

## РАСЧЕТЫ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ 2D-СЛОЕВ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА RbAu

Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин

ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук»

194021, Россия, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

lapushkin@ms.ioffe.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.450

**Аннотация:** Проведен расчет плотности состояний различной толщины 2D-слоев интерметаллида RbAu. 2D-слои интерметаллида RbAu моделировались суперячейками RbAu (111)  $2 \times 2 \times 2$ . Для монослойного 2D-слоя интерметаллида RbAu установлено наличие запрещенной зоны с шириной 2,70 эВ. Увеличение толщины 2D-слоев интерметаллида RbAu до трех монослоев показал уменьшение ширины запрещенной зоны до 0,8 эВ. Дальнейшее увеличение толщины 2D-слоев интерметаллида RbAu приводит к исчезновению запрещенной зоны, что указывает на переход полупроводник – металл для 2D-слоя интерметаллида RbAu толщиной четыре монослоя. Валентная зона 2D-слоя интерметаллида RbAu сформирована в основном Au 5d электронами, с незначительным вкладом Au 6s и Au 6p электронов. Зона проводимости RbAu образована в основном Au 6p электронами с незначительным вкладом электронов Rb 5s.

**Ключевые слова:** электронная структура, ab initio расчеты, интерметаллические соединения, аурид рубидия, 2D-слой.

### 1. Введение

Интерметаллические соединения – это соединения двух или более металлов, полученные соединения могут и имеют свойства отличные от составляющих металлов интерметаллид. Люди используют интерметаллиды с бронзового века: бронза это первый интерметаллид, который известен человечеству.

Среди интерметаллических соединений можно выделить необычный класс: интерметаллидов золота со щелочными металлами. В этих соединениях Au проявляет себя качестве аниона, а в не традиционной для себя роли – катиона [1], что обуславливает их необычные физические свойства: так соединения двух металлов может образовывать полупроводник [2]. Исследования интерметаллидов золота со щелочными металлами начато в середине прошлого века [2]. Существует, по меньшей мере, два способа получения интерметаллидов золота со щелочными металлами: в расплаве двух металлов или при напылении атомов щелочных металлов на золото.

Напыление атомов щелочных металлов на поверхность Au приводит сначала к адсорбции атомов щелочных металлов, а затем за счет диффузии атомов щелочного металла вглубь золота приводит к формированию интерметаллидов золото-щелочный металл [3-5]. Полученные таким

образом интерметаллиды ( $Na_xAu_y$ ,  $K_xAu_y$  и  $Cs_xAu_y$ ) формируют двумерные полупроводниковые пленки толщиной в несколько монослоев.

Следует отметить, что адсорбция атомов рубидия на золоте остаётся неизученной по сравнению с адсорбцией других щелочных металлов. Интерметаллы  $RbAu$  достаточно хорошо изучены [6-8] и кристаллы  $RbAu$  имеют структуру  $CsCl$ . Расчеты методом функционала плотности показывают, что кристаллы  $RbAu$  являются узкозонными полупроводниками [8-13].

Целью данной работы было рассчитать электронную структуру  $2D$ -слоев  $RbAu$  в зависимости от толщины  $2D$ -слоев и определить при какой толщине  $2D$ -слоя происходит переход полупроводник-металл, что является важным до начала исследований методом электронно-стимулированной десорбции формирования  $RbAu$  при напылении атомов рубидия на тонкую золотую пленку.

## 2. Методический раздел

$RbAu$  имеют структуру  $CsCl$  с постоянными решетки  $4,20 \text{ \AA}$ . Суперячейки содержат от одного до четырех слоев  $RbAu$  (см. рис. 1).

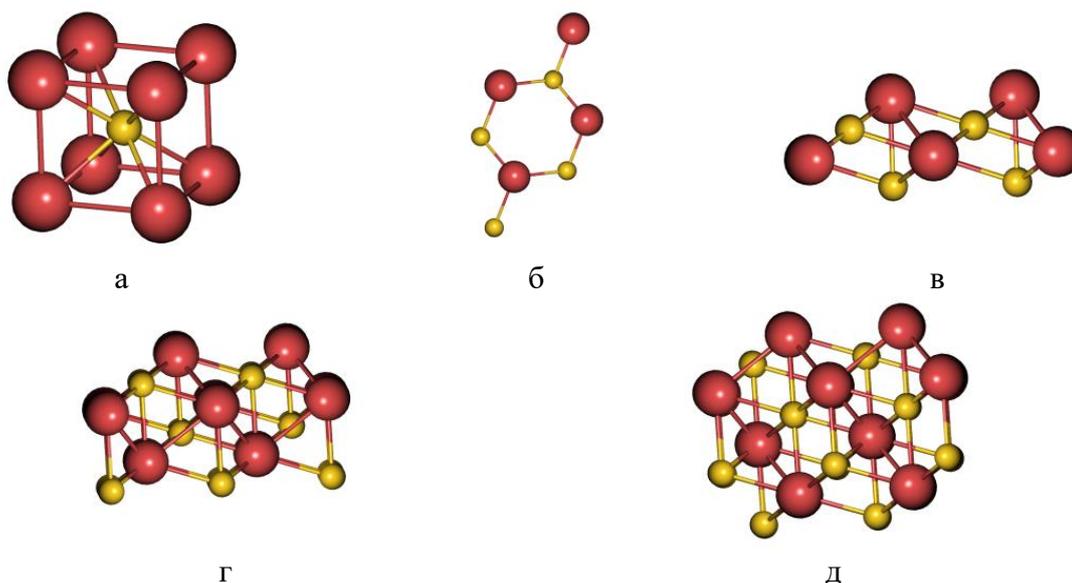


Рис. 1. а - Кристаллическая структура  $RbAu$ .  $2D$ -слои  $RbAu$ : б – один слой  $RbAu$ , в – два слоя  $RbAu$ , г – три слоя  $RbAu$ , д – четыре слоя  $RbAu$ . Желтыми шарами обозначены атомы золота, красными – атомы рубидия.

Наши расчеты из первых принципов выполняются в рамках теории функционала плотности ( $DFT$ ), реализованной в пакете QUANTUM ESPRESSO [14] с использованием обменно-корреляционного функционала с учетом обобщенных градиентных приближений ( $CGA$ ) [15] в форме

Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [15]. Влияние ионных остовов учитывалось через сохраняющий норму псевдопотенциал [16]. Суперячейки (111)  $2 \times 2 \times 2$  были изготовлены с использованием графической программы с открытым исходным кодом BURAI-1.3 [17]. Ограничение кинетической энергии и ограничение плотности заряда были выбраны 55 Ry и 550 Ry. Использована гамма-центрированная сетка по  $k$ -точкам  $4 \times 4 \times 1$  для всех  $2D$  систем в этой статье. Сходимость составила  $1 \cdot 10^{-6}$  Ry.

Стадия релаксации параметров ячейки суперячейки длится до достижения давления менее 0,5 кбар.

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты расчета плотности состояний (*DOS*) кристалла *RbAu* показан на рис. 2. Видно, что *RbAu* является узкозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,35 эВ. Результат расчета совпадает с более ранними расчетами *RbAu*, например [8-11]. Ниже уровня Ферми находится основная полоса с максимумом плотности состояний, расположенная при 2,65 эВ. Валентная зона *RbAu* образована в основном электронами атомов *Au*  $5d$ . Вклад электронов *Rb* в валентную зону незначителен и указывает на перенос заряда от атомов *Rb* к атомам золота. На рис. 3 показан результат расчетов для суперячеек, содержащих различное количество слоев *RbAu*.

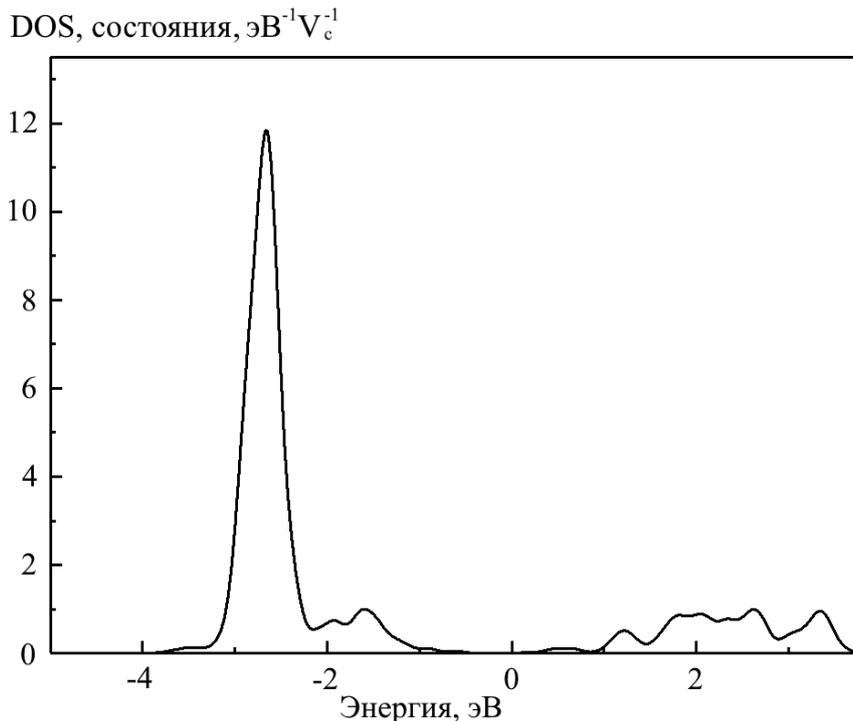


Рис. 2. Рассчитанная парциальная плотность состояний для *RbAu*.  $V_c$  – объем элементарной ячейки.

На рис. 3 а представлена электронная плотность состояний для

однослойного 2D-слоя  $RbAu$ . Хорошо видна запрещенная зона с шириной 2,70 эВ. Ниже уровня Ферми располагается два максимума с энергией связи -0,90 и -1,7 эВ. Максимум валентной зоны находится на 0,54 эВ ниже уровня Ферми. Максимум  $DOS$  расположен при -1,7 эВ, а полоса образована в основном электронами атомов  $Au$  5d. Ширина валентной зоны в основании составляет 1,60 эВ, что меньше, чем для кристалла  $RbAu$ . Менее интенсивная полоса образована в основном 6s-электронами  $Au$ . Зона проводимости образована в основном  $Au$  6p электронами с незначительным вкладом электронов  $Rb$  4s. Вклад парциальной плотности состояний ( $PDOS$ ) показан на рис. 4 а и 4 б соответственно для золота и рубидия.

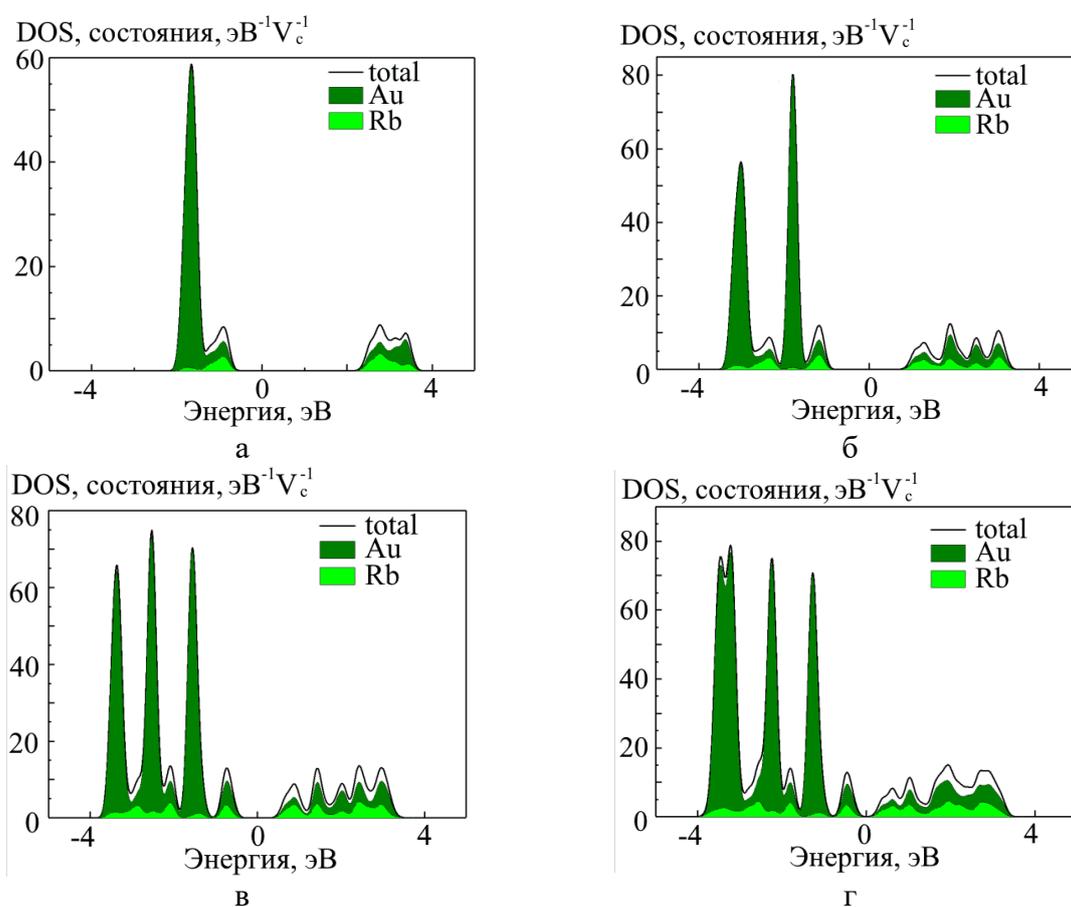


Рис. 3. Рассчитанная парциальная плотность состояний для одного слоя  $RbAu$  (а), двух слоев  $RbAu$  (б), трех слоев  $RbAu$  (в), четырех слоев  $RbAu$  (г). Уровень Ферми установлен на 0 эВ.

Увеличение толщины слоя  $RbAu$  до двух слоев, что приводит к изменению спектра  $DOS$  (см. рис. 3 б). Ширина запрещенной зоны уменьшается до 1,60 эВ, и в валентной зоне появляется дополнительный пик. Появление дополнительного пика связано с тем, что на разных сторонах 2D слоя поверхностный слой образован разными атомами ( $Au$  или

*Rb*). Основные максимумы валентной зоны находится на 1,8 и 3,0 эВ ниже уровня Ферми. Ширина валентной зоны в основании увеличивается до 2,6 эВ. Валентная зона, образованная в основном электронами атомов *Au 5d*, имеет два максимума при 1,8 и 3,0 эВ с незначительным вкладом *Au 6s* и *Au 6p* в низкоэнергетической части. Небольшие полосы с максимумом 1,17 и 2,35 эВ образованы в основном электронами *Au 6s* и *Au 6p*. Зона проводимости образована в основном *Au 6p* с незначительным вкладом электронов *Rb 4s*.

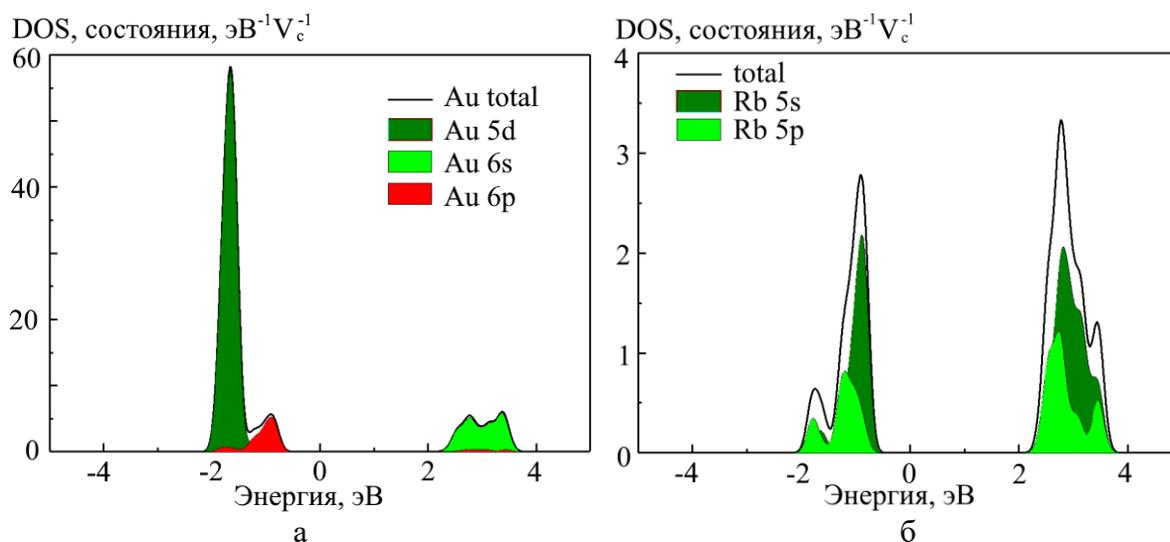


Рис. 4. Расчетная полная (total) и парциальная плотность состояний для одного слоя *RbAu* (а – для *Au*, б – для *Rb*). Уровень Ферми соответствует 0 эВ.

Дальнейшее увеличение толщины слоя *RbAu* до трех слоев (см. рис. 3 в) приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны до 0,75 эВ. Также появляется дополнительный пик в валентной зоне, что вызвано разными граничными условиями для каждого слоя. Валентная зона, образованная в основном электронами атомов *Au 5d*, имеет три основных максимума при -1,57; -2,52 и -3,36 эВ с незначительным вкладом *Au 6s* и *Au 6p* в низкоэнергетической части. Валентная зона вблизи уровня Ферми образована в основном электронами *Au 6s* и *Au 6p*.

Увеличение толщины слоя до четырех слоев *RbAu* (см. рис. 3 г) приводит к исчезновению запрещенной зоны, что свидетельствует о металлизации слоя, и к появлению в валентной зоне дополнительного пика. Также продолжают наблюдаться тенденции в изменениях валентной зоны.

#### 4. Заключение

Расчет *DOS* 2D-слоев интерметаллидов *RbAu* показал, что они также образуют образующие полупроводниковые 2D-слои, как и для 2D-слоев

интерметаллидов  $NaAu$  [18]. Для однослойных пленок  $RbAu$  ширина запрещенной зоны составляет 2,7 эВ. Ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением толщины 2D-слоев интерметаллида. Для 2D-слоя  $RbAu$  переход полупроводник-металл происходит для четырехслойной пленки  $RbAu$  в отличие от 2D-слоев интерметаллидов  $NaAu$  [18], когда переход происходит для трехслойной пленки. Валентная зона 2D-слоев  $RbAu$  образована электронами  $Au 5d$  с небольшой примесью  $Au 6s$  и  $Au 6p$  состояний. Вклад  $Rb 4s$  состояний в валентную зону незначителен по сравнению с вкладом  $Au 5d$ ,  $Au 6s$  и  $Au 6p$  состояний. Зона проводимости образована  $Au 6p$  и  $Rb 4s$  электронами.

### Библиографический список:

1. **Jansen, M.** The chemistry of gold as an anion / M. Jansen // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37. – I. 9. – P. 1826-1835. DOI: 10.1039/b708844m.
2. **Spicer, W.E.** Photoemission and band structure of the semiconducting compound  $CsAu$  / W.E. Spicer // *Physical Review*. – 1962. – V. 125. – I. 4. – P. 1297-1299. DOI: 10.1103/PhysRev.125.1297.
3. **Ageev, V.N.** Electron-stimulated desorption of sodium atoms from sodium layers adsorbed on a gold film / V.N. Ageev, Yu.A. Kuznetsov // *Physics of the Solid State*. – 2008. – V. 50. – I. 2. – P. 379-382. DOI: 10.1134/S1063783408020261.
4. **Кузнецов, Ю.А.** Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 836-844. DOI: 10.26456/pcasenn/2020.12.836.
5. **Кузнецов, Ю.А.** Электронно-стимулированная десорбция атомов цезия, адсорбированных на поверхности золота / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2015. – Вып. 7. – С. 333-340.
6. **Tinelli, G.A.** NMR and structural properties of  $CsAu$  and  $RbAu$  / G.A. Tinelli, D.F. Holcomb // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1978. – V. 25. – I. 2. – P. 157-168. DOI: 10.1016/0022-4596(78)90099-3.
7. **Pelton, A.D.** The  $Au$ - $Rb$  (gold-rubidium) system / A.D. Pelton // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – V. 7. – I. 2. – P. 139-142. DOI: 10.1007/BF02881551.
8. **Overhof, H.** Photoelectron spectroscopy studies and calculation of the energy bands of  $CsAu$  and  $RbAu$  / H. Overhof, J. Knecht, R. Fischer, F. Hensel // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1978. – V. 8. – № 7. – P. 1607-1616. DOI: 10.1088/0305-4608/8/7/032.
9. **Aycibin, M.** Physical properties of  $RbAu$  compound / M. Aycibin, E.K. Dogan, S.E. Gulebaglan et al. // *Computational Condensed Matter*. – 2014. – V. 1. – P. 32-37. DOI: 10.1016/j.cocom.2014.10.004.
10. **Grosch, G.H.** Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula  $MAu$  / G.H. Grosch, K.-J. Range // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1996. – V. 233. – I. 1-2. – P. 30-38. DOI: 10.1016/0925-8388(96)80030-2.
11. **Sarmiento-Perez, R.** Sodium-gold binaries: novel structures for ionic compounds from an ab initio structural search / R. Sarmiento-Perez, T.F.T. Cerqueira, I. Valencia-Jaime et al. // *New Journal of Physics*. – 2013. – V. 15. – Art. № 115007. – 9 p. DOI: 10.1088/1367-2630/15/11/115007.
12. **Koenig, C.** Electronic properties of alkali-metal – gold compounds / C. Koenig, N.E. Christensen, J. Kollar // *Physical Review B*. – 1984. – V. 29. – I. 12. – P. 6481-6488. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6481.
13. **Watson, R.E.** Charge transfer in gold-alkali-metal systems / R.E. Watson, M. Weinert // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49. – I. 11. – P. 7148-7154. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.7148.
14. **Giannozzi, P.** QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – № 39. – Art. № 395502. – 19 p. DOI: 10.1088/0953-8984/21/39/395502.
15. **Perdew, J.P.** Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 18. – P. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
16. **Troullier, N.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations / N. Troullier, J.L. Martins // *Physical Review B*. – 1991. – V. 43. – I. 3. – P. 1993-2006. DOI: 10.1103/physrevb.43.1993.

17. Nishihara S. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. – Режим доступа: [www.url:https://nisihara.wixsite.com/burai](http://www.url:https://nisihara.wixsite.com/burai). – 31.05.2021.
18. Кузнецов, Ю.А. Расчеты электронной структуры 2D-слоев интерметаллида NaAu / Ю.А. Кузнецов, М.Н. Лапушкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 475-482. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.475.

**References:**

1. Jansen M. The chemistry of gold as an anion, *Chemical Society Reviews*, 2008, vol. 37, issue 9, pp. 1826-1835. DOI: 10.1039/b708844m.
2. Spicer W.E. Photoemission and band structure of the semiconducting compound CsAu, *Physical Review*, 1962, vol. 125, issue 4, pp. 1297-1299. DOI: 10.1103/PhysRev.125.1297.
3. Ageev V.N., Kuznetsov Yu.A. Electron-stimulated desorption of sodium atoms from sodium layers adsorbed on a gold film, *Physics of the Solid State*, 2008, vol. 50, issue 2, pp. 379-382. DOI: 10.1134/S1063783408020261.
4. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Elektronno-stimulirovannaya desorbtsiya atomov tseziya, adsorbirovannykh na poverkhnosti zolota [Electron-stimulated desorption of potassium atoms adsorbed on the surface of gold], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 836-844. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.836. (In Russian).
5. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Elektronno-stimulirovannaya desorbtsiya atomov tseziya, adsorbirovannykh na poverkhnosti zolota [Electron-stimulated desorption of potassium atoms adsorbed on the surface of gold], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2015, issue 7, pp. 333-340. (In Russian).
6. Tinelli G.A., Holcomb D.F. NMR and structural properties of CsAu and RbAu, *Journal of Solid State Chemistry*, 1978, vol. 25, issue 2, pp. 157-168. DOI: 10.1016/0022-4596(78)90099-3.
7. Pelton A.D. The Au–Rb (gold-rubidium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, vol. 7, issue. 2, pp. 139-142. DOI: 10.1007/BF02881551.
8. Overhof H., Knecht J., Fischer R., Hensel F. Photoelectron spectroscopy studies and calculation of the energy bands of CsAu and RbAu, *Journal of Physics F: Metal Physics*, 1978, vol. 8, no. 7, pp. 1607-1616. DOI: 10.1088/0305-4608/8/7/032.
9. Aycibin M., Dogan E.K., Gulebaglan S.E. et al. Physical properties of RbAu compound, *Computational Condensed Matter*, 2014, vol. 1, pp. 32-37. DOI: 10.1016/j.cocom.2014.10.004.
10. Grosch G.H., Range K.-J. Chemical trends in gold alkali alloys: A density functional theory study on stability and charge transfer Part I: Gold alkali alloys of the formula MAu, *Journal of Alloys and Compounds*, 1996, vol. 233, issue 1-2, pp. 30-38. DOI: 10.1016/0925-8388(96)80030-2.
11. Sarmiento-Perez R., Cerqueira T.F.T., Valencia-Jaime I., et al. Sodium-gold binaries: novel structures for ionic compounds from an ab initio structural search, *New Journal of Physics*, 2013, vol. 15, art. no 115007, 9 p. DOI: 10.1088/1367-2630/15/11/115007.
12. Koenig C., Christensen N.E., Kollar J. Electronic properties of alkali-metal – gold compounds, *Physical Review B*, 1984, vol. 29, issue 12, pp. 6481-6488. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6481.
13. Watson R.E., Weinert M. Charge transfer in gold–alkali-metal systems, *Physical Review B*, 1994, vol. 49, issue 11, pp. 7148-7154. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.7148.
14. Giannozz, P., Baroni S., Bonini N. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, vol. 21, no. 39, art. no. 395502, 19 p. DOI: 10.1088/0953- 8984/21/39/395502.
15. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, *Physical Review Letters*, 1996, vol. 77, issue 18, pp. 3865-3868. DOI: 10.1103/physrevlett.77.3865.
16. Troullier N., Martins J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Physical Review B*, 1991, vol. 43, issue 3, pp. 1993-2006. DOI: 10.1103/physrevb.43.1993.
17. Nishihara S. BURAI 1.3 A GUI of Quantum ESPRESSO. Available at: <https://nisihara.wixsite.com/burai> (accessed 31.05.2022).
18. Kuznetsov Yu.A., Lapushkin M.N. Raschety elektronnoj struktury 2D-sloev intermetallida NaAu [Calculation of electronic structure of 2D NaAu intermetallic layers], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 475-482. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.475.

**ELECTRON-STIMULATED DESORPTION OF RUBIDIUM ATOMS ADSORBED ON THE  
SURFACE OF GOLD-RUBIDIUM INTERMETALLIDE**

Yu.A. Kuznetsov, M.N. Lapushkin  
*Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.450

**Abstract:** The calculation of the density of states of various thicknesses of the 2D-layers of the intermetallic compound *RbAu* has been carried out. 2D-layers of intermetallic compound *RbAu* are simulated by supercells *RbAu* (111)  $2 \times 2 \times 2$ . For a monolayer 2D-layer of an intermetallic compound *RbAu* the presence of a bandgap with a width of 2,70 eV has been established. An increase in the thickness of the 2D-layers of the intermetallic compound *RbAu* to three monolayers showed a decrease in the bandgap to 0,80 eV. A further increase in the thickness of the 2D-layers of the intermetallic compound *RbAu* leads to the disappearance of the band gap, which indicates a semiconductor-metal transition for the 2D-layer of the intermetallic compound *RbAu* with a thickness of four monolayers. The valence band of the 2D-layer of the intermetallic compound *RbAu* is formed mainly by *Au 5d* electrons, with an insignificant contribution from *Au 6s* and *Au 6p* electrons. The conduction band of *RbAu* is formed mainly by *Au 6p* electrons with an insignificant contribution of electrons *Rb 5s*.

*Keywords:* *electronic structure, ab initio calculation, intermetallic compounds, rubidium auride, 2D-layer.*

*Кузнецов Юрий Александрович – научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Лапушкин Михаил Николаевич – к.ф.-м.н., доцент по специальности, старший научный сотрудник ФГБУН «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук»*

*Yurij A. Kuznetsov – Researcher, Ioffe Institute*

*Mikhail N. Lapushkin – Ph. D., Docent, Senior Researcher, Ioffe Institute*

Поступила в редакцию/received: 01.07.2022; после рецензирования/reviced: 23.07.2022; принята/accepted 01.08.2022.