Трехмерные и двумерные топологические изоляторы в слоистых соединениях Pb₂Sb₂Te₅, Pb₂Bi₂Te₅ и Pb₂Bi₂Se₅

И. В. Силкин * , Ю. М. Коротеев $^{+*1}$, С. В. Еремеев $^{+*}$, Г. Бильмайер $^{\Box 2}$, Е. В. Чулков $^{\triangle}$

* Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

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

Institut für Festkörperforschung and Institute for Advanced Simulation, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany

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

Поступила в редакцию 20 июня 2011 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры тройных соединений Pb₂Sb₂Te₅, Pb₂Bi₂Te₅ и Pb₂Bi₂Se₅, имеющих слоистую структуру, состоящую из девятислойных атомных блоков, разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками. Показано, что все рассмотренные соединения являются трехмерными (3D) топологическими изоляторами (TИ). Обнаружена возможность существования состояния двумерного (2D) топологического изолятора в ультратонких пленках (0001) Pb₂Sb₂Te₅ и Pb₂Bi₂Te₅. В последнем соединении наблюдаются осцилляции топологического Z₂инварианта с увеличением толщины пленки.

Топологический изолятор - недавно открытое квантовое состояние твердого тела [1-6]. Оно характеризуется тем, что в электронном спектре объемного материала имеется запрещенная щель, как и у обычного зонного изолятора, а на его краю, если это 2D ТИ [7, 8], приготовленный, например, в виде ультратонкой пленки, или на его поверхности [3-6], если это объемный материал, благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию (СОВ) появляются проводящие краевые и, соответственно, поверхностные состояния с линейной дисперсией. Эти состояния образуются как крамерсовские дублеты, топологически защищенные симметрией обращения времени от обратного рассеяния на локальных искажениях и слабом беспорядке кристаллической решетки [3, 4, 6-8]. Последнее означает, что электроны в этих состояниях могут двигаться вдоль края ультратонкой пленки или поверхности объемного материала без потери энергии. Это свойство может оказаться весьма полезным для ряда приложений. Быстро растущий интерес к этим материалам обусловлен не только потенциальной возможностью использования их уникальных свойств при создании принципиально новых электронных приборов для спинтроники [9, 10] и квантовых компьютеров [11, 12], но и интересными физическими эффектами, проявляющимися на интерфейсах ТИ-сверхпроводник и ТИ-ферромагнетик [13-15], однако отсутствующими в каждом из этих материалов по отдельности.

Первоначально это квантовое состояние было предсказано теоретически [16, 1], а позже обнаружено экспериментально [2] в 2D-системе CdTe/HgTe/CdTe. Однако более активно оно изучалось в 3D-системах [3, 17, 18]. В результате к настоящему моменту обнаружено большое число 3D TU: бинарные тетрадимитоподобные соединения $A_2^V B_3^{VI}$ [5, 6, 19–21] и гомологические ряды на их основе [22, 23], сплавы Гейслера [24, 25], оксиды [26] и тройные соединения на основе таллия [27–33].

Топологические электронные свойства объемного кристалла определяются его атомным составом и кристаллической структурой и слабо зависят от типа и состава поверхности. Непосредственно это было продемонстрировано в [20, 34], где приведены результаты расчета электронной структуры различных поверхностей бинарных тетрадимитоподобных соединений $A_2^V B_3^{VI}$. В 2D-системах, к которым относятся ультратонкие пленки, появляется еще один параметр, способный влиять на их топологические электронные свойства, – толщина пленки. Действительно, наличие квантоворазмерных эффектов может приводить к осцилляции различных характеристик пленки, в том числе и топологических свойств, в зависимости от ее толщины.

В этом письме мы представляем результаты расчета электронной структуры объемных соединений Pb₂Sb₂Te₅, Pb₂Bi₂Te₅ и Pb₂Bi₂Se₅, а также их уль-

¹⁾e-mail: koroteev@ispms.tsc.ru

²⁾G. Bihlmayer.

тратонких пленок. Анализ полученных результатов показал, что все рассмотренные соединения являются 3D ТИ и на их поверхности должны присутствовать топологически защищенные поверхностные состояния, формирующие так называемый конус Дирака. Мы предсказываем, что двумерными ТИ являются лишь 18- и 36-слойные пленки Pb₂Bi₂Te₅, а также 27- и 36-слойные пленки соединения Pb₂Sb₂Te₅, на краю разреза которых должно существовать топологически защищенное электронное состояние.

Рассматриваемые соединения имеют гексагональную структуру (пространственная группа $P\bar{3}m1$), формируемую девятислойными блоками атомов X₁-Y-X₂-Pb-X₃-Pb-X₂-Y-X₁ (X – Se, Te; Y – Sb, Bi), разделенными ван-дер-ваальсовыми (vdW) промежутками (рис. 1a) [35, 36]. На рис. 1b приведе-



Рис. 1. Элементарная ячейка соединений Pb₂Sb₂Te₅, Pb₂Bi₂Te₅, Pb₂Bi₂Se₅ (a) и соответствующая ей зона Бриллюэна объемного материала, двумерная зона Бриллюэна ультратонких пленок и одномерные зоны Бриллюэна для краев типа "zigzag" и "armchair" (b)

ны соответствующая зона Бриллюэна (ЗБ) объемного материала (внизу), двумерная зона Бриллюэна ультратонких пленок и одномерные зоны Бриллюэна для краев типа "zigzag" и "armchair" (вверху).

Расчеты электронной структуры были проведены в рамках формализма теории функционала плотности полнопотенциальным методом линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW) [37], реализованным в программном коде FLEUR [38]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение (GGA) [39]. В гамильтониан были включены скалярнорелятивистские поправки. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось самосогласованным образом [40]. Радиус muffin-tin сфер для всех атомов был выбран равным 2.7 а.u., параметр обрезания плосковолнового базиса $k_{\rm max} = 3.4$ а.u.⁻¹. Поскольку в настоящее время отсутствуют надежные экспериментальные данные о межслоевых расстояниях в изучаемых соединениях, нами была проведена оптимизация этих расстояний при фиксированных экспериментальных значениях параметров гексагональной решетки *a* и *c* [35, 36], приведеных в табл.1. Для этого использовался псевдопотенциальный метод, реализованный в программном коде VASP [41, 42]. В табл.1 приведены также полученные значения межслоевых расстояний. Расчеты электронной структуры ультратонких пленок также проводились при этой геометрии кристаллической решетки.

Таблица 1

Экспериментальные значения параметров гексагональной решетки а и с, а также оптимизированные значения межслоевых расстояний для соединений Pb2Sb2Te5, Pb2Bi2Te5 и Pb2Bi2Se5 в Å

	$\mathrm{Pb}_2\mathrm{Sb}_2\mathrm{Te}_5$	$\mathrm{Pb}_{2}\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Te}_{5}$	$\mathrm{Pb}_{2}\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Se}_{5}$
a	4.398	4.462	4.220
с	17.495	17.520	16.420
vdW	2.542	2.441	2.320
$X_{1}-Y$	1.642	1.705	1.539
$Y-X_2$	1.908	2.004	1.891
X_2-Pb	1.964	1.909	1.802
Pb-X ₃	1.963	1.922	1.818

Инвариантные относительно обращения времени зонные структуры топологически классифицируются ℤ₂-инвариантами [3]. В случае, когда точечная группа симметрии кристалла содержит инверсию, эти инварианты определяются четностью занятых энергетических зон $\xi_{2m}(\Gamma_i) = \pm 1$ в специальных точках $\mathbf{k} = \Gamma_i$ зоны Бриллюэна [17], инвариантных относительно обращения времени (time-reversal invariant momenta (TRIM)), через величины $\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i),$ где N – число крамерсовских дублетов валентной зоны. Так, для двумерной системы (плоская зона Бриллюэна) имеется четыре TRIM-точки Γ_i (точки $\overline{\Gamma}$ и $\overline{\mathrm{M}}_{i=1,2,3}$ на рис. 1b вверху) и единственный \mathbb{Z}_2 -инвариант u = 0, 1, определяемый выражением $(-1)^{\nu} = \prod_{i=1}^{4} \delta_i$. В трехмерных системах имеется во-семь TRIM-точек (Г, $M_{i=1,2,3}$, А, $L_{i=1,2,3}$ на рис. 1b внизу), что приводит к четырем независимым \mathbb{Z}_2 инвариантам ($\nu_0; \nu_1 \nu_2 \nu_3$). Наиболее важный из них, ν_0 , определяемый соотношением $(-1)^{
u_0} = \prod\limits_{i=1}^8 \delta_i,$ харак-

Письма в ЖЭТФ том 94 вып. 3-4 2011

теризует сильные топологические изоляторы, если $u_0 = 1$ [17, 3]. Такой анализ позволяет эффективно выявлять топологические фазы кристаллов.

На рис. 2 показана электронная структура рассматриваемых соединений, рассчитанная как с учетом, так и без учета СОВ. Видно, что СОВ значи-



Рис. 2. Зонные спектры объемных соединений $Pb_2Sb_2Te_5$, $Pb_2Bi_2Te_5$ и $Pb_2Bi_2Se_5$. Сплошные линии – расчет с учетом СОВ; пунктирные – без учета СОВ

тельно сужает запрещенную щель, делая ее непрямой в соединениях $Pb_2Sb_2Te_5$, $Pb_2Bi_2Te_5$ и оставляя прямой в $Pb_2Bi_2Se_5$. Кроме того, СОВ приводит к инвертированию краев щели. Так, в отсутствие СОВ состояния дна зоны проводимости образованы преимущественно орбиталями Pb и (Sb/Bi), а состояния потолка валентной зоны – преимущественно состояния потолка валентной зоны – преимущественно состояниями собразуют в основном орбитали халькогена, тогда как потолок валентной зоны – орбитали Pb и (Sb/Bi). Расчет значений топологического инварианта \mathbb{Z}_2 показал, что для рассматриваемых объемных соединений $\nu_0 = 1$, т.е. все они являются 3D ТИ (табл.2). Аналогичный результат для объемных соединений $Pb_2Sb_2Te_5$ и $Pb_2Bi_2Se_5$ был получен в недавней работе [43].

На рис. 3 мы представляем дисперсионные кривые ультратонких пленок (0001) соединений $Pb_2Sb_2Te_5$, Pb₂Bi₂Te₅, Pb₂Bi₂Se₅, а в табл. 3 приводим значения ширины запрещенной щели. Как видно из рисунка и таблицы, в электронном спектре всех рассматриваемых пленок имеется запрещенная щель, быстро уменьшающаяся с ростом толщины пленки. Лишь для 9-слойной пленки эта щель является непрямой. Начиная с 18-слойной пленки, в электронном спектре под уровнем Ферми появляются состояния, локализованные вблизи vdW-промежутков, образующие потолок валентной зоны. Количество этих состояний равно числу vdW-промежутков в пленке. По мере увеличения толщины пленки из состояний, образующих потолок валентной зоны и дно зоны проводимости в окрестности точки $\overline{\Gamma}$, формируется конус Дирака. Это подтверждает результат, полученный нами из расчетов Z₂-инварианта для объемных соединений. Наиболее быстро конус Дирака формируется в соединении Pb₂Sb₂Te₅, тогда как в пленках Pb₂Bi₂Te₅ и Pb₂Bi₂Se₅ это происходит намного медленнее: даже для 36-слойной пленки в электронном спектре еще имеется заметная запрещенная щель. Наличие запрещенной щели в спектре означает, что эти ультратонкие пленки могут оказаться 2D ТИ.

Таблица 2

Значения ℤ₂-инварианта ν для ультратонких пленок и инварианта ν₀ для объемных соединений Pb₂Sb₂Te₅, Pb₂Bi₂Te₅ и Pb₂Bi₂Se₅

	9L	18L	27L	36L	bulk
$\mathrm{Pb}_2\mathrm{Sb}_2\mathrm{Te}_5$	0	0	1	1	1
${\operatorname{Pb}}_2{\operatorname{Bi}}_2{\operatorname{Te}}_5$	0	1	0	1	1
$\operatorname{Pb_2Bi_2Se_5}$	0	0	0	0	1

Таблица 3

Величина запрещенной щели (эВ) в точке Г двумерной зоны Бриллюэна для ультратонких пленок рассматриваемых соединений. В скобках дано значение непрямой запрещенной щели

		$9\mathrm{L}$	18L	27L	36L
1	$\operatorname{Pb}_2\operatorname{Sb}_2\operatorname{Te}_5$	$0.519 \ (0.462)$	0.030	0.002	0.006
]	${ m Pb_2Bi_2Te_5}$	$0.430\ (0.351)$	0.100	0.038	0.016
]	${ m Pb_2Bi_2Se_5}$	$0.591\ (0.463)$	0.125	0.060	0.033

Вопрос о переходе от 3D к 2D топологическому состоянию кристаллов не является простым. Так, например, бислой Bi(111), материала, не являющегося





Рис. 3. Электронный спектр ультратонких пленок (0001) соединений Pb2Sb2Te5, Pb2Bi2Te5 и Pb2Bi2Se5

3D ТИ [44, 45], проявляет 2D топологические свойства [46, 47], тогда как ультратонкие пленки сплава Bi-Sb, являющегося 3D ТИ, не проявляют 2D топологических свойств [48]. Насколько нам известно, переход от 3D ТИ к 2D изучался лишь в [49, 50].

1.0

В табл. 2 приведены вычисленные значения топологического Z₂-инварианта *v* для ультратонких пленок рассматриваемых соединений. Как видно из таблицы, несмотря на то что все три соединения являются 3D ТИ, их ультратонкие пленки демонстрируют различное поведение Z₂-инварианта с ростом толщины. Ни одна из рассмотренных пленок соединения Pb₂Bi₂Se₅ не обладает отличным от нуля топологическим инвариантом Z₂. Все они являются тривиальными изоляторами. Напротив, 27- и 36слойные пленки Pb₂Sb₂Te₅ имеют отличный от нуля Z₂-инвариант и являются 2D ТИ. Однако запрещенные щели в этих пленках крайне малы. Поэтому экспериментальное наблюдение топологических краевых состояний в этом соединении будет весьма затруднительным. Интересная ситуация наблюдается в ультратонких пленках Pb₂Bi₂Te₅ (0001), где значение \mathbb{Z}_2 -инварианта ν осциллирует. Так, пленки, образованные одним и тремя девятислойными блоками (9- и 27-слойные пленки), не являются 2D ТИ, а пленки, состоящие из двух и четырех девятислойных блоков (18- и 36-слойные пленки), являются таковыми. Подобные осцилляции недавно были получены для тонких пленок Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃ [49].

На рис. 4 приведены проекции двумерной зонной структуры, рассчитанной для 18-слойной пленки $Pb_2Bi_2Te_5(0001)$, на одномерные ЗБ, представляющие ее края типа "zigzag" и "armchair". К сожалению, в настоящее время полнопотенциальный первопринципный расчет электронной структуры края даже ультратонкой пленки является процессом, весьма трудоемким, требующим больших компьютерных ресурсов (памяти и времени счета). Поэтому мы не проводили таких расчетов, а ограничились лишь схематическим представлением ожидаемого положения топологических краевых состояний на рис. 4.

Итак, установлено, что объемные соединения $Pb_2Sb_2Te_5$, $Pb_2Bi_2Te_5$, $Pb_2Bi_2Se_5$ являются 3D топологическими изоляторами. Ни одна из рассмотренных ультратонких пленок $Pb_2Bi_2Se_5(0001)$ не является 2D топологическим изолятором. 2D топологический изолятор может быть реализован на краях пленок $Pb_2Sb_2Te_5$ и $Pb_2Bi_2Te_5$. В последнем случае



Рис. 4. Проекции двумерной зонной структуры 18слойной пленки Pb₂Bi₂Te₅(0001) на одномерные ЗБ краев zigzag и armchair. Пунктиром схематически показаны краевые состояния

наблюдаются осцилляции \mathbb{Z}_2 -инварианта: пленки, образованные нечетным числом девятислойных блоков (одним и тремя), не являются 2D топологическими изоляторами, а образованные четным числом (двумя и четырьмя), являются. Наиболее перспективной для экспериментального наблюдения топологических краевых электронных состояний является 18-слойная пленка $Pb_2Bi_2Te_5(0001)$, так как она обладает наиболее широкой запрещенной щелью.

- B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, Science 314, 1757 (2006).
- M. König, S. Wiedmann, C. Brune et al., Science 318, 766 (2007).
- L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 98, 106803 (2007).
- P. Roushan, J. Seo, C. V. Parker, et al., Nature (London) 460, 1106 (2009).

- Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al., Nature Phys. 5, 398 (2009).
- H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., Nature Phys. 5, 438 (2009).
- C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 146802 (2005).
- C. L. Kane and E. J. Mele, Phys. Rev. Lett. 95, 226801 (2005).
- T. Yokoyama, Y. Tanaka, N. Nagaosa et al., Phys. Rev. Lett. 102, 166801 (2009).
- I. Garate and M. Franz, Phys. Rev. Lett. 104, 146802 (2010).
- L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. Lett. 100, 096407 (2008).
- C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern et al., Rev. Mod. Phys. 80, 1083 (2008).
- M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045 (2010).
- 14. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, Phys. Today 63(1), 33 (2010).
- 15. J.E. Moore, Nature (London) 464, 194 (2010).
- Б. А. Волков, О. А. Панкратов, Письма в ЖЭТФ 42, 145 (1985).
- 17. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B 76, 045302 (2007).
- K. Kuroda, M. Arita, K. Miyamoto et al., Phys. Rev. Lett. 105, 076802 (2010).
- Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., Science 325, 178 (2009).
- С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ 91, 419 (2010) [JETP. Lett. 91, 387 (2010)].
- O. V. Yazyev, J. E. Moore, and S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. 105, 266806 (2010).
- 22. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ 92, 183 (2010) [JETP. Lett. 92, 160 (2010)].
- Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев и др., Письма в ЖЭТФ 93, 18 (2011) [JETP. Lett. 93, 15 (2011)].
- S. Chadov, X. Qi, J. Kuebler et al., Nature Mater. 9, 541 (2010).
- H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia et al., Nature Mater. 9, 546 (2010).
- A. Shitade, H. Katsura, J. Kunes et al., Phys. Rev. Lett. 102, 256403 (2009).
- 27. B. Yan, C.-X. Liu, H.-J. Zhang et al., Europhys. Lett. 90, 37002 (2010).
- С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ 91, 664 (2010) [JETP. Lett. 91, 594 (2010)].
- H. Lin, R. S. Markiewicz, L. A. Wray et al., Phys. Rev. Lett. 105, 036404 (2010).
- S. V. Eremeev, G. Bihlmayer, M. Vergniory et al., Phys. Rev. B 83, 205129 (2011).
- K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura et al., Phys. Rev. Lett. 105, 146801 (2010).
- T. Sato, K. Segawa, H. Guo et al., Phys. Rev. Lett. 105, 136802 (2010).

- Y. L. Chen, Z. K. Liu, J. G. Analytis et al., Phys. Rev. Lett. 105, 266401 (2010).
- 34. C.-Y. Moon, J. Han, H. Lee, and H.J. Choi, arXiv:1101.0210v3 (2011).
- К. А. Агаев, А. Г. Талыбов, С. А. Семилетов, Кристаллография 11, 5, 736 (1966) [Sov. Phys. Crystallogr. 11 630 (1966)].
- 36. I. I. Petrov and R. M. Imamov, Кристаллография 14 669 (1969) [Sov. Phys. Crystallogr. 14 593 (1970)].
- E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- 38. URL: http://www.flapw.de
- J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- C. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen, and C. L. Fu, Phys. Rev. B 42, 5433 (1990).

- 41. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. 6, 15 (1996).
- 42. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B 59, 1758 (1998).
- H. Jin, J.-H. Song, A. J. Freeman et al., Phys. Rev. B 83, 041202(R) (2011).
- 44. Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 046403 (2004).
- 45. Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, E. V. Chulkov et al., Phys. Rev. B 77, 045428 (2008).
- 46. S. Murakami, Phys. Rev. Lett. 97, 236805 (2006).
- M. Wada, S. Murakami, F. Freimuth, and G. Bihlmayer, Phys. Rev. B 83, 121310(R) (2011).
- 48. G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, E. V. Chulkov, and S. Blügel, New J. Phys. **12**, 065006 (2010).
- 49. C.-X. Liu, H.-J. Zhang, B. Yan et al., Phys. Rev. B 81, 041307(R) (2010).
- 50. T. T. Heikkilä, G. E. Volovik, JETP. Lett. 93, 63 (2011).