

АДСОРБЦИЯ, ДИФФУЗИЯ И ИНТЕРКАЛЯЦИЯ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ (0001) ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ИЗОЛЯТОРА Bi_2Se_3 : ИССЛЕДОВАНИЕ *ab initio*

А. Г. Рябищенкова^{a*}, М. М. Отроков^{a,c}, В. М. Кузнецов^a, Е. В. Чулков^{b,a,c}

^a Томский государственный университет
634 050, Томск, Россия

^b Departamento de Física de Materiales UPV/EHU, Centro de Física de Materiales CFM-MPC and Centro Mixto CSIC-UPV/EHU
20080, San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

^c Санкт-Петербургский государственный университет
198504, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 14 января 2015 г.

Проведено *ab initio*-исследование адсорбции, диффузии и интеркаляции атомов щелочных металлов на ступенчатой поверхности (0001) топологического изолятора Bi_2Se_3 в случае низкого покрытия. При помощи расчетов энергий активации диффузии атомов на поверхности и в ван-дер-ваальсовых пустотах вблизи ступеней, а также оценки диффузионных длин показано, что эффективная интеркаляция через ступени возможна только для Li и Na. Данные, полученные для атомов K, Rb и Cs, указывают на то, что при достижении высоких температур процесс их термодесорбции может активироваться раньше, чем процесс интеркаляции. Полученные результаты обсуждаются в контексте имеющихся экспериментальных данных.

DOI: 10.7868/S0044451015090114

1. ВВЕДЕНИЕ

В середине прошлого десятилетия возникла, продемонстрировала взрывной рост и к настоящему времени сформировалась область физики твердого тела, связанная с исследованием топологических изоляторов (ТИ) — материалов, ключевую роль в которых играют спин-орбитальные эффекты [1–6]. Топологический изолятор, как и обычный, имеет запрещенную энергетическую щель в объеме, однако, в отличие от последнего, в ТИ она инвертирована в некоторой области зоны Бриллюэна, что является следствием сильного спин-орбитального взаимодействия. В результате на поверхности ТИ возникает бесщелевое состояние, имеющее линейную дисперсию и представляющее собой коническую поверхность в обратном пространстве (конус Дирака). Электроны, находящиеся в таком состоянии, поля-

ризованы по спине и топологически защищены симметрией относительно обращения времени от обратного рассеяния на дефектах, что способствует протеканию электрического тока практически без потерь энергии. Поэтому ТИ имеют огромный потенциал для использования в приборах спинтроники и создания квантовых компьютеров.

Эффект топологической защиты подтверждается как *ab initio*-расчетами электронной структуры, так и экспериментами по изучению возможных каналов рассеяния электронов в топологическом поверхностном состоянии. Так, в работе [7] было показано, что даже при полном удалении поверхностного монослоя Se (Te) топологическое поверхностное состояние бинарных тетрадимитоподобных халькогенидов «выживает». Экспериментальное подтверждение эффекта топологической защиты было получено измерениями методом сканирующей туннельной спектроскопии для поверхности твердого раствора $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ [8], демонстрирующего беспорядок на атомном масштабе, а также поверхностей

*E-mail: ryaange@gmail.com

Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , содержащих дефекты [9–11]. Однако эффект топологической защиты сохраняется также и при нанесении чужеродных немагнитных атомов на поверхность ТИ, поскольку такая модификация поверхности не нарушает симметрию относительно обращения времени. Недавно было показано [12], что топологическое состояние Bi_2Se_3 остается когерентным вплоть до высоких концентраций адсорбата, при которых поверхность Ферми приобретает значительное гексагональное искажение. Однако использование чужеродных атомов при исследовании ТИ не ограничивается одними лишь экспериментами по изучению каналов рассеяния электронов в топологическом состоянии. Например, интеркаляция меди в ван-дер-ваальсовы (VDW) пустоты (иначе говоря, внедрение чужеродного атома в межблочные пространства) ТИ Bi_2Se_3 приводит к возникновению сверхпроводимости [13], а интеркаляция серебра [14, 15] может быть использована для управления обменными взаимодействиями в блочно-слоистых ТИ, допированных магнитными атомами [16]. Как показывают многочисленные эксперименты, осаждение различных атомов и молекул на поверхности ТИ [12, 17–22] приводит к формированию в их электронном спектре рашбовских состояний, сосуществующих в области энергетической щели с дираковским конусом [23, 24]. В частности, было показано [19], что параметр Рашба в таких системах может достигать 1.3 эВ·Å, что существенно превышает значения, достижимые в обычных полупроводниках. Помимо этого, недавно была продемонстрирована возможность управления положением точки Дирака в объемной щели Bi_2Se_3 при помощи допирования его поверхности атомами углерода [25, 26], т. е. способом, в корне отличающимся от ранее предложенных [27–29]. Наконец, при изучении термоэлектрических свойств соединений Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , а также их сплавов, интеркаляция атомов Li и Cu [30–35] используется как способ повышения термоэлектрической добротности, либо как промежуточная стадия в процессе создания наноструктурированных термоэлектрических материалов.

Химически активные атомы щелочных металлов широко используются для допирования поверхностей ТИ [12, 17–22, 36, 37], топологических дираковских полуметаллов [38], а также полупроводников с сильным расщеплением Рашба [39, 40]. Их осаждение позволяет существенно снизить химическую активность поверхности ТИ [12, 22], «обнажить» точку Дирака в фотоэмиссионных экспериментах, проводимых для *p*-допированных ТИ [36], а также управлять электростатическим потенциа-

лом поверхности ТИ на атомном масштабе [37]. Отметим, что реализуемость таких эффектов зависит от покрытия адсорбата, температуры его осаждения, а также длительности и температуры отжига. Так, в работе [22] было показано, что электронная структура легированной рубидием поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ становится нечувствительной к нанесению кислорода только после проведения отжига. В работе [37] использовались малые покрытия Rb (0.006–0.073 монослоя (МС)) и низкие температуры измерения (4.3 К), что позволило управлять положением адатомов при помощи иглы сканирующего туннельного микроскопа и, таким образом, организовывать искусственные структуры из них на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. Еще одним примером служит осаждение химически подобных и близких по размерам атомов К [17] и Rb [22] на поверхность $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, проводимое при различных условиях. В первом случае сравнение электронных спектров, один из которых был получен сразу после осаждения калия (время осаждения 4 мин, температура 6 К), а другой — после постепенного нагрева поверхности до $T = 220$ К в течение 36 ч, показало их существенное различие. В то же время было обнаружено, что электронная структура поверхности, измеренная при $T = 220$ К, практически не отличается от полученной сразу после осаждения калия в течение 1.5 мин при $T = 6$ К (без последующего нагревания). Авторы работы [17] объясняли данное наблюдение частичной десорбцией атомов К с поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, происходящей в процессе нагрева и приводящей к частичному восстановлению спектра допированной поверхности ТИ. В случае осаждения 0.23 МС Rb на поверхность $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ [22] при $T = 190$ К и последующего нагрева до 350 К, длившегося 1 мин, ее электронная структура оставалась неизменной. При этом последующие измерения методом сканирующей туннельной микроскопии, проводившиеся уже для 0.12 (0.025) МС Rb и при температуре 1.2 К, обнаружили 60-процентное (20-процентное) уменьшение покрытия адсорбата в результате отжига при $T = 400$ К в течение 10 мин. Данные, полученные измерениями положения и фотоэмиссионной интенсивности основных *3d*-уровней Rb (0.23 МС) при комнатной температуре после серии отжигов при температурах 384, 394 и 417 К (5 мин при каждой температуре), свидетельствовали о неизменности интенсивности указанных уровней, что исключает термодесорбцию. При этом интенсивность дублета *3d*-уровней Rb, располагающегося при более низкой энергии связи, возрастала, в то время как интенсивность дублета, располагаю-

щегося при более высокой энергии связи, напротив, убывала. На основании этого авторы сделали вывод об изменении положения атомов Rb и предполагали, что последние интеркалируются в VDW-пустоты Bi_2Se_3 .

В свете изложенных выше экспериментальных фактов представляется полезной априорная информация о процессах адсорбции, диффузии и интеркаляции атомов щелочных металлов на поверхности ТИ, которая может быть получена при помощи расчетов *ab initio*. Такое теоретическое исследование позволяет получить детальную информацию о локализации, температурах активации диффузии и диффузионных длинах адсорбатов, которая может быть полезной при планировании экспериментов, а также для интерпретации их результатов. Поэтому в данной статье мы представляем результаты *ab initio*-исследования адсорбции, диффузии и интеркаляции атомов щелочных металлов Li, Na, K, Rb, Cs на поверхности (0001) ТИ Bi_2Se_3 .

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ И МЕТОДА РАСЧЕТА

Bi_2Se_3 кристаллизуется в структуре тетрадимита (пространственная группа $R\bar{3}m$). Эта структура формируется периодической укладкой пятислойных блоков (quintuple layers, QL), чередующихся вдоль гексагональной оси кристалла в такой последовательности, что xy -координаты атомов в каждом четвертом блоке повторяются (рис. 1a). Внутри QL атомные слои следуют в порядке Se–Bi–Se–Bi–Se, а межатомные связи имеют ионно-ковалентный характер, в то время как соседние блоки связаны силами Ван дер Ваальса. Это приводит к формированию так называемых VDW-пустот — достаточно больших межблочных пространств, состоящих из искаженных октаэдров и тетраэдров в отношении 1:2 (рис. 1a). В то время как в объеме материала все тетраэдры VDW-пустот эквивалентны, вблизи поверхности они уже не являются таковыми вследствие неодинаковости межплоскостных расстояний в поверхностном и подповерхностном пятислойных блоках, что, в свою очередь, обусловлено релаксацией поверхности. Это приводит к возникновению двух групп тетраэдров и энергии систем с интеркалированными в них чужеродными атомами, строго говоря, будут отличаться. Далее мы будем различать неэквивалентные тетраэдры по обозначению атомных слоев, формирующих первую от поверхности VDW-пустоту, которым принадлежат вершины тет-

раэдров. Для этого обозначим последовательность атомных слоев как $ABCABC\dots$, начиная с поверхностного селенового слоя (рис. 1a). При помещении чужеродного атома в тетраэдр его xy -координаты будут совпадать с координатами атома Se, находящегося в вершине тетраэдра. Таким образом, для интеркалированного в VDW-пустоту атома можно выделить две тетраэдрические позиции — B и C . Аналогичным образом обозначим октаэдрическую позицию интеркалированного атома как A . Отметим, что в октаэдрической позиции атомное окружение является менее тесным, чем в тетраэдрической. Например, неоптимизированная (т. е. до проведения релаксации) длина связи Li–Se (Li–Bi) в случае, когда Li помещен в октаэдр, составляет 2.71 Å (2.83 Å), в то время как в случае тетраэдрической позиции она равна 2.39 Å (2.94 Å).

Для исследования адсорбции и диффузии изолированных атомов щелочных металлов на поверхности Bi_2Se_3 (0001) мы использовали сверхячейку размером 3×3 в плоскости xy , содержащую один QL и вакуумный слой толщиной не менее 20 Å. Для определения равновесных позиций интеркалированных в VDW-пустоту атомов щелочных металлов использовалась сверхячейка, содержащая два QL. При этом было обнаружено, что использование ячеек размером 3×3 и 4×4 не позволяет корректно моделировать изолированные атомы Cs в VDW-пустоте, поскольку оптимизация атомных позиций в данных случаях приводила к равномерному уширению последней, как вблизи интеркалированного атома, так и вдали от него. Это обусловлено большими размерами атома Cs, атомный радиус которого (2.65 Å [41]) превышает размер VDW-пустоты Bi_2Se_3 (2.49 Å [26]). Данная проблема была устранена с помощью сверхячейки 5×5 , которая использовалась для всех рассматриваемых атомов щелочных металлов. Кроме того, для атомов Li и Rb была исследована диффузия в VDW-пустоте, для чего использовалась сверхячейка меньшего размера (4×4), поскольку большое количество атомов в ячейке 5×5 (251 атом) существенно затрудняет расчеты методом упругой ленты, использовавшимся для исследования диффузии.

Диффузия атомов щелочных металлов вблизи ступени с ориентацией $[01\bar{1}0]$ ($[11\bar{2}0]$) исследовалась с использованием пятислойного блока размером 3×9 ($2\sqrt{3} \times 8$), над которым располагался усеченный пятислойный блок $3 \times 4\frac{1}{3}$ ($2\sqrt{3} \times 4$), моделирующий ступень. Для первой из указанных ориентаций было рассмотрено два различных атомных окончания, которые могут быть реализованы в одной и той же

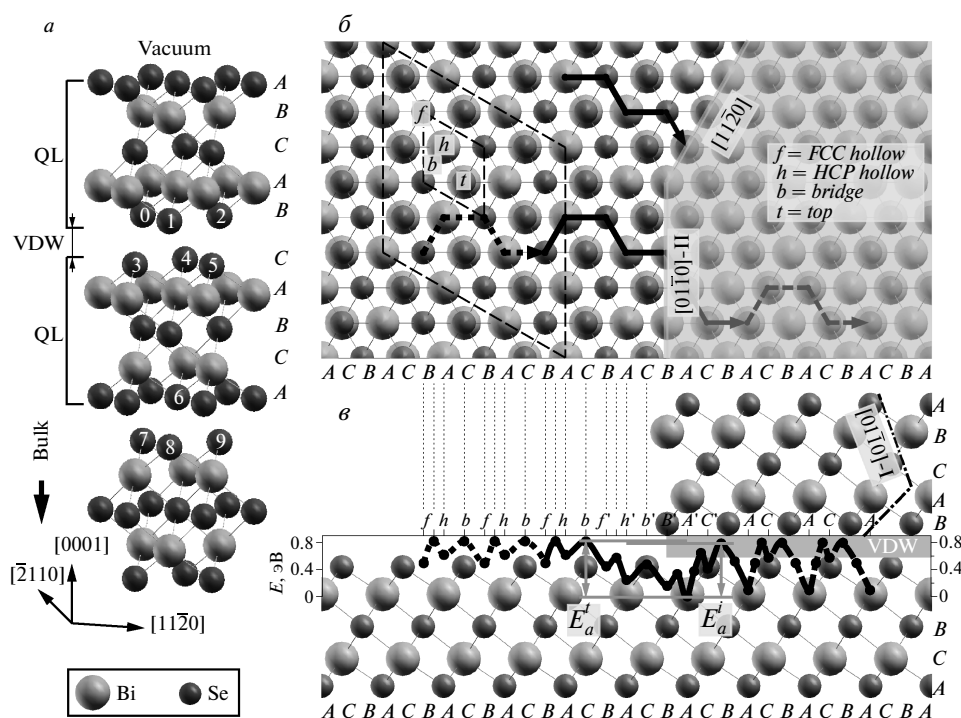


Рис. 1. а) Кристаллическая структура $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ с обозначением последовательности атомных слоев $ABCABC\dots$ в первых двух QL. Цифрами 0–5 и 6–9 соответственно отмечены октаэдр и тетраэдр атомов Se в VDW-пустоте; б) поверхность $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ (вид сверху), содержащая ступени с ориентациями $[01\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$. Верхняя терраса «покрыта» светлым полупрозрачным слоем для наглядности. На нижней террасе отмечены симметричные позиции: вершинная (t), мостиковая (b), ГЦК (f) и ГПУ (h); тонкие штриховые линии обозначают гексагональные ячейки 1×1 и 3×3 . Диффузионные пути атомов щелочных металлов на поверхности, вблизи ступени и в VDW-пустоте показаны соответственно жирными пунктирной, сплошной и штриховой линиями; в) поверхность $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ (вид сбоку), содержащая ступень с ориентацией $[01\bar{1}0]$ и атомным окончанием II; атомное окончание I показано справа штрихпунктирной ломаной линией. Энергетический профиль диффузии изолированного атома Li на поверхности, вблизи $[01\bar{1}0]$ -II-ступени и в VDW-пустоте соответствует диффузионному пути, показанному на рис. б; E_a^i и E_a^t — соответственно энергии активации интеркаляции и возврата на террасу

расчетной ячейке. Использование таких ячеек позволяет адекватно моделировать различные положения чужеродного атома относительно ступени: на террасе и в VDW-пустоте вдали от ступени и вблизи нее. Однако, как было сказано выше, большое количество атомов в ячейке (211 либо 251, в зависимости от ориентации ступени) затрудняет проведение расчетов методом упругой ленты. Поэтому диффузия атомов щелочных металлов вблизи ступеней исследовалась путем проведения стандартных расчетов полных энергий. Последние вычислялись для 18 (15) положений адатома в сверхячейке, содержащей ступень с ориентацией $[01\bar{1}0]$ ($[11\bar{2}0]$). При этом для каждого положения адатома проводилась оптимизация атомных координат подложки и координаты z самого адатома. Как показано на

рис. 1б,в, в качестве начальной позиции адатома выбиралась наиболее удаленная от ступени $[01\bar{1}0]$ ($[11\bar{2}0]$) позиция типа f (h) на нижней террасе. Далее адатом последовательно помещался в соседние b - и h -позиции (b - и f -позиции), располагающиеся ближе к ступени с выбранным окончанием, чем исходная позиция. Таким образом, адатом «следовал» выявленному для поверхности диффузионному пути $\dots f \rightarrow b \rightarrow h \rightarrow b \rightarrow f \dots$ (см. разд. 3.2). Вблизи ступени симметричные позиции на поверхности (f , h , b и t) уже не эквивалентны таковым вдали от нее, поскольку энергии адатома в них различны. Обозначения таких позиций выделим штрихом — f' , h' , $\dots$. Для расчета энергий активации интеркаляции (E_a^i) и возврата на террасу (E_a^t) мы «связывали» позицию f' с ближайшей к ступени октаэдрической

позицией в VDW-пустоте (A' на рис. 1а) последовательностью близко отстоящих друг от друга положений адатома. После этого атом последовательно помещался в симметричные позиции вдоль пути $A' \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow B \rightarrow A \dots$, являющегося путем минимальной энергии в VDW-пустоте [42]. Заметим, что, с хорошей точностью, эквивалентным последнему является путь $\dots A \rightarrow C \rightarrow A \dots$, проходящий через тетраэдрические позиции C , см. рис. 1б, в. Также на рис. 1б видно, что энергетический профиль диффузии на краю террасы имеет ступенчатую форму. Энергия активации в таком случае рассчитывается как разница энергий исходного равновесного положения вблизи края ступени (A') и наивысшего по энергии переходного положения [43]. Данная процедура была проведена для всех геометрий ($[01\bar{1}0]$ -I, -II и $[11\bar{2}0]$), что позволило исследовать зависимость E_a^i и E_a^t от ориентации и атомного окончания ступени. Расчеты E_a^i и E_a^t в соответствии с описанной выше процедурой были проведены только для атомов Li и Rb.

Расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием метода проекционных плоских волн [44], реализованного в коде VASP [45, 46]. Для описания обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенное градиентное приближение [47], обеспечивающее хорошее согласие рассчитанных зонных спектров поверхности ТИ с экспериментально измеренными спектрами, см., например, [1, 4, 11, 48, 49]. Учет VDW-взаимодействия был проведен в рамках DFT-D2-подхода, предложенного Гримме [50], а спин-орбитальное взаимодействие и спиновая поляризация не учитывались. Согласно результатам ряда тестовых расчетов, локальные магнитные моменты отсутствуют как у адсорбированных, так и у интеркалированных атомов металлов. Для поиска переходных состояний и энергий активации диффузии адатомов по поверхности и в VDW-пустоте применялся метод упругой ленты (в английской терминологии “nudged elastic band method”) [51, 52]. Во всех расчетах энергия отсечки для плосковолнового базиса составляла 400 эВ. Релаксации атомных позиций проводились с использованием сетки k -точек $2 \times 2 \times 1$ при исследовании адатомов на поверхности и в VDW-пустоте и сетки $3 \times 1 \times 1$ ($2 \times 1 \times 1$) при исследовании адатомов вблизи ступени с ориентацией $[01\bar{1}0]$ ($[11\bar{2}0]$). Для проведения расчетов полных энергий в каждом случае использовалась в два раза более густая сетка k -точек в двумерной зоне Бриллюэна. Оптимизация атомных позиций продолжалась до достижения сил, меньших чем 0.025 эВ/Å для каждо-

го атома в сверхячейке. Во всех расчетах селеновый слой нижней поверхности пленки Bi_2Se_3 был закреплен при релаксации.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Адсорбция атомов щелочных металлов на поверхность $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$

На поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ можно выделить четыре симметричные позиции: вершинную (t), мостиковую (b), ГЦК (f) и ГПУ (h), см. рис. 1б. Наличие двух межузельных позиций (f и h) обусловлено укладкой атомных плоскостей Bi_2Se_3 в направлении $[0001]$, которые чередуются в последовательности $ABCABCABC \dots$ (рис. 1а). Для определения равновесных положений адатомов на поверхности были рассчитаны энергии адсорбции

$$E_{ads} = E_0 - E, \quad (1)$$

где E_0 — энергия системы в случае, когда адатом расположен на удалении 10 Å от подложки (т.е. взаимодействие адатома с подложкой исключено), а E — когда адатом располагается на подложке. Таким образом, из рассмотренных четырех симметричных позиций наиболее предпочтительной является та, которая обладает максимальной энергией адсорбции (т.е. минимальной энергией E).

В соответствии с расчетами энергий адсорбции, значения которых приведены в табл. 1, наиболее выгодной для атомов щелочных металлов позицией на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ является позиция f . При этом для больших атомов (K, Rb и Cs) h -позиция обладает близкой энергией адсорбции (разница около 30 мэВ) и при низких температурах может также быть равновесным положением. Для атомов Li и Na разница энергий адсорбции в позициях f и h составляет соответственно 125 и 51 мэВ, поэтому наиболее вероятными их положениями на идеальной поверхности являются ГЦК-позиции. Вершинная позиция существенно невыгодна для всех рассмотренных сортов атомов, особенно для атомов меньших размеров. В отличие от вершинной, мостиковая позиция имеет заметно большие энергии адсорбции и, как будет показано ниже, является переходным положением при диффузии по поверхности. В целом, с увеличением размера адатом становится менее чувствителен к своему положению на поверхности.

В табл. 2 представлены равновесные длины связей d с ближайшими атомами Se, высота адатома

Таблица 1. Энергии адсорбции E_{ads} (в эВ) атомов щелочных металлов на поверхность $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, рассчитанные для вершинной (t), мостиковой (b), ГЦК(f)- и ГПУ(h)-позиций

	Li	Na	K	Rb	Cs
t	1.454	1.145	1.377	1.418	1.593
b	2.227	1.751	1.821	1.847	2.000
h	2.429	1.924	1.934	1.947	2.089
f	2.554	1.975	1.965	1.979	2.114

Таблица 2. Атомные радиусы r [41], равновесные длины связи d с ближайшими атомами Se и высоты адатомов над поверхностью z_0 , а также количество заряда Δq , которое адатом отдает поверхности

	Li	Na	K	Rb	Cs
$r, \text{\AA}$	1.520	1.860	2.320	2.480	2.650
$d, \text{\AA}$	f	2.549	2.885	3.251	3.389
	h	2.623	2.938	3.286	3.425
$z_0, \text{\AA}$	f	0.963	1.609	2.188	2.379
	h	1.189	1.722	2.239	2.421
$\Delta q, e$	f	0.874	0.850	0.852	0.859
	h	0.885	0.859	0.858	0.864

над поверхностью z_0 и количество заряда Δq , переданного адатомом поверхности в f - и h -позициях. Оценка зарядового переноса была выполнена с помощью метода Бейдера [53–55]. Из таблицы следует, что с увеличением размера адатома длина связи с ближайшим атомом Se и его высота над поверхностью увеличиваются. Поскольку количество переданного подложке заряда Δq не зависит от сорта атома, данный эффект связан исключительно с увеличением атомного радиуса адсорбата (табл. 2).

В работе [56] рассчитанная равновесная длина связи атома Na с ближайшими атомами Te на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ составила 3.05 Å. Большая, по сравнению со случаем адатома Na на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ (табл. 2), длина связи обусловлена тем, что атом Te имеет больший радиус, чем атом Se. Также необходимо отметить, что в работе [56] было рассмотрено покрытие 0.25 МС, в то время как в нашей работе оно равняется 0.11 МС.

$E, \text{эВ}$

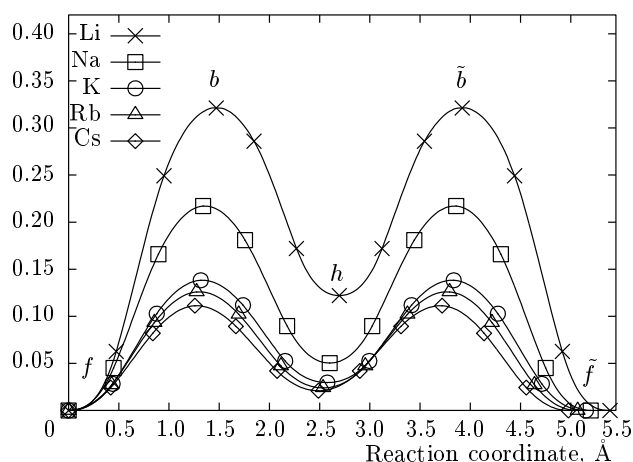


Рис. 2. Энергетические профили кратчайшего пути диффузии $\dots f \rightarrow b \rightarrow h \rightarrow \tilde{b} \rightarrow \tilde{f} \dots$ атомов щелочных металлов по поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. Здесь f и $\tilde{f}$ — соответственно исходное и конечное состояния ($f \neq \tilde{f}$), b и $\tilde{b}$ — переходные состояния (седловые точки) соответственно для прыжков $f \rightarrow b \rightarrow h$ и $h \rightarrow \tilde{b} \rightarrow \tilde{f}$ ($b \neq \tilde{b}$), а h — промежуточное состояние; направление прыжка $h \rightarrow \tilde{b} \rightarrow \tilde{f}$ располагается под углом 120° к направлению прыжка $f \rightarrow b \rightarrow h$ (см. жирную пунктирную ломаную на рис. 1б)

3.2. Диффузия атомов щелочных металлов по поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$

Зная адсорбционные положения атомов на поверхности, можно исследовать их диффузию. Согласно результатам расчетов в рамках метода упругой ленты, для всех рассматриваемых адатомов перескок из одной f -позиции в другую происходит через b - и h -позиции в последовательности $\dots f \rightarrow b \rightarrow h \rightarrow b \rightarrow f \dots$. На рис. 2 показаны энергетические профили половины обозначенного выше диффузионного пути, т.е. $f \rightarrow b \rightarrow h$. Было обнаружено, что мостиковая позиция b обладает наивысшей энергией на энергетическом профиле вдоль диффузионного пути и является переходным состоянием для всех рассматриваемых адатомов. На рисунке видно, что величина энергии активации существенно зависит от размера адатома. Так, для прыжка из f в h атомам Cs, Rb и K достаточно энергии примерно 110–140 мэВ, в то время как атомам Na и Li требуется уже соответственно 217 и 322 мэВ. Заметим, что величина энергии активации «обратного» $h \rightarrow f$ прыжка несколько меньше энергии активации «прямого» $f \rightarrow h$, что обусловлено более низкой энергией адсорбции в положении h . Также отметим, что по-

лученные в рамках метода упругой ленты значения энергий активации перескока $f \rightarrow b \rightarrow h$ ($h \rightarrow b \rightarrow f$) согласуются с разностями энергий адсорбции $E_{ads}(f) - E_{ads}(b)$ ($E_{ads}(h) - E_{ads}(b)$) с точностью до 1.2–4.3 % в зависимости от сорта атома и направления перескока, см. табл. 1 и рис. 2. Данное обстоятельство указывает на надежность проведенных расчетов энергий активации.

Знание энергий активации позволяет оценить диффузионные длины адатомов в зависимости от температуры [42]:

$$\Lambda = \sqrt{2\alpha Dt}, \quad (2)$$

где α — размерность (в случае диффузии в двух измерениях, например, на поверхности или в VDW-пустоте, $\alpha = 2$), t — время, а D — коэффициент диффузии, зависящий от температуры, для расчета которого мы использовали подход, предложенный в работе [42]. Согласно данной работе, коэффициент диффузии адатома, обладающего энергетическим профилем, изображенным на рис. 2, может быть рассчитан по формуле

$$D = \frac{6}{2\alpha} \frac{\nu_{fh}\nu_{hf}l^2}{\nu_{fh} + \nu_{hf}}, \quad (3)$$

где ν_{fh} (ν_{hf}) — частота перескока из позиции f (h) в позицию h (f), $l = a_0/\sqrt{3}$ — расстояние между f -и h -позициями и $a_0 = 4.132 \text{ \AA}$ — оптимизированный параметр решетки подложки (отметим, что оптимизированные параметры решетки и межплоскостные расстояния объемного Bi_2Se_3 отличаются от недавно опубликованных в экспериментальной работе [26] менее чем на 0.35 %). Для оценки частот перескока использовалось уравнение

$$\nu = \nu_0 e^{-E_a/k_B T}, \quad (4)$$

где $e^{-E_a/k_B T}$ — коэффициент Больцмана, определяющий вероятность перескока при заданных энергии активации E_a и температуре T . Вибрационная частота $\nu_0 = \sqrt{E_a/2m}/2\delta$ отражает динамическую связь между фононами подложки и колебаниями атома в адсорбционном положении; δ — это расстояние между адсорбционным и переходным положениями, а m — атомная масса. Отметим, что формула (3) верна только для случая низкого покрытия адсорбата и при условии $E_a > 4k_B T$, гарантирующем, что частоты перескока адатома малы по сравнению с вибрационными частотами его колебаний вблизи положений равновесия [57].

На рис. 3 изображены рассчитанные диффузионные длины адатомов щелочных металлов на по-

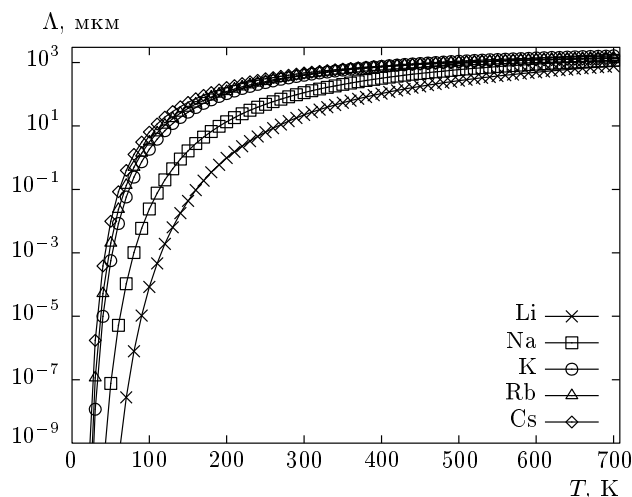


Рис. 3. Рассчитанные диффузионные длины Λ (в логарифмическом масштабе) адатомов щелочных металлов на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ в зависимости от температуры. Время диффузии $t = 1$ мин

верхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ в зависимости от температуры ($t = 1$ мин). Согласно условию $E_a > 4k_B T$, каждая кривая, изображенная на рисунке, заканчивается при $T^{max} = E_a^{max}/4k_B$, где E_a^{max} — максимальный барьер, испытываемый соответствующим адатомом. Например, атом Li при миграции по поверхности встречает два барьера: $E_{fh} = 0.322 \text{ эВ}$ и $E_{hf} = 0.2 \text{ эВ}$. Таким образом $E_a^{max} = 0.322 \text{ эВ}$ и $T^{max} = 940 \text{ К}$, что в три раза больше, чем, например, для Rb. В целом, температурная шкала ограничена 700 К, поскольку выше данной температуры происходит термодесорбция пятислойных блоков поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ [26]. На рисунке видно, что при температурах ниже комнатной диффузионные длины атомов больших размеров (K, Rb и Cs) как минимум на порядок превышают диффузионные длины атомов меньших размеров (Na и Li). Также весьма различны температуры активации диффузии. Например, атомы Li и Na «заморожены» в адсорбционных положениях вплоть до температур соответственно 60 и 80 К, когда их диффузионная длина не превышает $0.1 \text{ \AA}$ в течение 1 мин. Для атомов K, Rb и Cs эта температура составляет примерно 40 К. Таким образом, проведение экспериментов по управлению положением адатомов щелочных металлов на подложке $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ при помощи иглы сканирующего туннельного микроскопа вряд ли возможно выше указанных температур, поскольку адатомы будут постоянно менять свои позиции. При более высоких температурах атомы начинают пе-

ремещаться по поверхности, т. е. происходит активация диффузии. При температурах порядка 80 К диффузионные длины атомов K, Rb и Cs на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ достигают 1 мкм за минуту, в то время как диффузионные длины атомов Li и Na достигают таких значений лишь соответственно при 200 и 130 К. Отметим, что указанное расстояние примерно в 10 раз превышает типичное расстояние между ступенями на поверхности эпитаксиально выращенных тонких пленок $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ [58–60]. Что касается монокристаллов Bi_2Se_3 , выращенных методом Бриджмена, то ширина террас на их поверхности (0001) может достигать 1.5 мкм [61]. Поэтому для исследования интеркаляции адатомов в VDW-пустоты [14, 22, 60], эффективным каналом которой являются ступени [15], необходимо нагревание системы до температур, превышающих указанные.

3.3. Интеркаляция атомов щелочных металлов на ступенчатой поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$

Как обсуждалось во Введении, в работах [17] и [22] соответственно сообщалось о десорбции атомов калия с поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ и интеркаляции атомов рубидия в VDW-пустоты Bi_2Se_3 в результате нагревания системы. В первом случае поверхность с адсорбатом постепенно нагревалась с 6 К до 220 К в течение 36 ч, а во втором — до более высоких температур (350–417 К), но в течение коротких промежутков времени (1–10 мин). При этом в работе [17] вывод о десорбции атомов калия был сделан на основе анализа зонной структуры поверхности, которая демонстрировала частичное восстановление и в итоге имела вид, с хорошей точностью совпадающий с видом спектра, полученного при меньших покрытиях (меньшем времени осаждения). В работе [22] заключение об интеркаляции было сделано на основе результатов измерения интенсивности основных 3d-уровней рубидия. Во-первых, интенсивность указанных уровней не изменялась в результате отжига, что исключает термодесорбцию. Во-вторых, интенсивность дублета 3d-уровней, располагающегося при более низкой энергии связи, возрастала за счет интенсивности дублета, располагающегося при более высокой энергии связи, что указывает на изменение состояния адатомов, которое авторы работы [22] объяснили их интеркаляцией. Таким образом, в данных работах заключение о причинах наблюдаемых изменений делалось на основе косвен-

ных данных, а не прямых доказательств. Известно, что антиструктурный дефект Bi_{Se} (Bi_{Te}), расположенный в нижнем селеновом (теллуриновом) слое поверхностного QL (т. е. слое, формирующем верхний край первой от поверхности VDW-пустоты), может быть обнаружен при помощи сканирующей туннельной микроскопии [62–64]. Данная особенность имеет форму трилистника и поперечный размер около 3 нм. Примером доказательства интеркаляции в VDW-пустоты Bi_2Se_3 является возникновение выпуклых особенностей треугольной формы с поперечным размером около 3 нм, которое авторы работы [14] наблюдали на СТМ-изображении топографии поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ после нанесения серебра при комнатной температуре. Подобного доказательства интеркаляции в работе [22] представлено не было, хотя соответствующие интеркалированным атомам рубидия особенности, вполне возможно, могли быть обнаружены при помощи СТМ. Тем не менее, поскольку в [22] эффект уменьшения количества атомов рубидия на поверхности в результате отжига наблюдался в том числе для случая низкого покрытия (0.025 MC), мы имеем возможность проанализировать данную ситуацию (напомним, что результаты представленных в данной работе расчетов справедливы лишь для случая низкого покрытия). Что касается работы [17], то, к сожалению, о покрытии калия в ней не сообщалось, а СТМ-изображения допированной поверхности не приводились. В данной ситуации мы также будем проводить анализ для режима низкого покрытия.

В недавней работе [15] было показано, что интеркаляция атомов серебра в VDW-пустоты Bi_2Se_3 происходит благодаря наличию ступеней на поверхности последнего: адатомы проникают в межблочные пространства, диффундируя по поверхности и достигая ступеней. В то же время проникновение атомов серебра в VDW-пустоты через междоузлия и/или вакансии поверхностного QL Bi_2Se_3 гораздо менее вероятно вследствие высоких энергий активации таких процессов. Поскольку атомы щелочных металлов обладают большими атомными радиусами (табл. 2), чем атомы серебра (1.44 Å [41]), следует ожидать, что их проникновение посредством такого механизма еще менее вероятно. Действительно, рассчитанное значение энергии активации проникновения атома Li (наименьшего из рассматриваемых атомов щелочных металлов) в VDW-пустоту Bi_2Se_3 с его поверхности через междоузлия верхнего QL составило примерно 2 эВ. Как будет показано далее, энергия активации интеркаляции Li через ступень оказывается значительно ниже.

Таблица 3. Энергии (в эВ) атомов щелочных металлов в октаэдрической (*A*) и тетраэдрических (*B* и *C*) позициях VDW-пустоты Bi_2Se_3 относительно их энергии в ГЦК-позиции (*f*) на поверхности

	Li	Na	K	Rb	Cs
<i>A</i>	−0.463	0.078	1.708	2.482	3.304
<i>B</i>	−0.031	0.867	2.545	3.178	3.564
<i>C</i>	−0.053	0.863	2.596	3.259	3.712

Согласно результатам расчетов диффузионных длин, представленным на рис. 3, при температурах выше 200 К каждый из рассматриваемых атомов щелочных металлов способен преодолевать путь по меньшей мере в 1 мкм за минуту. Таким образом, адатомы достаточно быстро достигают ступеней, характерное расстояние между которыми на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ варьируется от 0.1 до примерно 1.5 мкм в зависимости от метода выращивания образца [58–61], и при условии, что энергии активации интеркаляции не слишком высоки, способны проникать в VDW-пустоты. Здесь естественно задаться вопросом об энергетической выгоде интеркаляции. Проведенные расчеты полных энергий свидетельствуют о том, что в случае проникновения в VDW-пустоты Bi_2Se_3 энергию понизят только атомы Li, в то время как для остальных атомов щелочных металлов такой процесс приведет к повышению энергии (табл. 3). Для атомов K, Rb и Cs это повышение очень велико: ГЦК-позиция на террасе соответственно на 1.708, 2.482 и 3.304 эВ более выгодна, чем октаэдрическая позиция (*A*), которая является самой выгодной позицией в VDW-пустоте для всех рассматриваемых атомов. По-видимому, интеркаляция атомов K, Rb и Cs возможна только при очень высоких температурах.

Как можно видеть в табл. 3 и на рис. 4а, разница энергий *B*- и *A*-позиций ведет себя немонотонно с увеличением размера атома щелочного металла. Это обусловлено следующим фактором. Находясь в октаэдрической позиции, атомы Li и Na относительно слабо искажают структуру матрицы. Максимальное смещение испытывают атомы Bi, имеющие те же *xy*-координаты, что и интеркалированный атом, но располагающиеся выше и ниже него (рис. 4б,з). Что касается атомов Se, формирующих октаэдр, то внутрислоевые расстояния между ними как в случае Li, так и в случае Na, отличаются от параметра решетки $a_0 = 4.132 \text{ \AA}$ незначительно (рис. 4в,з). В тетраэ-

рической позиции *B* искажение матрицы становится гораздо более заметным, что обусловлено более тесным атомным окружением (см. разд. 2). Это искажение можно описать как увеличение объема сформированного атомами Se тетраэдра *B*, в который помещен атом Li (Na), поскольку сторона лежащего в его основании треугольника увеличивается при релаксации с a_0 до $4.23 \text{ \AA}$ ($4.34 \text{ \AA}$), а его вершина смещается вверх на $0.27 \text{ \AA}$ ($0.5 \text{ \AA}$). Последнее вызывает как вертикальное, так и горизонтальное смещение атомов Bi, являющихся ближайшими соседями атома Se, расположенного в вершине тетраэдра *B* (рис. 4з). Такое искажение структуры матрицы вызывает увеличение энергии на 0.423 эВ (0.789 эВ) по сравнению с ситуацией, когда атом Li (Na) расположен в октаэдрической позиции. Как видно из приведенных значений вертикальных смещений и внутриплоскостных расстояний, атомы Na, имеющие больший атомный радиус, чем атомы Li, вызывают более сильные искажения матрицы. При переходе к атому K данная тенденция, в основном, сохраняется. Однако для атомов Rb и Cs она нарушается в том, что сторона треугольника, лежащего в основании тетраэдра *B*, начинает уменьшаться с увеличением размера чужеродного атома. При этом смещение вершины тетраэдра вверх, соответствующее вдавливанию атома Se в QL, достигает гигантских значений $1.67 \text{ \AA}$ и $2.02 \text{ \AA}$ соответственно для атомов Rb и Cs. Это означает, что интеркалированные атомы Rb и Cs все больше искажают верхний QL и все меньше искажают нижний QL. В то же время, будучи помещенными в октаэдрическую позицию, они искажают структуру обоих блоков практически одинаково, а степень данного искажения увеличивается с увеличением размера чужеродного атома. Соответственно, немонотонность поведения $d_{\text{Bi-Bi}}$ (рис. 4в) коррелирует с немонотонностью поведения разницы энергий атомов щелочных металлов в тетраэдрической (*B*) и октаэдрической (*A*) позициях VDW-пустоты Bi_2Se_3 (рис. 4а). Подобная ситуация также наблюдается в случае тетраэдрической позиции *C*, которая отличается от позиции *B* тем, что основание и вершина сформированного атомами селена тетраэдра соответственно принадлежат верхнему и нижнему селеновым слоям, формирующим VDW-пустоту. Заметим, что в случаях Rb и Cs полные энергии для позиций *B* и *C* различаются соответственно на 81 мэВ и 148 мэВ (табл. 3). Это может быть вызвано запретом на смещение атомов Se нижней поверхности пленки Bi_2Se_3 при релаксации. Действительно, модуль вертикального смещения вершины тетраэдра *C* в случаях Rb и Cs на 0.22 и $0.18 \text{ \AA}$ меньше, чем мо-

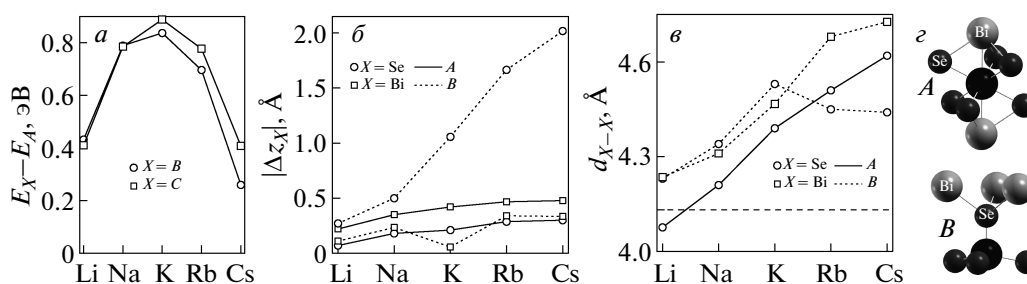


Рис. 4. а) Разницы полных энергий атомов щелочных металлов в тетраэдрической (*B* или *C*) и октаэдрической (*A*) позициях VDW-пустоты Bi_2Se_3 ; б) модуль вертикального смещения: атомов Se (○), формирующих октаэдр *A* (сплошная линия), либо атома Se, расположенного в вершине тетраэдра *B* (пунктирная линия), см. *г*; атомов Bi (□), располагающихся над и под атомом, интеркалированным в октаэдр *A* (сплошная линия), либо атомов Bi, являющихся ближайшими соседями атома Se, находящегося в вершине тетраэдра *B* (пунктирная линия), см. *г*; в) внутрислоевое расстояние между атомами Se (○), формирующими октаэдр *A* (сплошная линия), либо атомами Se, лежащими в основании тетраэдра *B* (пунктирная линия); атомами Bi (□), являющимися ближайшими соседями атома Se, расположенного в вершине тетраэдра *B* (пунктирная линия); $a_0 = 4.132 \text{ \AA}$ — параметр решетки Bi_2Se_3 , т. е. равновесное внутрислоевое расстояние Se–Se или Bi–Bi в чистой матрице; г) атом щелочного металла (черный шар) и его окружение в октаэдрической (*A*) и тетраэдрической (*B*) позициях

доль вертикального смещения вершины тетраэдра *B*. Более корректное исследование данной ситуации для атомов Rb и Cs требует использования сверхячейки 5×5 , содержащей три QL, что сопряжено с большими вычислительными затратами и поэтому не проводилось в данной работе.

Для более детального описания возможного процесса интеркаляции атомов щелочных металлов в VDW-пустоты Bi_2Se_3 были рассчитаны соответствующие энергии активации с помощью ячеек, содержащих ступень. На рис. 5 суммированы результаты исследования диффузии атомов Li и Rb на террасе и в VDW-пустоте как вдали от ступеней, так и вблизи них. Чтобы облегчить обсуждение, для каждого из атомов представлен схематический энергетический профиль диффузии, а также приведены энергии активации интеркаляции и возврата на террасу, усредненные по трем рассмотренным случаям: $[01\bar{1}0]$ -I, $[01\bar{1}0]$ -II и $[11\bar{2}0]$. Проанализируем движение атомов Li и Rb при температурах выше $T = 200 \text{ K}$. При таких температурах атомы Li быстро достигают ступеней, где получают существенный выигрыш в энергии (в среднем около 0.5 эВ) по сравнению с ГЦК-позиций на террасе вдали от ступени. Дальнейшее движение адатома определяется отношением энергий активации интеркаляции и возврата на террасу, средние значения которых соответственно составляют около 0.58 эВ и 0.82 эВ (мы не рассматриваем движение адатома вдоль ступени). Это отношение составляет $\langle E_a^i \rangle / \langle E_a^t \rangle \approx 0.71$. Таким обра-

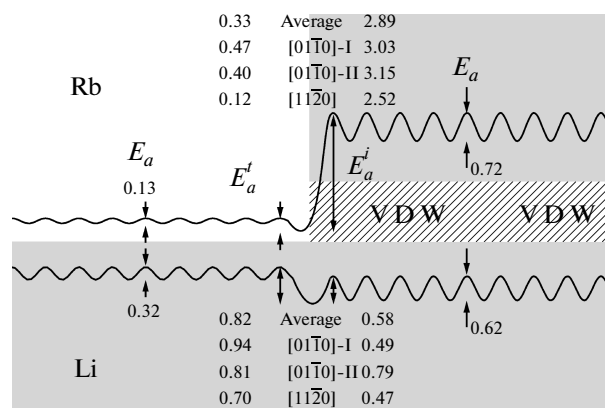


Рис. 5. Схематическая иллюстрация энергетических профилей диффузии атомов Li (снизу) и Rb (сверху) вблизи ступени на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. Приведены (в эВ) энергии активации диффузии по поверхности (слева), энергии активации возврата на террасу E_a^t (слева вблизи ступени), энергии активации интеркаляции E_a^i (справа вблизи ступени), а также энергии активации диффузии в VDW-пустоте (справа); E_a^i и E_a^t приведены для $[01\bar{1}0]$ - и $[11\bar{2}0]$ -ориентированных ступеней и двух атомных окончаний в первом случае, см. разд. 2 и рис. 1. Также приведены $\langle E_a^i \rangle$ и $\langle E_a^t \rangle$, т. е. усредненные ("Average") по трем указанным случаям значения E_a^i и E_a^t

зом, можно ожидать, что при температурах, достаточных для преодоления барьера $\langle E_a^i \rangle \approx 0.58$ эВ, атомы Li будут интеркалироваться в VDW-пустоты. Заметим, что в работах [15, 42] для атома Ag было получено близкое значение $\langle E_a^i \rangle / \langle E_a^t \rangle \approx 0.65$. Поскольку в эксперименте [14] интеркаляция атомов Ag наблюдалась при комнатной температуре, можно ожидать, что для интеркаляции атомов Li будет достаточно такой же температуры. Пользуясь тем, что энергия активации возврата на террасу $\langle E_a^t \rangle$ для Li на 240 мэВ выше энергии активации интеркаляции $\langle E_a^i \rangle$, можно подобрать такие температуры, при которых атомы Li будут как практически полностью интеркалированы, так и частично деинтеркалированы. Энергия активации диффузии в VDW-пустоте для атомов Li составляет 0.62 эВ, а переходные состояния располагаются приблизительно на 2/3 пути между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями (см. энергетический профиль на рис. 1в). Таким образом, атомы Li в VDW-пустоте Bi₂Se₃ диффундируют значительно медленнее, чем на его поверхности (0001).

В отличие от атомов Li, атомы Rb, достигнув ступеней, имеют существенно меньшую вероятность проникновения в VDW-пустоту, поскольку средняя энергия активации интеркаляции очень высока (2.89 эВ), а отношение $\langle E_a^i \rangle / \langle E_a^t \rangle \approx 8.8$ (рис. 5). Таким образом, в режиме низкого покрытия если интеркаляция атомов Rb и возможна, то лишь частично и только при очень высоких температурах. В принципе, ответ на вопрос об осуществимости интеркаляции атомов Rb может быть получен путем проведения расчетов кинетическим методом Монте-Карло, однако такое исследование выходит за рамки настоящей работы. Тем не менее, нами была рассчитана энергия активации диффузии атомов Rb в VDW-пустоте Bi₂Se₃, которая, учитывая разницу в атомных радиусах, неожиданно оказалась всего лишь в 1.16 раза выше энергии активации диффузии Li, составив 0.72 эВ. Для выяснения причины был проведен анализ атомной структуры матрицы для случаев, когда атомы Li и Rb расположены в наиболее выгодном и переходном положениях. Как это уже обсуждалось выше, находясь в октаэдрической позиции, атом Li относительно слабо искажает структуру матрицы, в то время как в переходном положении искажение матрицы становится гораздо более значительным. Оно заключается в вертикальном (примерно 0.13–0.2 Å) и горизонтальном (около 0.25 Å) смещениях атомов Se, располагающихся в непосредственной близости от интеркалированного атома Li, а также в вертикальном смеще-

нии атомов Bi (около 0.13 Å), являющихся ближайшими соседями указанных атомов Se. Такое искажение структуры вызывает увеличение энергии на 0.62 эВ по сравнению с октаэдрической позицией. В случае Rb, атомный радиус которого в 1.63 раза больше, чем атомный радиус Li (табл. 2), значительное искажение структуры матрицы наблюдается как в случае тетраэдрической (переходное положение), так и в случае октаэдрической позиции (наиболее стабильное положение). Это обуславливает сравнительно невысокую энергию активации диффузии Rb в VDW-пустоте, которая могла быть существенно выше в случае более слабого искажения матрицы атомом Rb в октаэдрической позиции.

Как видно на рис. 5, для ступени с ориентацией [01 $\bar{1}$ 0] энергия активации возврата атома Rb на террасу значительно превышает энергию активации диффузии по поверхности, что приводит к образованию энергетической ямы вблизи ступени. Это означает, что если на поверхности Bi₂Se₃(0001) присутствует значительное число ступеней с ориентацией [01 $\bar{1}$ 0], то некоторое количество адатомов всегда будет удерживаться энергетической ямой вблизи них. В этой связи напомним, что измерения методом сканирующей туннельной микроскопии, проводившиеся для 0.025 МС Rb на Bi₂Se₃(0001) при температуре 1.2 К, обнаружили 20-процентное уменьшение покрытия адсорбата в результате отжига при $T = 400$ К в течение 10 мин [22]. Факт наличия энергетической ямы глубиной 0.4–0.47 эВ вблизи [01 $\bar{1}$ 0]-ориентированных ступеней может объяснять частичное «исчезновение» атомов Rb с поверхности, поскольку при понижении температуры до 1.2 К часть адатомов может задерживаться у ступеней. Помимо этого, не исключена кластеризация адатомов вблизи ступеней, как это имело место в случае осаждения Cu на поверхность Bi₂Se₃(0001) при комнатной температуре [60]. К сожалению, в работе [22] СТМ-изображения в области ступеней не представлены.

Как было отмечено выше, расчеты энергий активации интеркаляции и возврата на террасу были проведены только для случаев Li и Rb. Тем не менее также могут быть сделаны некоторые качественные выводы относительно поведения изолированных атомов K, Rb и Cs вблизи ступеней на поверхности Bi₂Se₃(0001). Так, поскольку атомные радиусы Rb и K близки, и поскольку нахождение в VDW-пустоте для атомов K крайне невыгодно (табл. 3), можно предположить, что барьеры для проникновения под ступень для них также очень высоки. Это, по-видимому, справедливо

и для случая атомов Cs. Что касается атомов Na, то, поскольку нахождение на террасе для них лишь немногим более предпочтительно, чем нахождение в VDW-пустоте, можно ожидать, что они будут интеркалироваться при достижении некоторой критической температуры.

В работе [17] предполагалось, что атомы калия десорбируются с поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ в процессе нагревания системы от 6 К до 220 К в течение 36 ч, в то время как авторы работы [22] исключали десорбцию атомов рубидия при нагревании до более высоких температур. Проведенные нами исследования не позволяют ответить на вопрос о том, возможны ли данные процессы при указанных условиях. Однако наши расчеты показывают, что средняя энергия активации интеркаляции атомов Rb почти в 1.5 раза превышает их энергию адсорбции, которая также может рассматриваться как энергия десорбции (см. табл. 1 и рис. 5). Это означает, что для изолированных атомов рубидия процесс десорбции может активироваться при меньших температурах, чем это необходимо для активации интеркаляции. Последнее, по-видимому, также справедливо для атомов K и Cs. Отметим, что данные качественные выводы получены в условиях низкого покрытия адсорбата.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках расчетов *ab initio* были исследованы адсорбция, диффузия и интеркаляция атомов щелочных металлов Li, Na, K, Rb и Cs на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ для случая низких покрытий. Показано, что атомы щелочных металлов адсорбируются в ГЦК-позиции $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$, в которых они заморожены вплоть до температур активации диффузии, составляющих соответственно 80 К и 60 К для атомов Li и Na и около 40 К для атомов K, Rb и Cs. При этом энергии активации диффузии по поверхности убывают с увеличением размера атома щелочного металла, что приводит к увеличению диффузионных длин. Проведенные оценки показали, что при температурах выше 80 К (200 К и 130 К) диффузионные длины атомов K, Rb и Cs (Na и Li) превышают 1 мкм в течение 1 мин, что позволяет им достаточно быстро достигать ступеней на поверхности $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$. Однако эффективная интеркаляция в VDW-пустоты Bi_2Se_3 через ступени оказывается возможной только для атомов Li и Na, тогда как для атомов K, Rb и Cs она, во-первых, крайне энергетически невыгодна, а во-вторых, тре-

бует преодоления больших энергетических барьеров для своего осуществления. Более того, обнаружено, что для атомов Rb энергия десорбции примерно в 1.5 раза ниже средней энергии активации интеркаляции, что, по-видимому, также справедливо для случаев K и Cs. Таким образом, в режиме низкого покрытия при нагревании системы до достаточно высоких температур десорбция атомов K, Rb и Cs может наступать раньше интеркаляции.

Авторы благодарят М. А. Гонзалеса и Ю. М. Коротева за полезные дискуссии. Расчеты проводились на вычислительном кластере СКИФ Cyberia (г. Томск).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al., *Nature Phys.* **5**, 398 (2009).
2. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
3. M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
4. S. V. Eremeev, G. Landolt, T. V. Menshchikova, B. Slomski, Y. M. Koroteev, Z. S. Aliev, M. B. Babanly, J. Henk, A. Ernst, L. Patthey et al., *Natura Commun.* **3**, 635 (2012).
5. T. Okuda and A. Kimura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 021002 (2013).
6. И. В. Силкин, Т. В. Меньшикова, М. М. Отроков, С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, М. G. Vergniory, В. М. Кузнецов, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 352 (2012).
7. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 664 (2010).
8. P. Roushan, J. Seo, C. V. Parker, Y. S. Hor, D. Hsieh, D. Qian, A. Richardella, M. Z. Hasan, R. J. Cava, and A. Yazdani, *Nature* **460**, 1106 (2009).
9. T. Hanaguri, K. Igarashi, M. Kawamura, H. Takagi, and T. Sasagawa, *Phys. Rev. B* **82**, 081305 (2010).
10. Z. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu, I. R. Fisher, Y. L. Chen, Z. X. Shen, A. Fang, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016401 (2010).
11. P. Sessi, M. M. Otrokov, T. Bathon, M. G. Vergniory, S. S. Tsirkin, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, E. V. Chulkov, and M. Bode, *Phys. Rev. B* **88**, 161407 (2013).

12. T. Valla, Z.-H. Pan, D. Gardner, Y. S. Lee, and S. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 117601 (2012).
13. Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, P. Roushan, J. Seo, Q. Xu, H. W. Zandbergen, A. Yazdani, N. P. Ong, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010).
14. M. Ye, S. V. Ereemeev, K. Kuroda, M. Nakatake, S. Kim, Y. Yamada, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, M. Arita, H. Miyahara et al., *arXiv e-prints* (2011), 1112.5869.
15. M. M. Otrokov, S. D. Borisova, V. Chis, M. G. Vergniory, S. V. Ereemeev, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 799 (2012).
16. M. G. Vergniory, M. M. Otrokov, D. Thonig, M. Hoffmann, I. V. Maznichenko, M. Geilhufe, X. Zubizarreta, S. Ostanin, A. Marmodoro, J. Henk et al., *Phys. Rev. B* **89**, 165202 (2014).
17. Z.-H. Zhu, G. Levy, B. Ludbrook, C. N. Veenstra, J. A. Rosen, R. Comin, D. Wong, P. Dosanjh, A. Ubalini, P. Syers et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 186405 (2011).
18. H. M. Benia, C. Lin, K. Kern, and C. R. Ast, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 177602 (2011).
19. P. D. C. King, R. C. Hatch, M. Bianchi, R. Ovsyannikov, C. Lupulescu, G. Landolt, B. Slomski, J. H. Dil, D. Guan, J. L. Mi et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 096802 (2011).
20. M. Bianchi, R. C. Hatch, J. Mi, B. B. Iversen, and P. Hofmann, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 086802 (2011).
21. M. S. Bahramy, P. D. C. King, A. De La Torre, J. J. Chang, M. Shi, L. Patthey, G. Balakrishnan, P. Hofmann, R. Arita, N. Nagaosa et al., *Nature Commun.* **3**, 1159 (2012).
22. M. Bianchi, R. C. Hatch, Z. Li, P. Hofmann, F. Song, J. Mi, B. B. Iversen, Z. M. Abd El-Fattah, P. Loeptien, L. Zhou et al., *ACS Nano* **6**, 7009 (2012).
23. M. G. Vergniory, T. V. Menshchikova, S. V. Ereemeev, and E. V. Chulkov, *Письма в ЖЭТФ* **95**, 230 (2012).
24. S. V. Ereemeev, M. G. Vergniory, T. V. Menshchikova, A. A. Shaposhnikov, and E. V. Chulkov, *New J. Phys.* **14**, 113030 (2012).
25. S. Roy, H. L. Meyerheim, A. Ernst, K. Mohseni, C. Tusche, M. G. Vergniory, T. V. Menshchikova, M. M. Otrokov, A. G. Ryabishchenkova, Z. S. Aliev et al., *Phys. Rev. Lett.* **113**, 116802 (2014).
26. S. Roy, H. L. Meyerheim, K. Mohseni, A. Ernst, M. M. Otrokov, M. G. Vergniory, G. Mussler, J. Kampmeier, D. Grützmacher, C. Tusche et al., *Phys. Rev. B* **90**, 155456 (2014).
27. J. Zhang, C.-Z. Chang, Z. Zhang et al., *Nature Commun.* **2**, (2011).
28. T. Arakane, T. Sato, S. Souma et al., *Nature Commun.* **3**, (2012).
29. T. V. Menshchikova, M. M. Otrokov, S. S. Tsirkin, D. A. Samorokov, V. V. Bebnova, A. Ernst, V. M. Kuznetsov, and E. V. Chulkov, *Nano Lett.* **13**, 6064 (2013).
30. J. Bludská, I. Jakubec, Č. Drašar, P. Lošák, and J. Horák, *Phil. Mag.* **87**, 325 (2007).
31. Z. Ding, S. K. Bux, D. J. King, F. L. Chang, T.-H. Chen, S.-C. Huang, and R. B. Kaner, *J. Mater. Chem.* **19**, 2588 (2009).
32. J. Bludská, I. Jakubec, S. Karamazov, J. Horák, and C. Uher, *J. Sol. St. Chem.* **183**, 2813 (2010).
33. M.-K. Han, K. Ahn, H. Kim, J.-S. Rhyee, and S.-J. Kim, *J. Mater. Chem.* **21**, 11365 (2011).
34. J. Chen, X. Zhou, G. J. Snyder, C. Uher, N. Chen, Z. Wen, J. Jin, H. Dong, P. Qiu, Y. Zhou et al., *Chem. Commun.* **47**, 12173 (2011).
35. J. Chen, X. Zhou, C. Uher, X. Shi, J. Jun, H. Dong, Y. Li, Y. Zhou, Z. Wen, and L. Chen, *Acta Mater.* **61**, 1508 (2013).
36. C. Seibel, H. Maaß, M. Ohtaka, S. Fiedler, C. Jünger, C.-H. Min, H. Bentmann, K. Sakamoto, and F. Reinert, *Phys. Rev. B* **86**, 161105 (2012).
37. P. Löptien, L. Zhou, J. Wiebe, A. A. Khajetoorians, J. L. Mi, B. B. Iversen, P. Hofmann, and R. Wiesendanger, *Phys. Rev. B* **89**, 085401 (2014).
38. Z. K. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. J. Wang, Y. Zhang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, H. Peng, P. Dudin et al., *Nature Mater.* **13**, 677 (2014).
39. A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autès, C. Tournier-Colletta, S. Moser, N. Virk, H. Berger, P. Bugnon, Y. J. Chang, K. Kern et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 096803 (2012).
40. S. Fiedler, L. El-Kareh, S. V. Ereemeev, O. E. Tershchenko, C. Seibel, P. Lutz, K. A. Kokh, E. V. Chulkov, T. V. Kuznetsova, V. I. Grebennikov et al., *New J. Phys.* **16**, 075013 (2014).
41. J. Dean and N. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, Vol. 15, McGraw-Hill (1999).

42. M. A. Gosálvez, M. M. Otrokov, N. Ferrando, A. G. Ryabishchenkova, A. Ayuela, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, arXiv e-prints (2014), 1402.5920.
43. D. Birnie, *J. Phys. Chem. Sol.* **51**, 1313 (1990).
44. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
45. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
46. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
47. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
48. D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, L. Patthey, A. V. Fedorov, H. Lin et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 146401 (2009).
49. K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye, S. V. Eremeev, Y. M. Koroteev, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, S. Hiramoto, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206803 (2012).
50. S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **27**, 1787 (2006).
51. H. Jönsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen, *World Scientific* (1998).
52. D. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman, *J. Chem. Phys.* **136**, 074103 (2012).
53. W. Tang, E. Sanville, and G. Henkelman, *J. Phys.: Cond. Matt.* **21**, 084204 (2009).
54. E. Sanville, S. D. Kenny, R. Smith, and G. Henkelman, *J. Comp. Chem.* **28**, 899 (2007).
55. G. Henkelman, A. Arnaldsson, and H. Jönsson, *Comp. Mater. Sci.* **36**, 354 (2006).
56. K.-H. Jin and S.-H. Jhi, *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 175001 (2012).
57. T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. Ying, *Adv. Phys.* **51**, 949 (2002).
58. C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, Y. Zhang, C.-Z. Chang, L. Wang, K. He, X. Chen, J.-F. Jia, Y. Wang et al., *Appl. Phys. Lett.* **97**, 143118 (2010).
59. P. Cheng, C. Song, T. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, J.-F. Jia, J. Wang, Y. Wang, B.-F. Zhu, X. Chen et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 076801 (2010).
60. Y.-L. Wang, Y. Xu, Y.-P. Jiang, J.-W. Liu, C.-Z. Chang, M. Chen, Z. Li, C.-L. Song, L.-L. Wang, K. He et al., *Phys. Rev. B* **84**, 075335 (2011).
61. V. V. Atuchin, V. A. Golyashov, K. A. Kokh, I. V. Korolkov, A. S. Kozhukhov, V. N. Kruchinin, S. V. Makarenko, L. D. Pokrovsky, I. P. Prosvirin, K. N. Romanyuk et al., *Cryst. Growth Design* **11**, 5507 (2011).
62. S. Urazhdin, D. Bilc, S. H. Tessmer, S. D. Mahanti, T. Kyratsi, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **66**, 161306 (2002).
63. S. Kim, M. Ye, K. Kuroda, Y. Yamada, E. E. Krasovskii, E. V. Chulkov, K. Miyamoto, M. Nakatake, T. Okuda, Y. Ueda et al., *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056803 (2011).
64. G. Wang, X.-G. Zhu, Y.-Y. Sun, Y.-Y. Li, T. Zhang, J. Wen, X. Chen, K. He, L.-L. Wang, X.-C. Ma et al., *Adv. Mat.* **23**, 2929 (2011).