Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 1, с. 18 – 23 © 2011 г. 10 января

Тройные соединения на основе бинарных топологических изоляторов как эффективный способ модификации конуса Дирака

Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев+*1), Ю. М. Коротеев+, В. М. Кузнецов*, 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 19 ноября 2010 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры серии тройных соединений $A^{IV}B^{VI}{\cdot}A_2^{V}B_3^{VI}$, состоящих из семислойных атомных блоков, разделенных ван дер ваальсовскими промежутками. Также рассмотрены соединения $YbBi(Sb)_2Te_4$, для которых предсказывается аналогичная атомная структура. Показано, что большинство соединений на основе элементов IV группы, как и $YbBi_2Te_4$, являются трехмерными топологическими изоляторами. На основе расчетов поверхностной электронной структуры соединений MBi_2Te_4, где M – элементы четвертой группы и Yb, показана эффективная возможность управления дираковским проводящим поверхностным состоянием за счет первого элемента.

После теоретического предсказания и экспериментальной реализации двумерных топологических изоляторов (ТИ) в квантовых ямах HgTe/CdTe [1 – 3] и открытия трехмерных топологических изоляторов $Bi_{1-x}Sb_x$ [4], а также Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [5], исследование данных материалов [6 – 14] и поиск новых классов ТИ [15 – 23] является наиболее интенсивно развивающейся областью в физике конденсированного состояния. Сильное спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) приводит к возникновению в этих материалах топологического металлического поверхностного состояния с дисперсией дираковского типа, что может найти применение в спинтронных приборах и в квантовых компьютерах.

В ТИ электроны в поверхностном состоянии с идеальной линейной дисперсией защищены от рассеяния из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ в состояние с вектором $-\mathbf{k}$ на поверхности Ферми вследствие их противоположной спиновой конфигурации. Однако, как показали недавние СТМ эксперименты, на поверхности Bi_2Te_3 наблюдается интерференция квазичастиц [13, 14] в результате рассеяния носителей заряда на краях ступеней и поверхностных дефектах. Кроме того, теоретически было показано, что гексагональное деформирование конуса Дирака также индуцирует квазичастичную интерференцию [24]. Такое искажение формы конуса, в большей или меньшей степени, характерно для всех бинарных халькогенидов. Еще одним каналом электронного рассеяния из поверхностного состояния является рассеяние на объемных состояниях, которое возникает в случае расположения дираковской точки вблизи верхнего края валентной зоны [25].

Недавние первопринципные исследования позволили предложить множество новых перспективных ТИ материалов, включая оксиды [15], сплавы Гейслера [16, 17] и тройные соединения на основе таллия [18 – 20], последние из которых были реализованы экспериментально [21, 22]. Также было показано, что ТИ является соединение $LaBiTe_3$ и высказано предположение о перспективности тройных соединений на основе лантаноидов [23].

Одним из многообещающих направлений поиска новых ТИ материалов и возможности управления электронной структурой их проводящего состояния является изучение тройных и четверных соединений на основе известных бинарных халькогенидов Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3. Перспективными с этой точки зрения являются тройные слоистые тетрадимитоподобные соединения в квазибинарных системах $A^{IV}B^{VI}$-$A_2^{V}B_3^{VI}$ (A^{IV} – Ge, Sn, Pb; A^{V} – Bi, Sb; B^{VI} – Te, Se), образующие гомологические ряды $nA^{IV}B^{VI}{\cdot}mA_2^{V}B_3^{VI}$ [26 – 28]. Так, в [29] было показано, что в соединении $PbBi_4Te_7$, имеющем слоистую структуру, сформированную чередующимися пяти- и семислойными блоками, дираковское поверхностное состояние может локализоваться как в поверхностном, так и в подповерхностном блоках.

В этом письме мы представляем результаты расчета электронной структуры ряда соединений

1)e-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

$A^{IV}B^{VI}{\cdot}A_2^VB_3^{VI}$ (n,m=1), имеющих слоистую структуру, представляющую собой семислойные атомные блоки, разделенные ван дер ваальсовскими промежутками, а также соединений $YbBi(Sb)_2Te_4$, для которых предсказываем аналогичную атомную структуру. Анализ полученных результатов показывает, что большинство из рассмотренных соединений является трехмерными ТИ. Детально рассмотрены соединения MBi_2Te_4, где M=Ge,Sn,Pb и Yb, для которых рассчитана как объемная, так и поверхностная электронная структура. Демонстрируется эффективная возможность управления дираковским проводящим поверхностным состоянием за счет вариации компоненты M.

Расчеты электронной структуры были проведены в рамках формализма теории функционала плотности с использованием псевдопотенциального метода, реализованного в программном коде VASP [30–33], а также полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW), реализованным в программном коде FLEUR [34]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) [35]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [36]. В настоящем псевдопотенциальном расчете f-электроны Yb рассматривались как остовные. В атомном состоянии Yb является двухвалентным элементом с заполненной f^{14} оболочкой. Однако, как известно, в некоторых соединениях f-электроны иттербия могут принимать участие в образовании связей, что приводит к появлению у него так называемой промежуточной валентности. Так, в работе [37] было показано, что в соединении YbTe валентность иттербия равна двум, тогда как в YbBiPt у него появляется слабая трехвалентность. Для выяснения влияния остовных f-электронов иттербия на топологические свойства соединения $YbBi_2Te_4$ методом FLAPW были проведены расчеты его объемной зонной структуры в GGA+U приближении для различных значений хаббардовского параметра U.

Расчеты объемной электронной структуры соединений на основе элементов IV группы проводились при экспериментальных значениях параметров решетки [38–40]. Как и родительские соединения $A_2^VB_3^{VI}$, они имеют слоистую гексагональную структуру, элементарная ячейка которой в ромбоэдрическом представлении содержит 7 атомов, то есть одну формульную единицу (рис. 1a).

Атомная структура соединений $YbBi_2Te_4$ и $YbSb_2Te_4$ изучена мало. В работе [41] сообщалось о том, что эти соединения кристаллизуются в кубической структуре типа Th_3P_4, элементарная ячейка которой содержит четыре формульные единицы (рис.1c). При этом атомы теллура находятся на

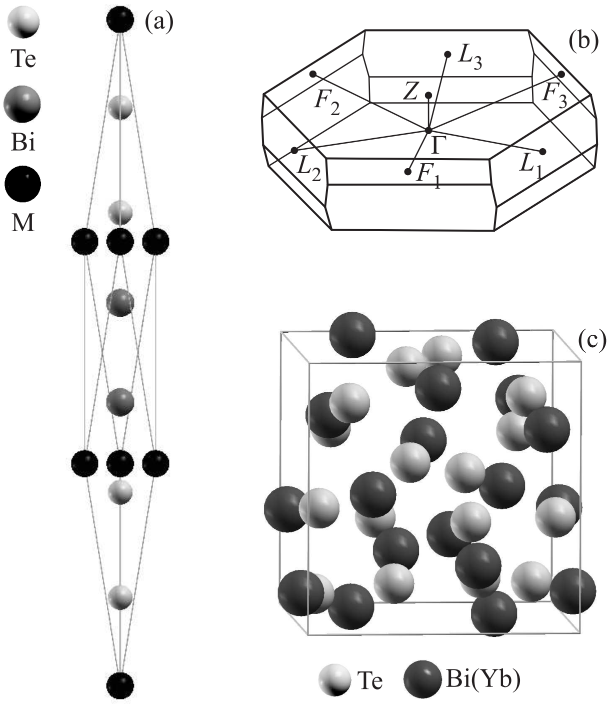

Рис.1. Ромбоэдрическая элементарная ячейка соединений MBi_2Te_4, где M=Ge,Sn,Pb,Yb (a) и соответствующая ей зона Бриллюэна (b); кубическая элементарная ячейка соединения $YbBi_2Te_4$, согласно работе [41](c)

подрешетке P, а атомы иттербия и сурьмы (висмута) случайным образом заполняют подрешетку Th. В [42] методом рентгеновской дифракции было показано, что соединение $YbSb_2Te_4$ кристаллизуется в тетрадимитоподобной слоистой структуре типа $PbSb_2Te_4$. Принимая во внимание разногласие между экспериментальными данными, мы провели полную оптимизацию обеих структур для $YbBi_2Te_4$ и $YbSb_2Te_4$. Так как в структуре Th_3P_4 (рассмотрим ее на примере соединения $YbBi_2Te_4$) возможны различные положения атомов иттербия на подрешетке Th, мы рассмотрели два предельных случая: когда атомы Yb занимают наиболее удаленные друг от друга позиции на данной подрешетке (расстояние между атомами Yb равно 4.807 Å при экспериментальных значениях параметров решетки) и когда они располагаются на минимальном расстоянии друг от друга (4.022 Å). Расчет полной энергии показал, что кубическая структура, в которой атомы Yb расположены наиболее близко друг к другу, на 0.06 эВ (в расчете на одну формульную единицу) выгоднее структуры с максимально удаленными атомами Yb. Однако в свою очередь она на 0.82 эВ энергетически менее выгодна по сравнению с ромбоэдрической структурой. Для $YbSb_2Te_4$ ситуация аналогичная. Поэтому все дальнейшие расчеты $YbBi_2Te_4$ и $YbSb_2Te_4$ мы проводили для ромбоэдрической структуры, используя полученные в работе оптимизированные параметры решетки.

На рис.2 приведена электронная структура объемных соединений $GeBi_2Te_4$, $SnBi_2Te_4$ и $PbBi_2Te_4$,

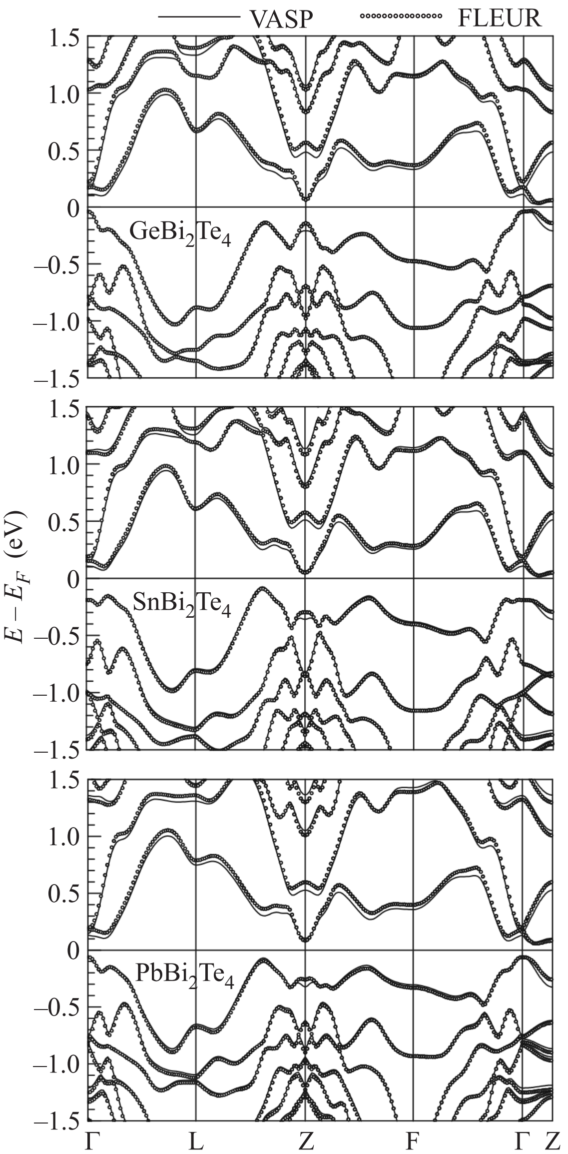

Рис.2. Зонные спектры объемных соединений $GeBi_2Te_4$, $SnBi_2Te_4$ и $PbBi_2Te_4$, рассчитанные методом псевдопотенциала и методом FLAPW

рассчитанная в псевдопотенциальном (VASP) и полнопотенциальном (FLEUR) подходах. Видно хорошее согласие результатов, полученных обоими методами. Из рисунка также следует, что все рассматриваемые материалы являются узкозонными полупроводниками с непрямой запрещенной щелью.

Как известно, классификация электронных фаз кристаллов проводится вычислением топологического инварианта $\mathbb{Z}_2$, который при наличии в кристалле инверсии определяется на основе информации о четности занятых энергетических зон в специальных точках $\mathbf{k} = \Gamma_i$ зоны Бриллюэна, инвариантных относительно обращения времени (time-reversal invariant momenta (TRIM)). В случае ромбоэдрической решетки этот набор содержит точки Γ, $L_{i=1,2,3}$, Z, $F_{i=1,2,3}$, показанные на рис.1b. В каждой из них может быть вычислено значение величины δ_i, определяемой соотношением $\delta_i = \prod_{m=1}^{N} \xi_{2m}(\Gamma_i)$, где $\xi_{2m}(\Gamma_i)$ – четность занятого состояния с номером $2m$ в точке Γ_i, принимающая значение $+1$ или -1. В [43 – 45] было показано, что если в системе сохраняется симметрия обращения времени, величины δ_i образуют четыре $\mathbb{Z}_2$ инварианта, обозначаемые $(\nu_0;\nu_1\nu_2\nu_3)$. При этом ν_0, определяемый соотношением $(-1)^{\nu_0} = \prod_{i=1}^{8} \delta_i$, характеризует сильные ТИ и сохраняется даже в присутствии беспорядка [43, 44]. Данный анализ позволяет эффективно выявлять топологические фазы. В таблице приведены вычисленные в работе значения топологического инварианта $\mathbb{Z}_2 = \nu_0$. Видно, что все исследованные соединения на основе элементов IV группы, за исключением $SnBi_2Se_4$, являются ТИ.

Значения четности δ_i волновых функций валентной зоны в TRIM точках зоны Бриллюэна и $\mathbb{Z}_2$ инвариант ν_0

	Γ	L_1	L_2	L_3	Z	F_1	F_2	F_3	$\mathbb{Z}_2$
$GeBi_2Te_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$SnBi_2Te_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$PbBi_2Te_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$YbBi_2Te_4$	+	-	-	-	-	-	-	-	1
$GeSb_2Te_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$SnSb_2Te_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$PbSb_2Te_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1
$YbSb_2Te_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$SnBi_2Se_4$	-	-	-	-	-	-	-	-	0
$PbBi_2Se_4$	-	-	-	-	+	-	-	-	1

На рис.3a показана зонная структура соединения $YbBi_2Te_4$, рассчитанная методом псевдопотенциала, в которой видна непрямая запрещенная щель (100 мэВ) в направлении ΓZ. На рис.3b–d показаны дисперсионные кривые, рассчитанные методом

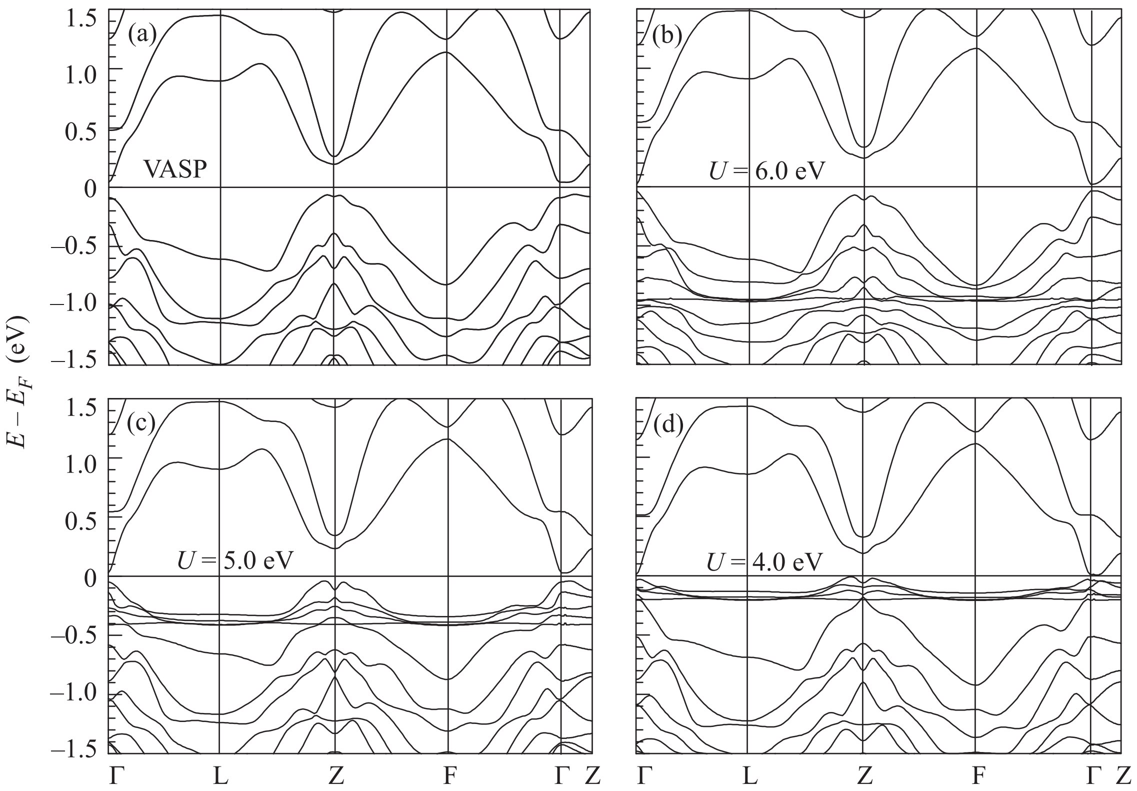

Рис.3. Зонный спектр ромбоэдрической фазы соединения $YbBi_2Te_4$, рассчитанный в псевдопотенциальном подходе (a) и методом FLAPW в GGA+U приближении при различных значениях параметра U (b)–(d)

FLAPW при различных значениях параметра U. Для большинства соединений иттербия U лежит в пределах 5–6 эВ [46]. В настоящей работе мы провели расчеты в более широком интервале значений этого параметра: 4–6 эВ. В случае $U = 6$ эВ (рис.3b) f-зона лежит на 0.94 эВ ниже уровня Ферми, а спектр в окрестности $E_{\rm F}$ хорошо согласуется с полученным в псевдопотенциальном расчете. При уменьшении U до 5 эВ (рис.3c) f-зона смещается вверх до -0.39 эВ. При этом происходит поднятие верхних валентных зон в окрестности точки Z. В предельном случае, $U = 4$ эВ (рис.3d), f-зона лежит практически под уровнем Ферми (-0.20 эВ), а запрещенная щель сужается до 20 мэВ. Во всех рассмотренных случаях $YbBi_2Te_4$ является сильным ТИ ($\mathbb{Z}_2 = 1$). В отличие от соединений на основе элементов IV группы, где СОВ индуцирует инвертированность краев щели в точке Z, в соединении $YbBi_2Te_4$ инвертирование щели происходит в точке Γ. Отметим также, что соединение $YbSb_2Te_4$ является тривиальным изолятором (таблица).

На рис.4 показана электронная структура поверхности (0001) соединений Ge(Sn,Pb)Bi_2Te_4, рассчитанная с использованием 42-слойных пленок. Для сравнения здесь же (рис.4a) приведена поверхностная электронная структура кристалла Bi_2Te_3, являющегося родительским соединением для рассматриваемой серии. Видно, что на поверхности Bi_2Te_3(0001) дираковский конус лежит глубоко в долине валентной зоны, что может приводить к рассеянию поверхностных состояний в объемные. Как свидетельствует форма сечений, показанных на вставке, конус имеет правильную форму только вблизи точки Дирака. При удалении от нее сечение приобретает гексагональную форму и вблизи зоны проводимости принимает форму снежинки. Такая анизотропия дисперсии поверхностного состояния может приводить к внутризонному рассеянию [24]. Как следует из рис.4b, на поверхности $GeBi_2Te_4$(0001) формируется дираковский конус, имеющий идеально изотропную форму с точкой Дирака, закрепляющей уровень Ферми в середине щели. Данное состояние хорошо изолировано от объемных, и это является положительным фактором, так как исключает рассеяние носителей заряда на объемных электронах. Недостатком данного материала является узкая запрещенная щель (≈ 50 мэВ), поскольку наличие даже незначительного количества объемных или поверхностных дефектов может приводить к смещению $E_{\rm F}$ в зону проводимости. Наблюдаемый на поверхности $SnBi_2Te_4$ (рис.4c) дираковский конус

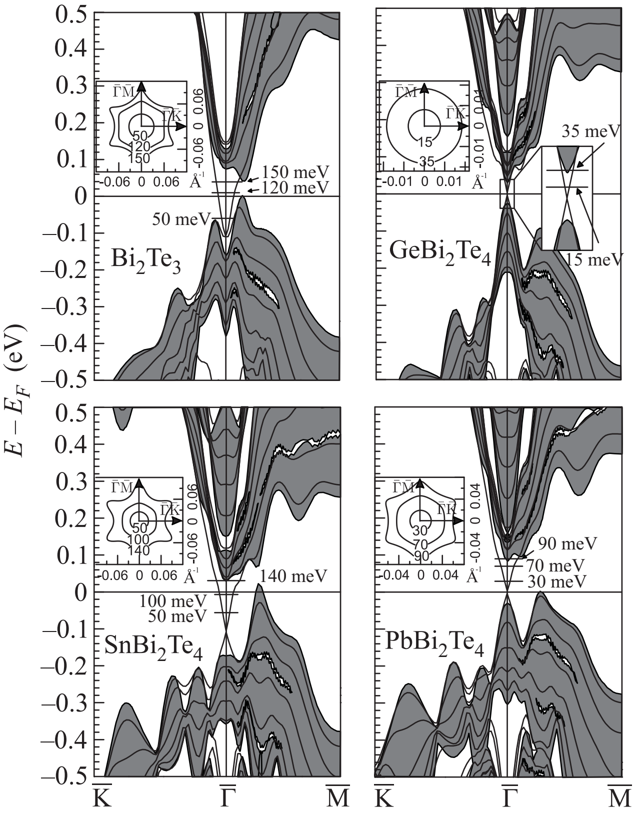

Рис.4. Электронный спектр поверхности Bi_2Te_3(0001) и поверхности (0001) соединений Ge(Sn,Pb)Bi_2Te_4. Темным цветом показана проекция объемных состояний. На вставках приведены сечения дираковского конуса при различных энергиях (значения энергий отсчитываются от точки Дирака)

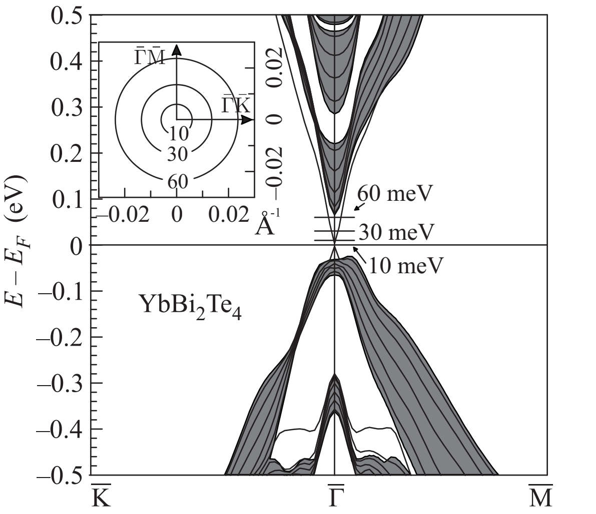

Рис.5. Электронный спектр поверхности $YbBi_2Te_4$(0001). На вставке показаны сечения дираковского конуса

изотропен от точки Дирака до уровня Ферми. Однако в этой же области энергий в направлении $\bar{\Gamma}\bar{M}$ имеется континуум объемных состояний, в которые могут рассеиваться дираковские электроны. На поверхности $PbBi_2Te_4$(0001) (рис.4d) имеется объемная запрещенная щель порядка 90 мэВ. Гексагональное искажение дираковского конуса в этом соединении начинает проявляться лишь в непосредственной близости от дна зоны проводимости. Как и на поверхности $GeBi_2Te_4$(0001), точка Дирака находится на уровне Ферми, так что верхний конус полностью лежит в запрещенной щели, а нижний – в области энергий континуума объемных состояний. Поэтому рассеяние носителей заряда на объемных электронах возможно только из нижнего конуса. На рис.5 приведена электронная структура поверхности $YbBi_2Te_4$(0001). Можно видеть, что данное соединение имеет конус Дирака идеальной формы, полностью лежащий в запрещенной щели шириной 100 мэВ. Это делает данный материал перспективным кандидатом для использования в создании различных электронных приборов.

Таким образом, установлено, что в классе соединений $A^{IV}B^{VI}{\cdot}A_2^{V}B_3^{VI}$ большинство являются трехмерными ТИ. Расчет полной энергии различных кристаллических фаз YbBi(Sb)$_2$Te$_4$ показал, что энергетически наиболее выгодной является слоистая тетрадимитоподобная структура, аналогичная структуре тройных соединений на основе элементов IV группы. Обнаружено, что $YbBi_2Te_4$ в этой структуре является сильным ТИ. Расчеты поверхностной электронной структуры соединений MBi_2Te_4, где M=Ge,Sn,Pb и Yb, выявили сильную зависимость дисперсии поверхностного состояния от компоненты M. Так, Ge и Pb заметно улучшают форму дираковского состояния по сравнению с родительским соединением Bi_2Te_3. Среди рассмотренных материалов $YbBi_2Te_4$ обладает идеальной дисперсией проводящего состояния, которое, помимо этого, хорошо изолировано от объемных состояний.

1. C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **95**, 146802 (2005).
2. B. A. Bernevig and S. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **96**, 106802 (2006).
3. M. König, S. Wiedmann, C. Brüne et al., Science **318**, 766 (2007).
4. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al., Nature **452**, 970 (2008).
5. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., Nature Phys. **5**, 438 (2009).

6. D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray et al., Science **323**, 919 (2009).
7. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010) [JETP. Lett. **91**, 387 (2010)].
8. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., Science **325**, 178 (2009).
9. K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 076802 (2010).
10. Y. Zhang, K. He, C.-Z. Chang et al., Nature Phys. **6**, 584 (2010).
11. K. Park, J. J. Heremans, V. W. Scarola, and D. Minic, Phys. Rev. Lett. **105**, 186801 (2010).
12. D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong et al., Science **329**, 821 (2010).
13. T. Zhang, P. Cheng, X. Chen et al., Phys. Rev. Lett. **103**, 266803 (2009).
14. Z. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 016401 (2010).
15. A. Shitade et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 256403 (2009).
16. S. Chadov et al., Nature Mater. **9**, 541 (2010).
17. H. Lin et al., Nature Mater. **9**, 546 (2010).
18. B. Yan, C.-X. Liu, H.-J. Zhang et al., Europhys. Lett. **90**, 37002 (2010).
19. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 664 (2010) [JETP. Lett. **91**, 594 (2010)].
20. H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 036404 (2010).
21. K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 146801 (2010).
22. T. Sato, K. Segawa, H. Guo et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 136802 (2010).
23. B. Yan, H.-J. Zhang, Ch.-X. Liu et al., Phys. Rev. B **82**, 161108(R) (2010).
24. L. Fu, Phys. Rev. Lett. **103**, 266801 (2009).
25. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al., Nature Phys. **5**, 398 (2009).
26. О. Г. Карпинский, Л. Е. Шелимова, М. А. Кретова и др., Неорганические материалы **39**, 305 (2003).
27. О. Г. Карпинский, Л. Е. Шелимова, М. А. Кретова, В. С. Земсков, Неорганические материалы **36**, 1321 (2003).
28. Л. Е. Шелимова, О. Г. Карпинский, П. П. Константинов, и др., Перспективные материалы №3, 5 (2006).
29. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **92**, 183 (2010) [JETP. Lett. **92**, 160 (2010)].
30. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **48**, 13115 (1993).
31. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
32. P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
33. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
34. URL: http://www.flapw.de
35. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
36. D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
37. W. M. Temmerman, Z. Szotek, A. Svane et al., Phys. Rev. Lett. **83**, 3900 (1999).
38. Т. В. Жукова, А. И. Заславский, Кристаллография **16**(5), 918 (1971).
39. K. Adouby, A. A. Touré, G. Kra et al., Acad. Sci. Chem. **3**, 51 (2000).
40. О. Г. Карпинский, Л. Е. Шелимова, М. А. Кретова, Неорганические материалы **33**, 793 (1997).
41. O. M. Aliev, T. F. Maksudova, N. D. Samsonova et al., Inorg. Mater. **22**, 23 (1986).
42. A. S. Guloy, F. Gascoin, A. Chamoire et al., Phys. Stat. Sol. (RRL) **1**, 265 (2007).
43. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).
44. L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. **98**, 106803 (2007).
45. J. E. Moore and L. Balents, Phys. Rev. B **75**, 121306(R) (2007).
46. J. F. Herbst and J. W. Wilkins, in *Handbook of the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Eds. K. A. Gschneidner, L. Eyring, and S. Hüfner, North-Holland, Amsterdam, 1987, Vol. 10, p. 321.