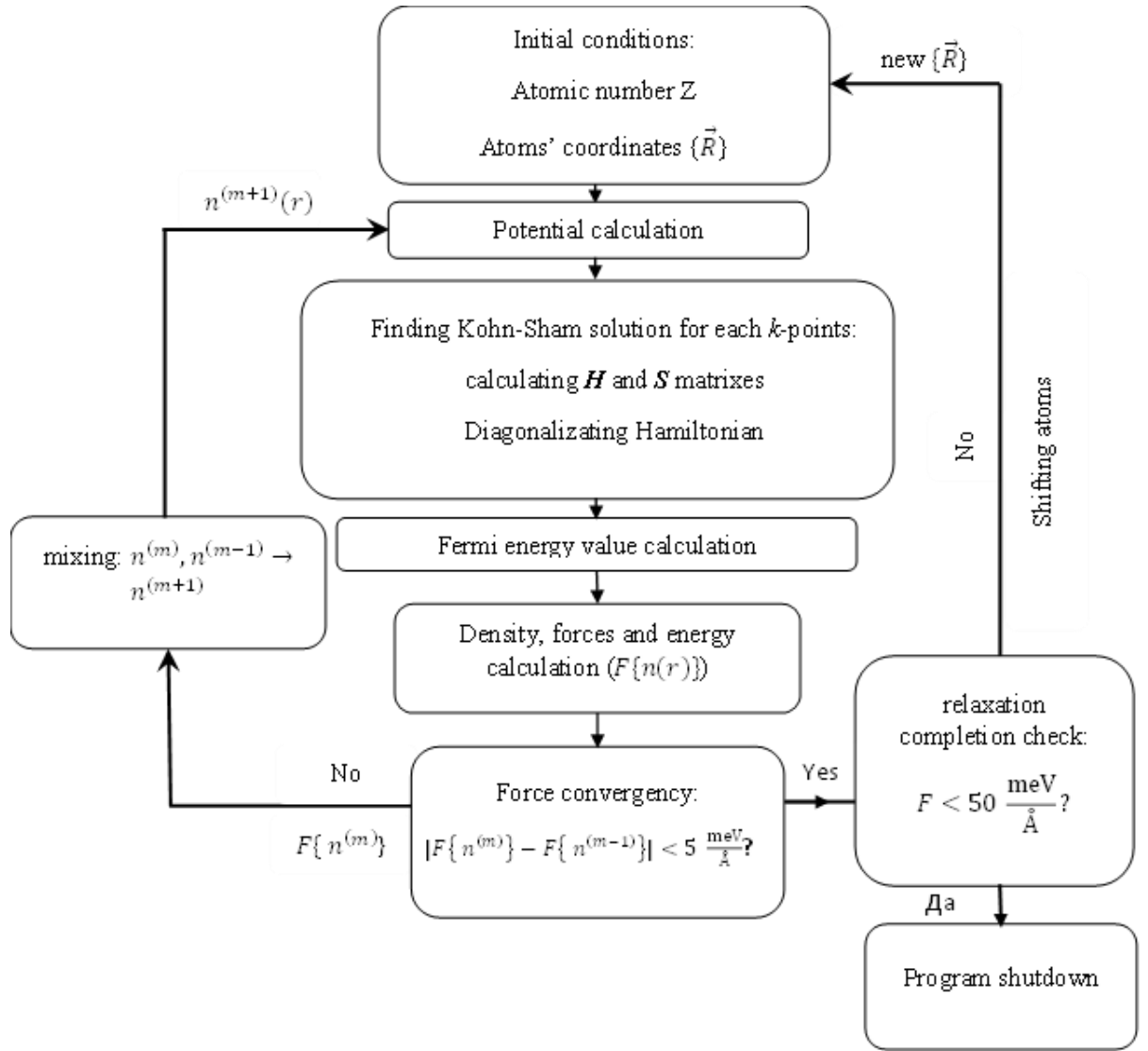


Figure 2.1 – Flowchart of a Kohn-Sham equation algorithm

The initial wave function of nuclei and electrons is introduced, which is chosen as close as possible to the real one. The initial charge density is found by the principle of superposition of the charge densities of individual isolated atoms. According to formulas (2.10)-(2.15), the effective potential is found in equation (2.12). Next, the Kohn-Sham equation is solved. To find the energy in formula (2.17), it is necessary to know the coefficients in the expansion of the wave function. Equation (2.18) is solved, which reduces to the form:

$$\mathbf{H}(\vec{k})\mathbf{C}_{i,\vec{k}} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{C}_{i,\vec{k}} \quad (2.22)$$

$$\bar{\mathbf{E}} = \bar{\mathbf{E}}\mathbf{S}(\vec{k}) \quad (2.23)$$

Diagonalizing the Hamiltonian matrix, we obtain the energy eigenvalues  $\bar{\mathbf{E}}$  for each wave vector  $\vec{k}$ . The calculation of the energy and finding the wave functions is carried out by integrating over the first Brillouin zone [70]. The integration is carried out in such a way that during each

iteration, the values of energy and wave functions are calculated sequentially for all  $\vec{k}$  in the  $k$ -space in the Brillouin zone, and then numerical integration is performed over all these points [70]. The accuracy of calculations depends on the number of  $k$ -points used in the calculation.

When knowing  $\bar{\mathbf{E}}$ , the expansion coefficients  $\mathbf{C}_{i,\vec{k}}$  can be found. Thus, the required wave function of electrons (2.14) is determined. Next, the Fermi energy is established by integrating all  $\bar{\mathbf{E}}$  over each  $\vec{k}$ , after which it is determined whether the electron states are occupied or unoccupied. In further consideration the occupied states are used. Ergo, the electron density is calculated for them.

To obtain the desired (real) electron density, self-consistent calculations are carried out, in which the Kohn-Sham equation (2.11) is solved iteratively until the required convergence in electron density is reached. Density convergence continues until the input electron density becomes equal to the output density within the required accuracy (Figure 2.1). If the deviation between the input and output electron densities is greater than the root-mean-square value, then the effective potential is recalculated using the value of the newly found density. During the self-consistency, the convergence of the total energy is not higher than  $10^{-5}$  eV. The potential of atomic nuclei clearly depends on the position of all atoms that change during the optimization of the atomic structure (each step of the molecular dynamics algorithm). The wave functions also depend on the position of the atoms in the lattice. After the fulfillment of condition to the electron density self-consistency, the atoms are displaced with a certain step  $\{\vec{R}(t) \rightarrow \vec{R}(t + \Delta t)\}$ , and the self-consistency procedure is repeated from the very beginning for new positions of the atoms [70]. This continues until the forces affecting the atoms are less than 50 meV/Å.

## 2.7 Pseudopotential method

It is known that the number of basis functions determines the speed of finding the eigenvectors of the Hamiltonian and the eigenvalues. Hence, it is necessary that the eigenvectors of the Hamiltonian are decomposed by the minimum number of basis functions to maximize the computation of a given accuracy. From this point of view the pseudopotential method is quite efficient [71]. In the region near the nucleus, where the wave function oscillates quite strongly, it is proposed to use some pseudowave function and in the interatomic region, where the wave function behaves smoothly, a linear combination of plane waves [71]. The problem now involves pseudovalent electrons and pseudo-ionic cores. Properties of the pseudo-ion are such that its potential outside some clipping radius  $r_c$  coincides with the potential of the true ion, but inside this

sphere it is much weaker. It is the weakness of the intrinsic potential that is the main point of the pseudopotential theory. The Schrödinger equation in this case is solved inside the sphere of radius  $r_c$  much easier, since the desired wave function is decomposed by a much smaller number of basis functions.

This method uses the fact that the wave functions of the valence and conduction bands must be orthogonal to the wave functions of the core electrons. The wave function of an electron in the valence band or in the conduction band satisfies the Schrödinger equation [71]:

$$\varphi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} - \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c \quad (2.24)$$

Coefficients  $b_c$  can be from the condition of orthogonality of wave functions:

$$b_c = \int \psi_{\vec{k}}^c e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.25)$$

Since plane waves and wave functions of core electrons satisfy the Bloch theorem, then the real wave functions will also satisfy this theorem [71]:

$$\psi_{\vec{k}} = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} \varphi_{\vec{G}+\vec{k}}, \quad (2.26)$$

where  $\varphi_{\vec{G}+\vec{k}}$  – pseudowave function.

If we substitute this function into the Schrödinger equation, we obtain an equation for the pseudowave function which is equivalent to the equation for the true wave function, which confirms the correctness and rationality of this method.

An important step in the development of the pseudopotential method has been the transition to norm-preserving pseudopotentials. They make it possible to use a basis set with a much lower threshold (higher-mode Fourier frequency) to describe electronic wave functions and thus provide correct numerical convergence with reasonable computational resources. The norm-preserving pseudopotentials have the following properties [72]:

1. Real and pseudovalent eigenvalues agree for the chosen atomic configuration.
2. Real and pseudo-atomic wave functions agree beyond the chosen  $r_c$ .
3. Integral from 0 to  $r$  real and pseudo charge densities agree for  $r > r_c$  for each valence state (norm conservation).
4. The logarithmic derivatives of the real and pseudowave functions agree for  $r > r_c$ .

Subsequently, Vanderbilt put forward the concept of ultrasoft pseudopotentials, which no longer have to satisfy the condition of norm conservation. The idea of this approach is that the requirement of equality of pseudo- and full-electron wave functions is imposed inside gc, and in the case  $r > r_c$  the pseudowave function is allowed to be more "soft" (i.e. the pseudowave function of valence electrons contains a relatively small number of plane waves [73]).

## 2.8 The concept of a reciprocal lattice

First of all, let us introduce the notion of an inverse space. This term usually refers to the space that is obtained from the given one as a result of the Fourier transform. We are dealing with a real space, the three-dimensional coordinate space of atoms. As a result of the Fourier transform, we get a three-dimensional space of wave vectors. In the course of solid state physics it is called the inverse space [74].

The Bravais inverse lattice (often the term "inverse lattice" is used) is a lattice in the space of wave vectors. One can find the basis vectors of the lattice in the inverse space by the following formulas [75] (see Fig. 2.2):

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \\ \vec{b}^* &= 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}}; \\ \vec{c}^* &= 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}},\end{aligned}\tag{2.27}$$

where  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  - vectors of the forward lattice,  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  - vectors of the inverse lattice

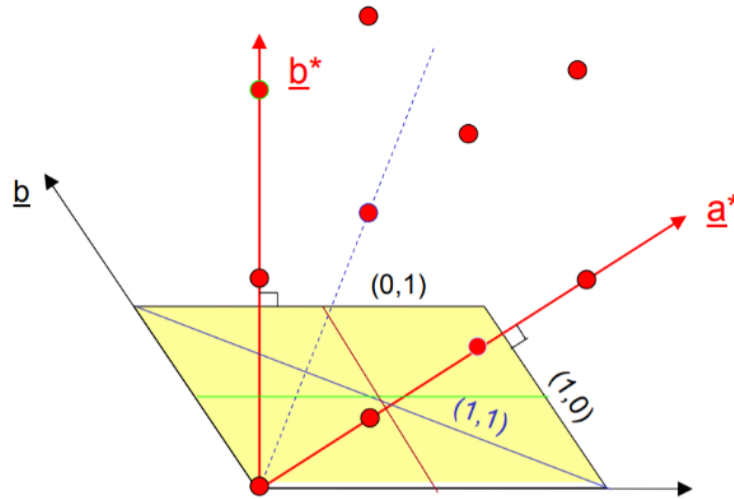


Figure 2.2 – Example of an inverse lattice in the two-dimensional case

## 2.9 The Wigner-Seitz cell

Let us consider a volume of space, which, being subjected to all the translations forming the Bravais lattice, fills the whole space without overlapping with itself anywhere and leaving no gaps. Such a volume is called a primitive cell or primitive unit cell. A primitive cell must contain

only one lattice point (if it is chosen in such a way that it does not contain points on the surface). Hence, if  $n$  is the density of points in the lattice and  $v$  is the volume of the primitive cell, then  $nv = 1$ , so  $v = 1/n$ . Since this result is valid for any primitive cell, a primitive cell can be of absolutely different shape [76].

It is possible to choose such a primitive cell which would possess complete symmetry of the Bravais lattice. The best-known example of such a choice is the Wigner-Seitz cell. A Wigner-Seitz cell with the center at some point of the lattice is a region of space lying closer to this point than to any other point of the lattice. It follows from the translational symmetry of the Bravais lattice that if the Wigner-Seitz cell with center in one point of the lattice is shifted by the lattice vector connecting two of its points, then it must change into a Wigner-Seitz cell whose center is the second point. Since the nearest neighbour of each point of space is only one point of the lattice, it will belong only to the Wigner-Seitz cell whose center is that point of the lattice. Consequently, if we subject the Wigner-Seitz cell to translations defined by all vectors of the lattice, it will fill the whole space without overlap, i.e. the Wigner-Seitz cell is a primitive cell [76].

The Wigner-Seitz cell for the two-dimensional Bravais lattice is shown in Fig. 2.3.

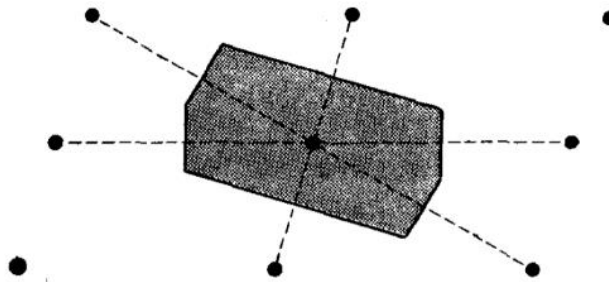


Figure 2.3 – The Wigner-Seitz cell for a two-dimensional Bravais lattice [76]

## 2.10 First Brillouin zone

The Wigner-Seitz unit cell for the inverse lattice is called the first Brillouin zone. As this name implies, one can also define other Brillouin zones, which are elementary cells of another kind. Although both terms "Wigner-Seitz cell" and "first Brillouin zone" refer to identical geometrical constructions, nevertheless, the latter is actually used to denote a cell in  $k$ -space. In particular, when one speaks of the first Brillouin zone of some Bravais lattice in  $r$ -space (associated with some crystal structure), one always means the Wiener-Seitz cell for the corresponding inverse lattice. For example, since for the reverse BCC lattice is a FCC lattice, the first Brillouin zone of the FCC lattice is simply a Wigner-Seitz BCC lattice. And on the contrary, the first Brillouin zone of the FCC lattice is simply a BCC Wigner-Seitz cell (Fig. 2.4) [76].

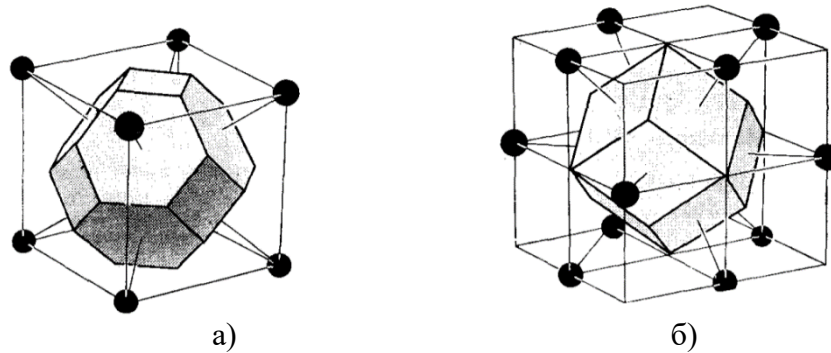


Figure 2.4 – A) The Wigner-Seitz cell for the BCC Bravais lattice, b) The Wigner-Seitz cell for the FCC Bravais lattice

Certain points of high symmetry in the Brillouin zone have received special designations. The center of the Brillouin zone, that is the point with zero quasi-momentum, is denoted by the Greek letter  $\Gamma$  (see Fig. 2.5). If the electronic zones in the band structure of a crystal are numbered, an index is added to the letter that corresponds to the zone number:  $\Gamma_1, \Gamma_2$ , etc.

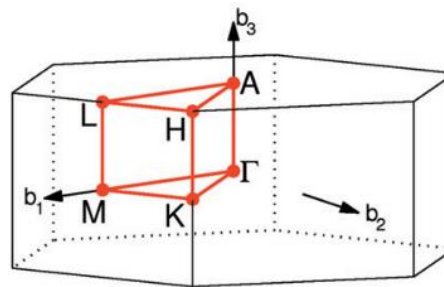


Figure 2.5 – Brillouin zone for a hexagonal cell [77].

The points at the edge of the Brillouin zone are denoted by Latin letters (X, L, etc.) and the lines that lead to them - by Greek letters ( $\Delta, \Lambda$ , etc.). The specific designations depend on the structure of the Brillouin zone for a given crystal lattice [77].

The notion of the Brillouin zone is important for the construction of dispersion curves. Dispersion curves are plots of the energy of particles as a function of wave number.

### 2.11 Elements of the band structure

The electron state in the crystal  $\psi(r)$  with energy  $E_m(k)$  is characterized by a quantum number  $k$  and the number of the energy band, or the number of the branch  $m$ , of the spectrum if the zone includes several branches. It is assumed that  $k$  lies within the first Brillouin zone. Figure 2.6 shows band structure example [75]:



- a) An extended band structure scheme in which different energy bands are placed in  $k$ -space in different Brillouin zones.
- b) A reduced band structure scheme in which all energy bands are placed in the first Brillouin zone.
- c) A periodic band structure scheme in which each energy band is periodically repeated in all Brillouin zones.

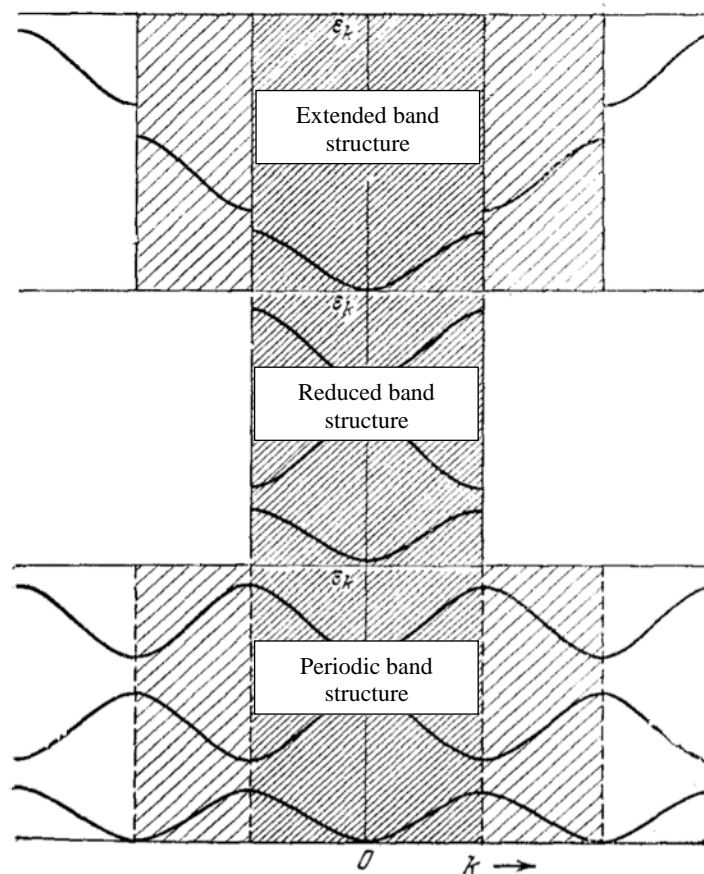


Figure 2.6 – Three first energy bands for the simplest system of atoms in a linear chain [75].

Genetically, each of the branches  $m$  is related to a certain level of atoms composing the crystal. The number of branches originating from each atomic level is equal to the product of the degree of degeneracy of that level by the number of equivalent atoms in a unit cell, i.e. atoms that change places during symmetry transformations of the symmetry group of the crystal. In  $k$ -space there are points at which several states  $\psi(r)$  with a certain  $k$  have the same energy, i.e. the corresponding branches of the spectrum touch or intersect. The existence and position of these points (degenerate points) are generally conditioned by the spatial symmetry group of the crystal and by the requirements imposed by the time invariance condition. This degeneracy can appear not only in isolated points of the Brillouin zone, but also on symmetry axes and on its faces. Along

with the degeneracy due to the symmetry conditions, the crossing of spectrum branches at isolated points can be random. In the presence of degeneracy points several branches of the spectrum (so called degenerate zone) may correspond to the same energy interval. Degenerate bands usually arise from degenerate states of an isolated atom. In a crystal there can also overlap branches that arise from different atomic levels. Such an overlap may not be accompanied by degeneracy points. Intervals of energy, in which one or more branches of the spectrum fall, are called allowed zones, and intervals, in which none of the branches fall, are called forbidden zones. Sometimes each branch of the spectrum  $E_m(k)$  corresponding to different allowed zones has its own  $m$ -th Brillouin zone, considering the electron spectrum in the whole  $k$ -space. Such a scheme, called the extended band structure scheme (Fig. 2.6) is convenient for describing almost free electrons because in this scheme the correspondence between the wave vector of the electron in the crystal and the wave vector of the free electron is preserved [75].