

О возможности существования глубоких подповерхностных состояний в топологических изоляторах: система PbBi_4Te_7

С. В. Еремеев^{+*1)}, Ю. М. Коротеев⁺, Е. В. Чулков[△]

⁺ Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отд. РАН, 634021 Томск, Россия

^{*} Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

[△] Donostia International Physics Center (DIPC), and CFM, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Departamento de Física de Materiales, UPV/EHU, 20080 San Sebastián, Spain

Поступила в редакцию 21 июня 2010 г.

Представлены результаты теоретического исследования объемной и поверхностной электронной структуры PbBi_4Te_7 . Соединение PbBi_4Te_7 имеет слоистую структуру, содержащую чередующиеся в направлении гексагональной оси пяти- (Bi_2Te_3) и семислойные (PbBi_2Te_4) блоки. На основе анализа вызванной спин-орбитальным взаимодействием инвертированности краев запрещенной щели показано, что данное соединение является трехмерным топологическим изолятором. При этом топологические свойства соединения определяются, в основном, слоями PbBi_2Te_4 . На поверхности PbBi_4Te_7 (0001) в окрестности точки $\bar{\Gamma}$ формируется дираковский конус вне зависимости от типа слоя, формирующего поверхность (Bi_2Te_3 или PbBi_2Te_4). Показано, что локализация данного состояния может иметь не только поверхностный, но и глубоко подповерхностный характер.

Одним из важных достижений физики конденсированного состояния последних лет является открытие трехмерных топологических изоляторов (ТИ) – нового класса квантовых материалов демонстрирующего поведение подобное квантовому эффекту Холла [1–3], где роль внешнего магнитного поля играет спин-орбитальное взаимодействие (СОВ). Данные материалы являются объемными изоляторами, поверхность которых становится проводником за счет сильного спин-орбитального взаимодействия, порождающего спин-расщепленные поверхностные состояния [4, 5]. Возникающие поверхностные состояния образуют Дираковский конус вокруг точки $\bar{\Gamma}$, в котором направление спинового момента ортогонально волновому вектору. Условием возникновения такого состояния является инверсия зон, образующих края запрещенной щели, при которой обычный порядок следования энергетических уровней (электроны элемента с более заполненной p оболочкой образуют нижний край щели, а электроны элемента с менее заполненной – верхний), инвертируется сильным спин-орбитальным взаимодействием [6, 7]. Поверхностные электронные свойства ТИ, кроме очевидного интереса с точки зрения фундаментальной физики, представляются перспективными для использования в спинтронных приборах и в квантовых вычислениях [8, 9].

В последнее время появилось большое число работ, посвященных поиску новых классов топологических материалов [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Наиболее изученными из них являются бинарные тетрадимиты Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [14], представляющие собой слоистые соединения, образованные пятислойными блоками. В данных соединениях спин орбитальное взаимодействие приводит к формированию электронного спектра узкозонного полупроводника, в котором нижний край щели образуют состояния полуметалла, а верхний – состояния халькогена. На поверхности (0001) данных соединений в точке $\bar{\Gamma}$ имеется расщепленное по спину поверхностное состояние, с линейной дисперсией, локализованное преимущественно в поверхностном пятислойном блоке [17].

В работе Волкова и Панкратова [18] продемонстрирована возможность существования дираковского состояния; показано, что на интерфейсе PbTe и SnTe из-за взаимной инвертированности зон на краю щели в точке L в PbTe и SnTe может формироваться интерфейсное дираковское состояние. Однако сами по себе данные соединения являются тривиальными (не топологическими) изоляторами [7]. С этой точки зрения представляется интересным рассмотреть соединение комбинирующее, в себе элементы как бинарных тетрадимитов, содержащих теллур, так и PbTe , поскольку в этом случае, как и на интерфейсе PbTe/SnTe , имеется взаимное инвертирование зон теллура: например, в Bi_2Te_3 состояния теллура образуют верхний край щели, тогда как в PbTe – ниж-

¹⁾ e-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

ний. Естественным кандидатом является соединение PbBi_4Te_7 , имеющее, как и Bi_2Te_3 , слоистую структуру, где в каждый второй пятислойный блок встроен бислоем $\text{PbTe}(111)$. Таким образом, атомная структура соединения PbBi_4Te_7 представляет собой чередующиеся в направлении гексагональной оси пяти- (Bi_2Te_3) и семислойные (PbBi_2Te_4) блоки [19].

В этом письме мы сообщаем результаты расчета электронной структуры PbBi_4Te_7 и предсказываем, что данное соединение является трехмерным топологическим изолятором. На поверхности $\text{PbBi}_4\text{Te}_7(0001)$ в окрестности точки $\bar{\Gamma}$ формируется дираковский конус вне зависимости от типа слоя, формирующего поверхность (Bi_2Te_3 или PbBi_2Te_4). Показано, что локализация дираковского состояния может иметь как поверхностный, так и глубоко-поверхностный характер.

Структурная оптимизация и расчеты электронной структуры были проведены в рамках формализма теории функционала плотности, реализованного в программном коде VASP [20, 21]. В рамках данного плосковолнового подхода взаимодействие между ионными остовами и валентными электронами описывалось методом проекционных присоединенных волн [22, 23] (d -электроны Tl и Pb в настоящем расчете рассматривались как остовные). Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) [24]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [25].

Соединение PbBi_4Te_7 имеет гексагональную элементарную ячейку, содержащую чередующиеся пятислойные ($5L$) и семислойные ($7L$) блоки, сформированные последовательностью атомных слоев Te-Bi-Te-Bi-Te и $\text{Te-Bi-Te-Pb-Te-Bi-Te}$, соответственно [19] (рис.1). Рассчитанные равновесные параметры $a = 4.500 \text{ \AA}$ и $c = 24.438 \text{ \AA}$ несколько больше экспериментальных ($a = 4.426 \text{ \AA}$, $c = 23.892 \text{ \AA}$ [19]), что согласуется с общей тенденцией переоценки параметров в GGA приближении. При этом равновесный объем $5L$ блока лишь на 0.1% меньше объема пятислойного блока в соединении Bi_2Te_3 . Как отмечалось выше, $7L$ блок можно рассматривать как блок Bi_2Te_3 со встроенным в него бислоем $\text{PbTe}(111)$. Полученный равновесный объем данного бислоя внутри $7L$ блока на 2% превосходит экспериментальное значение объема, приходящегося на бислоем в PbTe в структуре NaCl [26] и на 3% меньше объема, который можно определить из теоретического равновесного параметра, рассчитанного в том же приближении, что исполь-

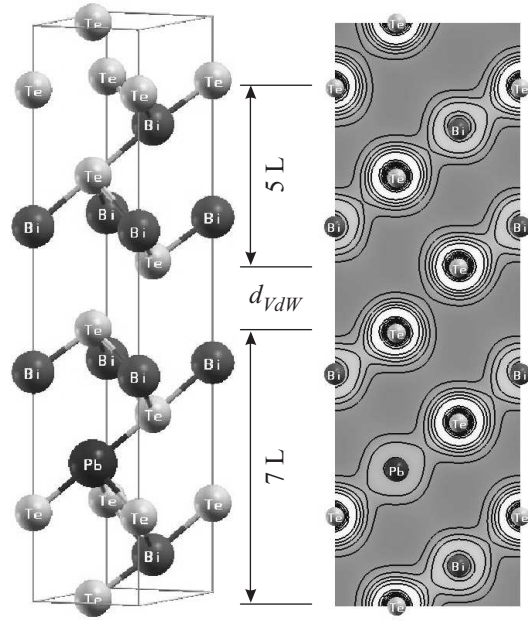


Рис.1. Атомная структура PbBi_4Te_7 и распределение зарядовой плотности в плоскости сечения $(11\bar{2}0)$

зуется и в настоящей работе [27]. Как видно из картины распределения зарядовой плотности (рис.1), связи внутри $5L$ и $7L$ слоев являются ионно-ковалентными, тогда как связи между ними, как и в случае Bi_2Te_3 , определяются силами ван дер Ваальса. Равновесное расстояние межслоевого, ван дер Ваальсовского промежутка $d_{vdW} = 2.738 \text{ \AA}$ в данном соединении лишь немногим меньше аналогичного промежутка в Bi_2Te_3 (2.804 \AA). Как и в случае бинарных тетрадимитов, поверхность в данном соединении будет образовываться расколом по ван дер Ваальсовскому промежутку. Оценка энергии раскола кристалла, проведенная путем поочередного удаления из объемной ячейки $5L$ и $7L$ блоков, дала значение 0.053 эВ/\AA^2 . При таком расколе будут образовываться поверхности, оканчивающиеся как $5L$ ($5L$ -term), так и $7L$ ($7L$ -term) слоями.

На рис.2а приведены зона Бриллюэна (ЗБ) и электронная структура объемного PbBi_4Te_7 , рассчитанная как с учетом (SOC) так и без учета (wSOC) спин-орбитального взаимодействия. Видно, что на границе ЗБ дисперсия энергетических зон на краях щели за счет СОВ практически не изменяется. Влияние СОВ сводится главным образом к общему поднятию верхнего края валентной зоны и опусканию нижнего края зоны проводимости. Более значимые изменения спектра СОВ вызывает в окрестности точки Γ . Так, в случае без СОВ прямая щель $e_g = 0.383 \text{ эВ}$ находится в точке Z . При включении СОВ щель, как

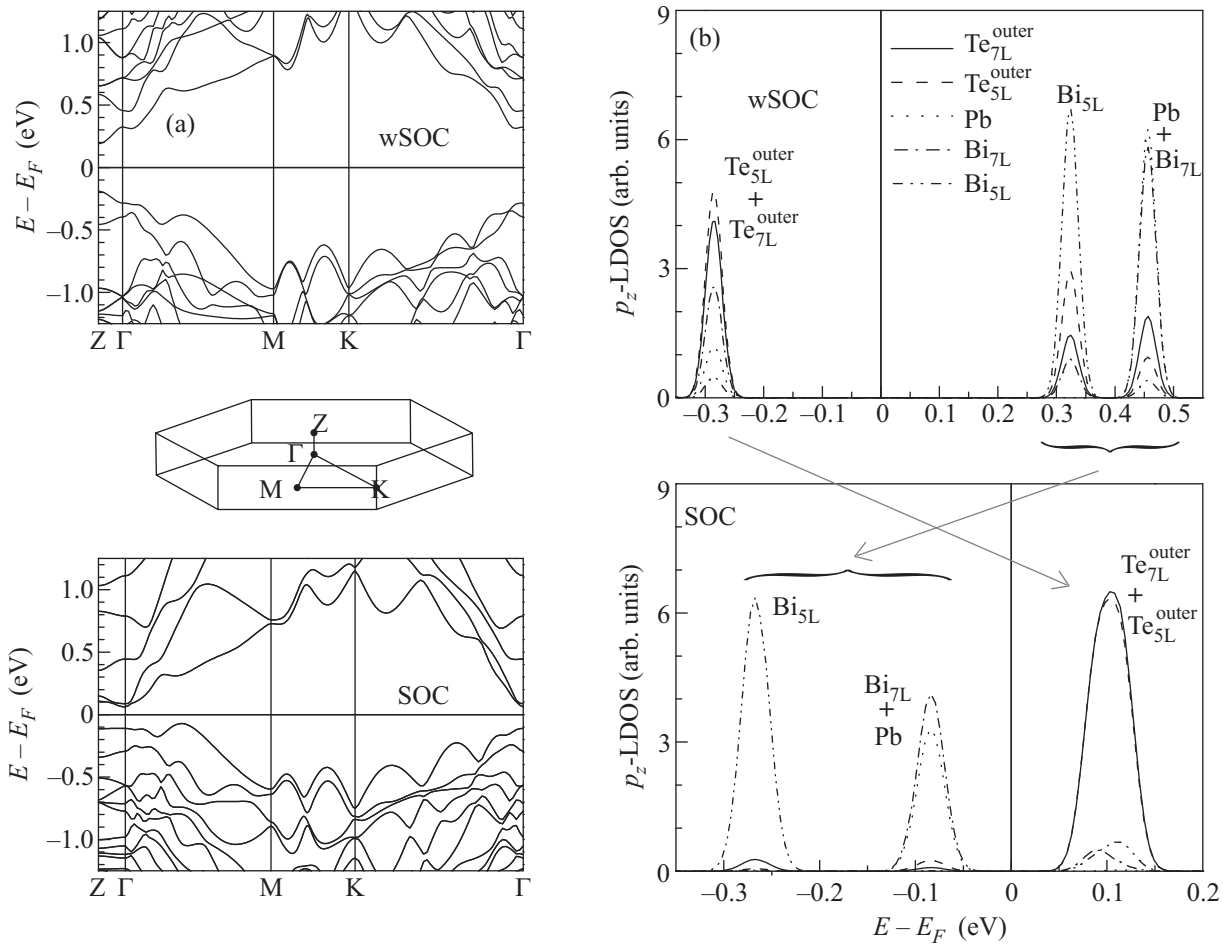


Рис.2. (а) Зона Бриллюэна и объемные зонные спектры, рассчитанные без учета (wSOC) и с учетом (SOC) спин-орбитального взаимодействия; б) локальные плотности p_z состояний в Γ в окрестности E_F . Серыми стрелками показана инверсия краев щели за счет СОВ

и в случае Bi_2Te_3 , становится непрямой. В данном соединении эта щель $\approx \frac{1}{2}\Gamma M - \Gamma$ составляет 0.133 эВ. При этом, в отличие от Bi_2Te_3 [17], где СОВ приводит к увеличению щели в Γ , здесь при включении спин-орбитального взаимодействия Γ -щель существенно сужается: от 0.609 до 0.173 эВ. Но именно такая тенденция – сужение щели в точке L (которая проектируется в Γ в случае гексагонального бислоя) при включении СОВ характерна для $PbTe$ [27]. Как видно из рис.2b, нижний край щели в Γ в случае без учета СОВ определяется преимущественно p_z -состояниями, локализованными на внешних атомах как пятислойного (Te_{5L}^{outer}), так и семислойного (Te_{7L}^{outer}) блоков. Верхний край щели в этом случае формируют состояния, локализованные на атомах висмута 5L-блока (Bi_{5L}). При этом незанятые состояния локализованные на атомах свинца и висмута семислойного блока, лежат на 0.133 эВ выше зоны Bi_{5L} . Состояния внутренних атомов теллура, как и в случае Bi_2Te_3

[17], не участвуют в формировании щели. При включении СОВ происходит инвертирование краев щели, и теперь вершина валентной зоны определяется p_z -состояниями Bi и Pb , локализованными на атомах 7L-блока, соответственно дно зоны проводимости занимают состояния внешних (Te_{7L}^{outer} и Te_{5L}^{outer}) атомов теллура. При этом состояния Bi_{5L} оказываются на 0.183 эВ ниже края щели. Можно отметить, что положение состояний свинца отлично от $PbTe$. Если в последнем случае состояния Pb формируют дно зоны проводимости, то в данном соединении состояния свинца лежат на верхнем крае валентной зоны. Таким образом, в $PbBi_4Te_7$ щель в Γ определяется в основном состояниями, локализованными на 7L-слое. Это дает основание предполагать наличие некоторых особенностей в формировании проводящих состояний на поверхности данного соединения. Если на 7L-поверхности можно ожидать картину, типичную для слоистых топологических изоляторов, в частнос-

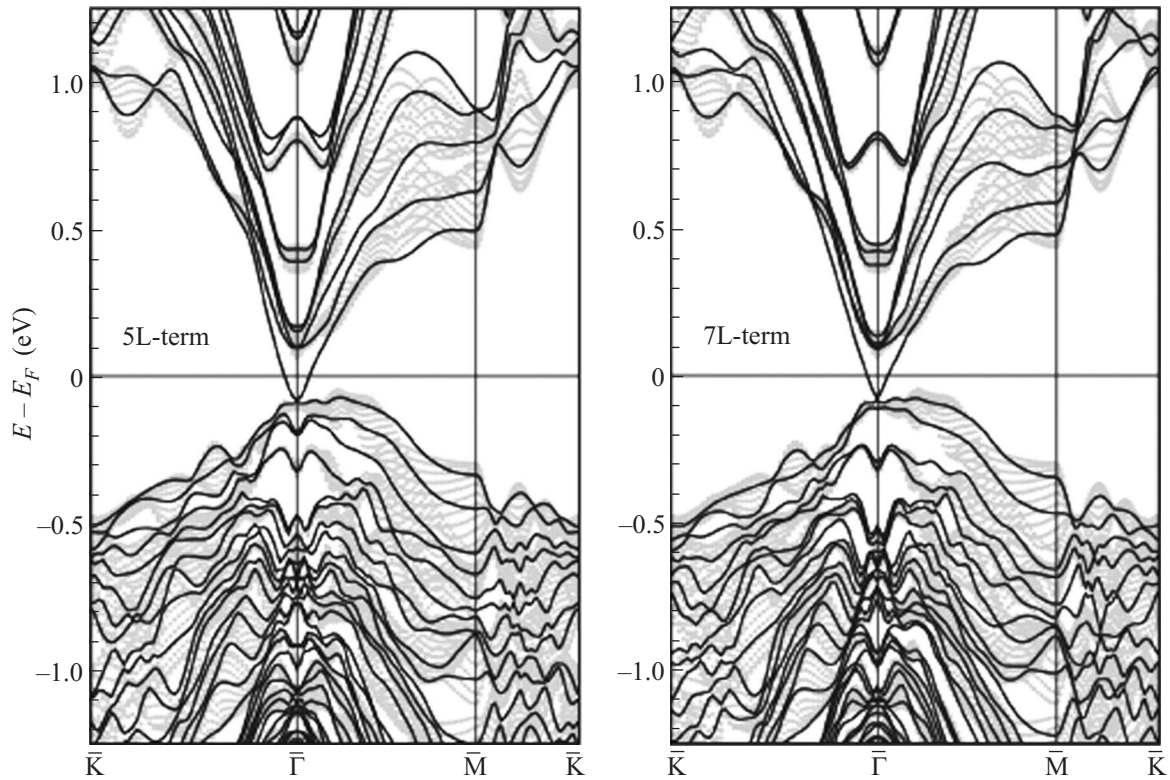


Рис.3. Зонный спектр поверхности $\text{PbBi}_4\text{Te}_7(0001)$, оканчивающейся пяти- ($5L$ -term) и семислойным ($7L$ -term) блоком. Серыми точками показана проекция объемных состояний

ти Bi_2Te_3 , где за счет отщепления инвертированных краев щели формируется дираковское состояние, локализованное преимущественно в поверхностном пятислойном блоке [17], то в случае, когда поверхность сформирована $5L$ -слоем, атомы которого участвуют в формировании лишь верхнего края щели, можно ожидать существенной модификации поверхностного состояния.

Однако, как можно видеть из рис.3, зонная структура на поверхности как с $5L$ -, так и $7L$ -окончанием практически не отличается. В точке $\bar{\Gamma}$ в объемной щели в обоих случаях наблюдается дираковский конус с практически одинаковой для обоих окончаний дисперсией, образующий кольцеобразную поверхность Ферми с $k_F \approx 0.057 \text{ \AA}^{-1}$ в случае $5L$ -окончания и с незначительной анизотропией на $7L$ -поверхности ($k_F = 0.045 \text{ \AA}^{-1}$ в направлении $\bar{\Gamma}\bar{K}$ и $k_F = 0.047 \text{ \AA}^{-1}$ в направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$). Точка Дирака находится на 0.083 эВ ($5L$ -term) и 0.081 эВ ($7L$ -term) ниже уровня Ферми и лежит в обоих случаях, как и в Bi_2Te_3 , вблизи проекции объемных состояний валентной зоны. Таким образом, нижние ветви спинарщепленного дираковского состояния вне точки $\bar{\Gamma}$ попадают в объем. Кроме незначительных отличий в дираковском состоянии, можно отметить наличие

поверхностных состояний на $5L$ -окончании поверхности: в локальной щели в $\bar{\Gamma}$ при -0.20 эВ , локализованных на атомах висмута внешнего $5L$ блока и смешанного Bi-Te состояния в щели в зоне проводимости при 0.88 эВ , которые отсутствуют на поверхности с $7L$ -окончанием.

Несмотря на схожую дисперсию дираковского состояния для $5L$ - и $7L$ -окончаний поверхности, зарядовое распределение этих состояний существенно разное. Если зарядовая плотность поверхностного состояния на поверхности с $7L$ -окончанием практически полностью сосредоточена в пределах поверхностного $7L$ -слоя (рис.4) и картина распределения $\rho(z)$ в принципе аналогична найденной ранее для слоистых тетрадимитов [17], то в случае $5L$ -окончания поверхности она принципиально отличается. Интегрирование зарядовой плотности в интервалах $5(7)L \pm \frac{1}{2}d_{\text{vdW}}$ показывает, что только 22% заряда в этом случае сосредоточено во внешнем, поверхностном $5L$ -слое. В подповерхностном $7L$ -слое локализовано 68% данного состояния. Поскольку центр тяжести зарядового распределения $\rho(z)$ лежит на 14.7 \AA ниже поверхностного слоя и на поверхности данное состояние практически отсутствует, то такое состояние является глубоко подповерхностным. Следует отметить, что

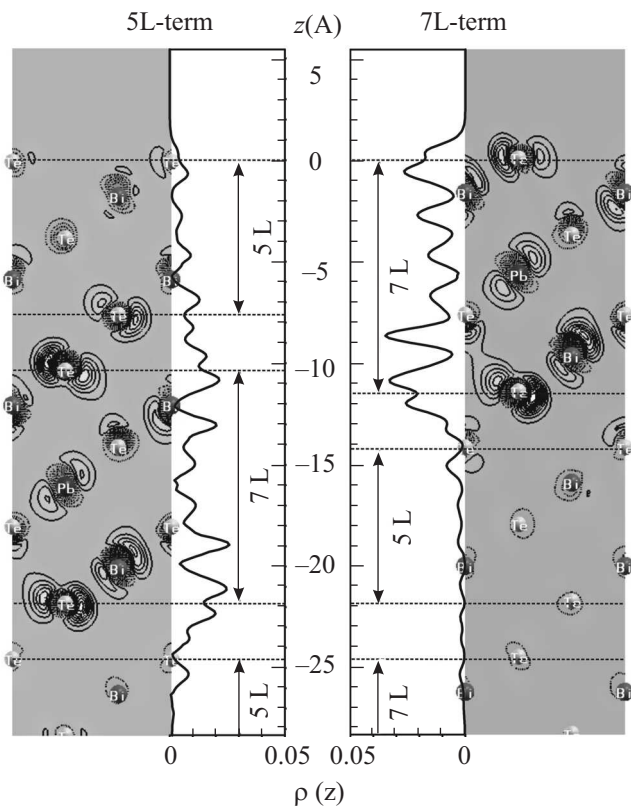


Рис.4. Пространственное распределение зарядовой плотности поверхностного состояния в точке $\bar{\Gamma}$ в плоскости сечения $(11\bar{2}0)$ и зарядовая плотность этого состояния $\rho(z)$, проинтегрированная в плоскости xy для $5L$ - и $7L$ -окончаний поверхности $\text{PbBi}_4\text{Te}_7(0001)$; $z = 0$ соответствует поверхностному атомному слою

характер распределения $\rho(z)$ в пределах $7L$ -блоков в случаях $5L$ - и $7L$ -окончаний поверхности, за исключением слегка меньшей интенсивности на поверхности с пятислойным окончанием, в целом одинаков. Именно этот факт и обеспечивает практически одинаковую дисперсию дираковского конуса для обоих окончаний поверхности. На обоих окончаниях поверхности $\text{PbBi}_4\text{Te}_7(0001)$ возникающее в щели дираковского состояния локализовано преимущественно на Bi и Pb , а также на внешних атомах теллура $7L$ -слоя (то есть на тех атомах, состояния которых формируют края объемной Γ -щели), вне зависимости от того, является ли данный слой поверхностным или подповерхностным.

Такая локализация предполагает, что в случае поверхности, оканчивающейся $5L$ слоем, дираковское состояние оказывается существенно лучше защищенным от различных модификаций поверхности, чем соответствующее состояние в Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [14, 17]. Это представляется важным для создания ферромагнитной поверхности ($5L$ -слоя) с по-

мощью добавления ферромагнитных атомов и/или атомных слоев с высокой температурой Кюри. В недавних экспериментах [28], проведенных на поверхности $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ с концентрацией Mn до 9% удалось достичь только $T_c = 10\text{ K}$ с уже начавшейся деградацией дираковского состояния. В системе PbBi_4Te_7 представляется возможным достичь существенно более высокой концентрации ферромагнитных атомов, включая ферромагнитные атомные слои, без разрушения дираковского конуса. Другим интересным приложением топологических изоляторов типа PbBi_4Te_7 может быть создание сверхпроводящего состояния за счет добавок примесей в межслоевые промежутки (интеркалирование). Недавние эксперименты [29] показали, что Bi_2Se_3 с интеркалированными атомами Cu в интервале концентраций $0.10 < x < 0.15$ становится сверхпроводником с $T_c = 4\text{ K}$. Преимуществом системы PbBi_4Te_7 является, как и в случае с ферромагнетизмом, возможность допирования поверхностных слоев в существенно больших количествах без разрушения дираковского проводящего состояния, что дает возможность для поиска широкого круга систем с более высокими T_c .

Таким образом, установлено, что соединение PbBi_4Te_7 является трехмерным топологическим изолятором. На основе анализа вызванной спин-орбитальным взаимодействием инвертированности краев запрещенной щели, показано, что топологические свойства соединения определяются в основном семислойными (PbBi_2Te_4) блоками. На поверхности $\text{PbBi}_4\text{Te}_7(0001)$ в точке $\bar{\Gamma}$ формируется спин-расщепленное дираковское состояние. Дисперсия этого состояния практически не зависит от того, оканчивается поверхность пяти- или семислойным блоком. При этом показано, что локализация данного состояния может иметь не только поверхностный, но и глубоко подповерхностный характер. В случае $7L$ -окончания поверхности дираковское состояние локализовано на внешнем, поверхностном $7L$ -слое. При окончание поверхности $5L$ -слоем данное состояние является глубоко подповерхностным. Последнее приводит к существенно лучшей защищенности данного состояния от возможных модификаций поверхности.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютере SKIF-Cyberia (ТГУ).

1. J. E. Moore, Nature **464**, 194 (2010).
2. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Phys. Today **63**, 33 (2010).
3. M. Z. Hasan and C. L. Kane, arXiv:1002.3895v1 [cond-mat.mes-hall], 2010.

4. J. E. Moore, *Nature Phys.* **5**, 378 (2009).
5. S.-C. Zhang, *Physics* **1**, 6 (2008).
6. C. L. Kane, *Nature Phys.* **4**, 348 (2008).
7. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
8. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216403 (2009).
9. A. R. Akhmerov, J. Nilsson, and C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216404 (2009).
10. J. C. Y. Teo, L. Fu, and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **78**, 045426 (2008).
11. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al., *Nature* **452**, 970 (2008).
12. D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray et al., *Science* **323**, 919 (2009).
13. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al., *Nature Phys.* **5**, 398 (2009).
14. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
15. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., *Science* **325**, 178 (2009).
16. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 664 (2010).
17. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010).
18. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, Письма в ЖЭТФ **42**, 145 (1985).
19. Л. Е. Шелимова, О. Г. Карпинский, Т. Е. Свечникова и др., *Неорган. материалы* **40**, 1440 (2004).
20. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
21. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
22. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
23. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1998).
24. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
25. D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
26. E. A. Albanesi, C. M. I. Okoye, C. O. Rodriguez et al., *Phys. Rev. B* **61**, 16589 (2000).
27. K. Hummer, A. Gruneis, and G. Kresse, *Phys. Rev. B* **75**, 195211 (2007).
28. Y. S. Hor, P. Roushan, H. Beidenkopf et al., *Phys. Rev. B* **81**, 195203 (2010).
29. Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057001 (2010).