Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 2, с. 110 – 115 © 2011 г. 25 июля

О происхождении состояний двумерного электронного газа на поверхности топологических изоляторов

Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев+*[1], Е. В. Чулков△*

* *Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

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

△ *Donostia International Physics Center (DIPC), and CFM, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Departamento de Física de Materiales, UPV/EHU, Apdo. 1072, 20080 San Sebastián, Spain*

Поступила в редакцию 18 мая 2011 г.

Представлены результаты первопринципных расчетов электронной структуры объема и поверхности (0001) узкозонных полупроводников Bi_2Se_3, Sb_2Te_3, Sb_2STe_2 и Sb_2SeTe_2. Показано, что так же, как известные ранее Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3, тройные соединения Sb_2STe_2 и Sb_2SeTe_2 являются трехмерными топологическими изоляторами. Проведен анализ влияния уширения подповерхностного ван-дер-ваальсовского промежутка на электронную структуру поверхности рассматриваемых соединений. Показано, что это уширение приводит к появлению новых (тривиальных) поверхностных состояний: параболического состояния и состояния M-образной формы в зоне проводимости и валентной зоне соответственно. Полученные результаты позволяют объяснить эффекты, обнаруженные в недавних фотоэмиссионных экспериментах, и выяснить причину происхождения новых состояний, возникающих благодаря адсорбции атомов на поверхности слоистых топологических изоляторов.

Одним из новых и быстро развивающихся направлений в физике конденсированного состояния является исследование трехмерных топологических изоляторов (ТИ). Поверхность этого класса материалов имеет металлический характер, в то время как объем представляет собой изолятор. Проводящие свойства поверхности являются следствием сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ), которое приводит к возникновению спин-расщепленных топологических поверхностных состояний с дисперсией дираковского типа. Последние защищены симметрией обращения времени от рассеяния на дефектах, что дает потенциальную возможность для их использования в новых спинтронных приборах.

Недавно в работе [1] были представлены результаты фотоэмиссионных измерений с угловым разрешением для слоистого ТИ Bi_2Se_3 [2]. После образования поверхности в объемной щели наблюдали только наличие топологического поверхностного состояния. В результате выдерживания образца в вакууме в течение трех часов в [1] был зафиксирован сдвиг химического потенциала в Bi_2Se_3, сопровождающийся появлением новых состояний параболической и M-образной формы вблизи дна зоны проводимости и в валентной зоне соответственно. Параболическое состояние интерпретируется в [1] как двумерный электронный газ, сосуществующий с поверхностным топологическим состоянием, который возникает в результате изгиба зон на поверхности. Состояние M-образной формы идентифицировано в [1] как поверхностное состояние без анализа причин его возникновения. По мнению авторов, изгиб зон на поверхности вызван появлением различных дефектов (примесей). Наряду с этим в работах [3, 4] после осаждения различных как пара-, так и ферромагнитных атомов на поверхность Bi_2Se_3 было обнаружено наличие аналогичных состояний параболической и M-образной формы, возникающих независимо от типа осаждаемых атомов. Вместе с тем, в [5, 6] показано, что зачастую примеси в слоистых соединениях не остаются на поверхности, а диффундируют в ван-дер-ваальсовский промежуток (vdW), приводя к его уширению.

В данной работе мы демонстрируем, что возникновение состояний как параболической, так и M-образной формы в Bi_2Se_3 вызвано эффектом уширения vdW, но не химической природой примесей. В модели уширения ближайшего к поверхности vdW мы показываем, что параболическое состояние образует двумерный электронный газ, преимущественно локализованный во внешнем пятислойном блоке, а M-образное состояние в валентной зоне локализовано преимущественно в окрестности уширенного vdW. Для подтверждения общности эффекта для всех слоистых ТИ в данной работе также изучаются электронные структуры бинарного ТИ Sb_2Te_3 и тройных соединений Sb_2STe_2 и Sb_2SeTe_2. Мы показываем,

[1]e-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

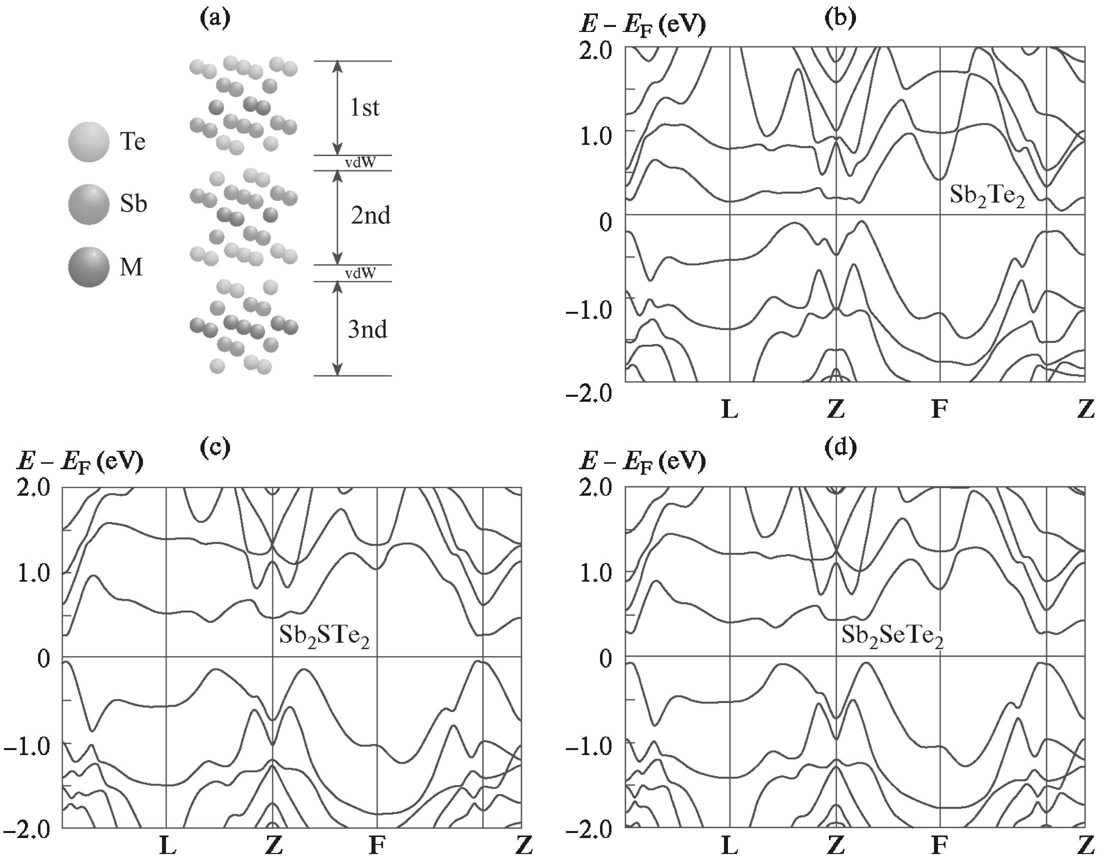

Рис. 1. (a) Гексагональная элементарная ячейка: M = S, Se (для Sb_2STe_2 и Sb_2SeTe_2). Объемные спектры для Sb_2Te_3 (b), Sb_2STe_2 (c), Sb_2SeTe_2 (d)

что тройные соединения, так же как и Sb_2Te_3, являются ТИ. В работе дается детальный анализ уширения для Sb_2Te_3, показывающий зарождение новых поверхностных состояний и их локализацию при различном увеличении vdW, моделирующем изменение концентрации примесных атомов и их атомный размер. В случае тройных соединений увеличение vdW также вызывает отщепление параболического состояния от дна зоны проводимости, но не приводит к возникновению M-подобного состояния, что связано с малой величиной локальной запрещенной щели в валентной зоне.

Расчеты электронной структуры проводились в рамках формализма функционала электронной плотности, реализованного в программном коде VASP [7]. Для описания взаимодействия между ионными остовами и валентными электронами использовался метод проекционных плоских волн [8]. Для построения обменно-корреляционного псевдопотенциала применялось обобщенное градиентное приближение (GGA) [9]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [10]. Для всех исследуемых систем использовались экспериментальные параметры решетки.

Рассматриваемые нами тройные системы Sb_2STe_2 [11] и Sb_2SeTe_2 [12, 13] обладают тетрадимитоподобной структурой, так же, как и хорошо известные бинарные соединения Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3. Элементарную ячейку гексагональной решетки тройных соединений можно представить в виде упорядоченно чередующихся в направлении гексагональной оси c трех пятислойных блоков. Отличие от Sb_2Te_3 состоит в том, что в каждом пятислойном блоке тройных соединений центральный слой заменен на S или Se (рис. 1a). Связи внутри таких пятислойников (Te-Sb-M(S,Se)-Sb-Te) носят преимущественно ионно-ковалентный характер, в то время как между ними действуют слабые силы ван-дер-Ваальса.

Поскольку Bi_2Se_3 широко исследовался (см., например, [14]), на рис. 1b–d мы показываем рассчитанные объемные зонные структуры только для Sb_2Te_3, Sb_2SeTe_2 и Sb_2STe_2. Как видно из рис. 1b–d, все эти соединения являются узкозонными полупроводниками с непрямой запрещенной щелью. В случае Sb_2Te_3 непрямая щель составляет 125 мэВ. Замена централь-

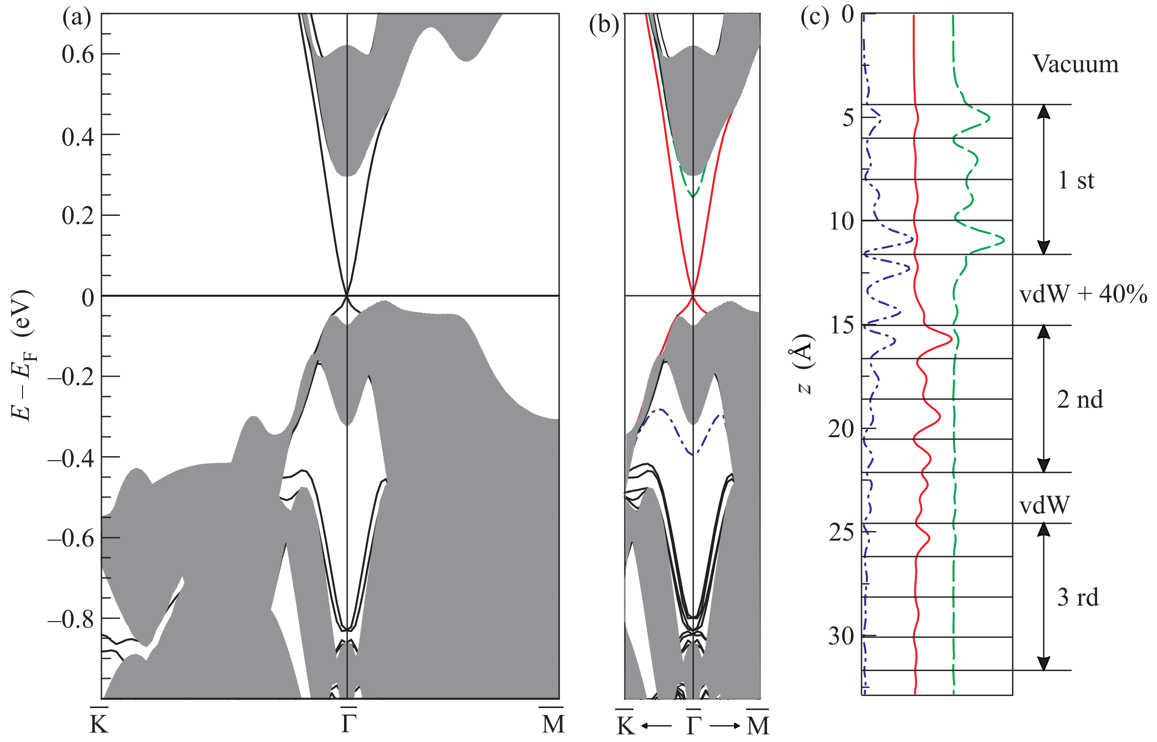

Рис. 2. Зонный спектр Bi_2Se_3 для (a) идеальной поверхности (0001) (серым цветом показана проекция объемных электронных состояний, сплошные линии – спектр 30-слойной пленки), (b) поверхности (0001) с уширением vdW на 40% (спектр приведен для окрестности точки $\bar{\Gamma}$). (c) – Зарядовая плотность для дираковского (сплошная линия), параболического (пунктирная линия) и M-образного (пунктир-точки) состояний, усредненная по xy в точке $\bar{\Gamma}$

ного слоя в бинарном соединении на S или Se не изменяет характера щели, но приводит к ее уширению до 299 и 337 мэВ, соответственно. Анализ орбитального состава состояний, образующих края запрещенной щели соединений Sb_2SeTe_2 и Sb_2STe_2, показал, что, как и в бинарном халькогениде Sb_2Te_3, в окрестности $\bar{\Gamma}$ имеется инверсия состояний Sb и Te, формирующих края запрещенной щели, индуцированная СОВ. Это свидетельствует о том, что тройные соединения Sb_2SeTe_2 и Sb_2STe_2 также являются ТИ.

Существенно большая запрещенная щель в этих тройных системах дает возможность использовать их спинполяризованный транспорт в большем диапазоне температур по сравнению с бинарными соединениями Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3. Это делает их не менее привлекательными с точки зрения практических приложений, чем Bi_2Se_3.

Для интерпретации найденных в [1, 3, 4] новых состояний в Bi_2Se_3 в данной работе рассматривается модель уширенного на 40% подповерхностного vdW. На рис. 2a, b приведены электронные структуры для идеальной поверхности Bi_2Se_3 (0001) и с уширенным vdW соответственно. Поскольку электронная структура идеальной поверхности Bi_2Se_3 неоднократно исследовалась в других работах, мы не даем ее детального описания.

Из рис. 2b видно, что при отщеплении внешнего пятислойного блока дираковское состояние сохраняется, однако его зарядовая плотность перераспределяется из внешнего пятислойного блока (в случае идеальной поверхности [14]) во второй от поверхности блок (рис. 2c). При данном уширении одновременно появляются как параболическое состояние в зоне проводимости, так и M-образное состояние в щели валентной зоны. Распределение зарядовой плотности параболического состояния вдоль оси z приведено на рис. 2c. Видно, что уширение vdW приводит к формированию состояния двумерного электронного газа, хорошо локализованного во внешнем пятислойном блоке, образованного преимущественно p_z-орбиталями атомов Bi. При этом M-подобное состояние образуют в основном p_z-орбитали атомов Se, расположенных по обе стороны от уширяемого vdW (рис. 2c).

Появление новых состояний в результате уширения vdW должно быть общим эффектом для слоистых систем. Для анализа процесса зарождения

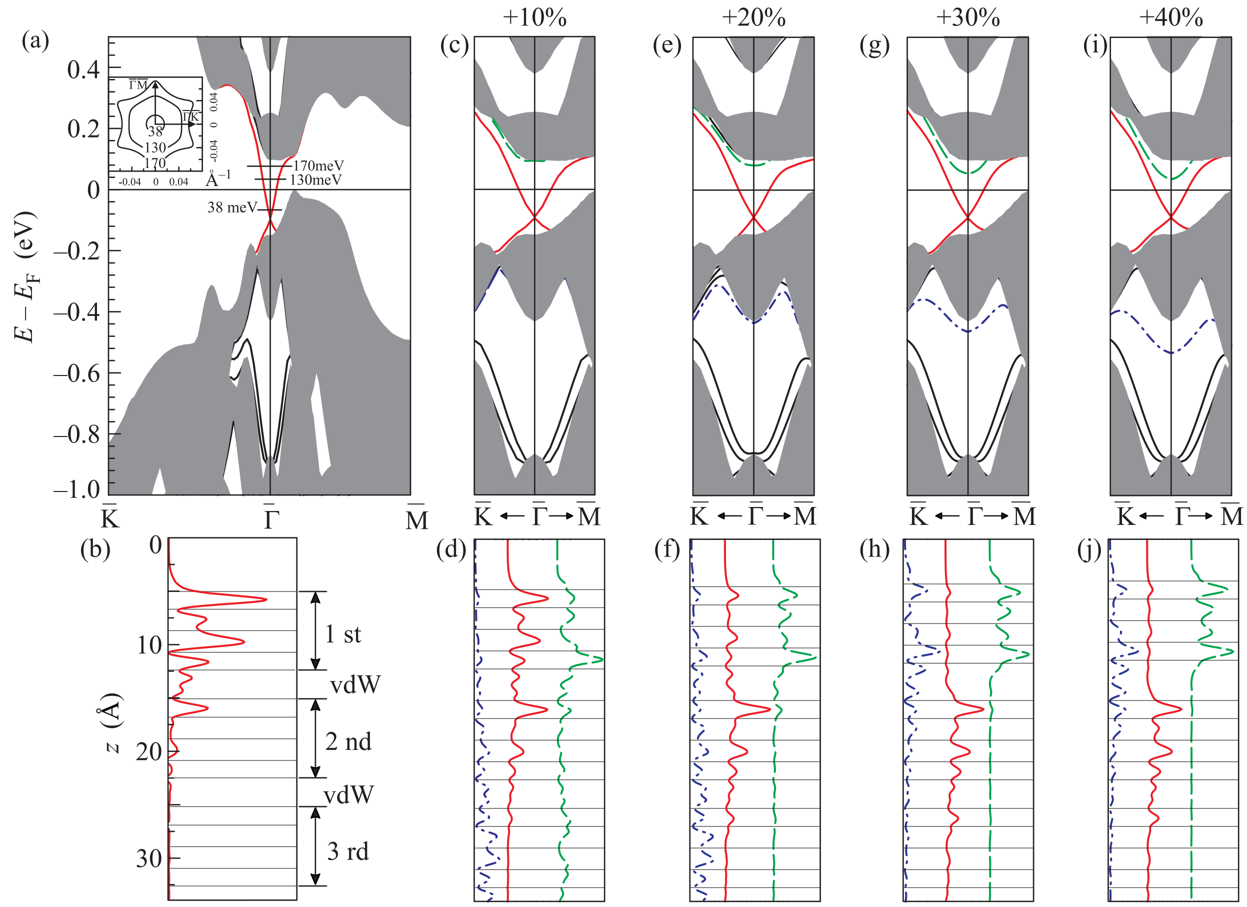

Рис. 3. (a) Зонный спектр Sb_2Te_3 идеальной поверхности (0001). (b) Зарядовая плотность дираковского состояния в случае идеальной поверхности. Поверхности с уширением vdW (c) – на 10%, (e) – 20%, (g) – 30%, (i) – 40%. (d), (f), (h), (j) – Зарядовая плотность для параболического (пунктирная линия), Дираковского (сплошная линия), M-образного (пунктир-точки) состояний, усредненная по xy в случае поверхности с уширенным vdW от 10 до 40% соответственно

новых состояний детально проанализируем Sb_2Te_3 с последовательным уширением vdW от 10 до 40%.

Прежде всего рассмотрим спектр идеальной поверхности Sb_2Te_3, а также сечения конуса при различных энергиях (см. вставку рис. 3a). Как видно из рисунка, конус имеет правильную коническую форму только вблизи точки Дирака. При удалении от нее начинает проявляться гексагональное искажение, а у дна зоны проводимости сечение принимает форму снежинки, так же как и в случае Bi_2Te_3 [15]. Вблизи нижнего края локальной $\bar{\Gamma}$-щели в валентной зоне, как и в случае Bi_2Se_3, лежит расщепленное по спину p_{xy} поверхностное состояние, преимущественно локализованное во внешнем пятислойном блоке на центральном атоме Te.

При уширении vdW на 10% (рис. 3c) на краю дна зоны проводимости появляется состояние параболической формы, имеющее слабо локализованный характер. На распределении зарядовой плотности этого состояния (рис. 3d) виден большой пик в окрестности нижней поверхности отщепленного пятислойного блока. Дираковское состояние при этом начинает смещаться во второй пятислойный блок: увеличивается вес этого состояния во втором блоке. Дальнейшее 20–40-процентное увеличение vdW приводит к отщеплению параболического состояния от зоны проводимости. При 30–40-процентном увеличении (рис. 3h, j) это состояние полностью локализуется во внешнем пятислойном блоке, а дираковское – в пределах второго от поверхности пятислойного блока. Наряду с этим M-образное состояние начинает отщепляться от объемной зоны при 20% уширения (рис. 3e). Дальнейшее увеличение vdW до 30–40% приводит к полному отщеплению M-состояния от края валентной зоны в локальную энергетическую щель (рис. 3g, i) и перераспределению зарядовой плотности этого состояния в два верхних пятислойных блока.

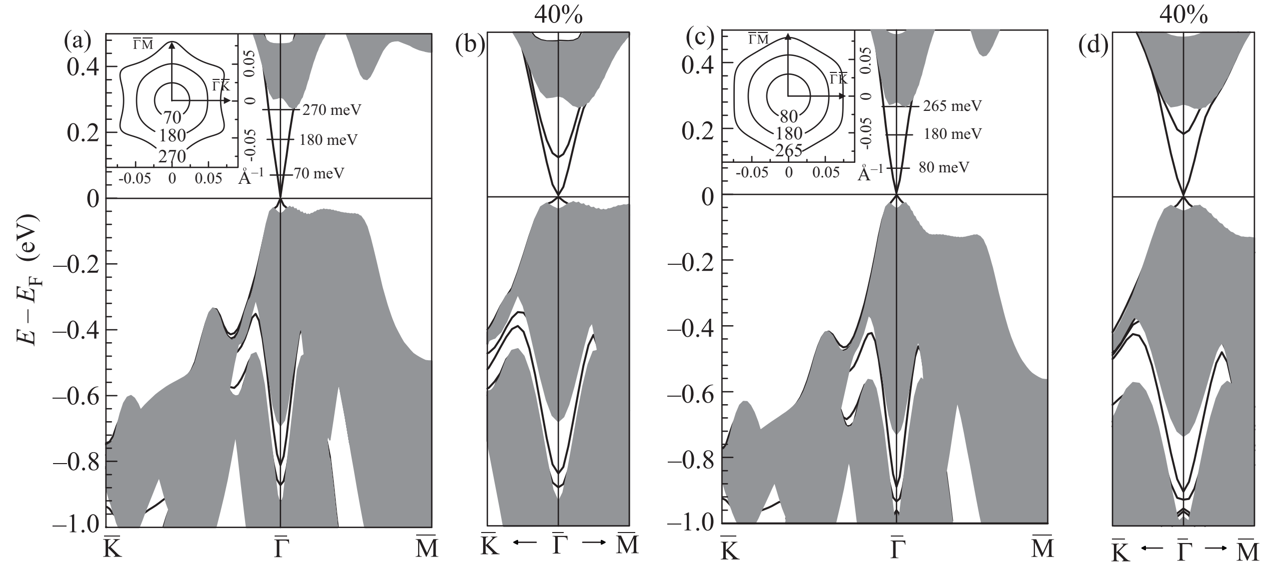

Рис. 4. Зонный спектр идеальной поверхности Sb_2SeTe_2 (0001) (a) и с уширенным на 40% подповерхностным vdW (b). (c),(d) – То же для Sb_2STe_2

Теперь рассмотрим тройные слоистые соединения. На рис. 4a приведен зонный спектр идеальной поверхности Sb_2SeTe_2. Замена центрального слоя Te на Se приводит к тому, что точка Дирака смещается в объемную щель, в отличие от Sb_2Te_3, в котором точка Дирака находилась ниже потолка валентной зоны. Локальная щель в валентной области существенно сужается по сравнению с Sb_2Te_3. При этом поверхностные p_{xy}-состояния поднимаются к верхнему краю этой щели. Подобные особенности в валентной зоне наблюдаются и у Sb_2STe_2 (рис. 4c). Точка Дирака в этом соединении также находится в объемной щели, а конус становится более совершенным по сравнению с описанными выше случаями (как видно из вставки, гексагональное искажение конуса начинает проявляться лишь вблизи дна зоны проводимости).

Для этих тройных систем зарядовая плотность дираковского состояния, как и в случае бинарных соединений, локализована в пределах внешнего пятислойного блока. Уширение vdW в этих соединениях также приводит к образованию параболической зоны (рис. 4b, d). Распределение зарядовой плотности как топологического, так и параболического состояний аналогично локализации подобных состояний в бинарных соединениях. В отличие от последних, в тройных системах не возникает M-образного состояния. Это объясняется малой величиной энергетической щели в валентной зоне, в которой поверхностные p_{xy}-состояния лежат близко к верхнему краю этой щели.

Таким образом, в данной работе мы исследовали электронную структуру бинарных соединений Sb_2Te_3, Bi_2Se_3, а также тройных соединений Sb_2STe_2, Sb_2SeTe_2. Мы показали, что тройные соединения на основе Sb_2Te_3 являются ТИ. Замена центрального слоя в Sb_2Te_3 на S и Se приводит к ряду положительных эффектов: существенному увеличению запрещенной щели, поднятию точки Дирака до уровня Ферми, а также к более совершенной форме конуса. Это делает указанные соединения (особенно Sb_2STe_2) не менее привлекательными с точки зрения практических приложений, чем широко изучаемое Bi_2Se_3. Показано, что в основе возникновения состояний параболической и M-образной формы, обнаруженных в экспериментах [1, 3, 4], лежит уширение vdW, а не химическая природа примесей. В результате такого уширения топологическое состояние смещается во второй пятислойный блок, становясь глубоколежащим. Параболическое состояние локализуется во внешнем пятислойнике, образуя хорошо локализованный двумерный электронный газ. Состояние M-образной формы локализовано в интерфейсной области между отщепленным пятислойником и объемным кристаллом. В случае же тройных систем из-за малой величины запрещенной щели в валентной зоне этого состояния не формируется.

Численные расчеты выполнены на суперкомпьютерах SKIF-Cyberia (Томский госуниверситет) и Arina (Университет Страны Басков).

1. M. Bianchi, D. Guan, S. Bao et al., Nat. Commun. 1:128 doi: 10.1038/ncomms1131 (2010).
2. K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto et al., Phys. Rev. Lett. **105**, 076802 (2010).

3. L. A. Wray, S.-Y. Xu, and Y. Xia, Nat. Phys. **7**, 32 (2011).
4. Z.-H. Pan, D.R. Gardner, and S. Chu, arXiv:1104.0966v1 5 Apr (2011).
5. S. Sh. Kakhramanov, Neorg. Mat. **44**, 17 (2008).
6. Y. S. Hor, A. J. Williams, J. G. Checkelsky, et al., Phys. Rev. Lett. **104**, 057001 (2010).
7. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
8. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
9. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
10. D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C **10**, 3107 (1977).
11. D. C. Grauer, Y. S. Hor, A. J. Williams, and R. J. Cava, Materials Research Bulletin **44**, 1926 (2009).
12. E. A. El-Sayad and G. B. Sakr, Cryst. Res. Technol. **40**, 1139 (2005).
13. R. L. Benbow, M. R. Thuler, and Z. Hurych, Phys. Rev. B **28**, 4160 (1983).
14. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010) [JETP. Lett. **91**, 387 (2010)].
15. Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев и др., Письма в ЖЭТФ **93**, 19 (2011) [JETP. Lett. **93**, 15 (2011)].