Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 7, с. 452 – 458 © 2013 г. 10 октября

Влияние многочастичных эффектов на ширину энергетической щели в топологических изоляторах Bi_2Te_2X ($X =$ Te, Se, S)

И. П. Русинов[+1)], *И. А. Нечаев*[+*], *Е. В. Чулков*[+*×,○]

[+] *Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

[*] *Donostia International Physics Center, 20018 San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain*

[×] *Departamento de Física de Materiales UPV/EHU, Facultad de Ciencias Químicas UPV/EHU, 20080 San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain*

[○] *Centro de Física de Materiales CFM–MPC, Centro Mixto CSIC–UPV/EHU, 20080 San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain*

Поступила в редакцию 20 августа 2013 г.

В работе представлены результаты теоретического исследования спектра квазичастиц объемных топологических изоляторов Bi_2Te_2X ($X =$ Te, Se, S). Исследование проводилось в рамках GW-приближения с учетом спин-орбитального взаимодействия при построении функции Грина и собственно-энергетической части. Показано, что в Bi_2Te_2X учет многочастичных поправок к состояниям Кона–Шема приводит к увеличению фундаментальной энергетической щели подобно обычным полупроводникам. Однако при этом энергетическая щель в точке Г уменьшается. Полученные в согласии с экспериментальными данными величины щели квазичастичного спектра соответствуют разнице между минимумом зоны проводимости, расположенным на Г–Z-линии, и максимумом валентной зоны, лежащим вне симметричных направлений в плоскости отражения.

DOI: 10.7868/S0370274X13190090

В последнее время наряду с широкомасштабным поиском новых трехмерных топологических изоляторов (ТИ) и детальными исследованиями уже обнаруженных ТИ не ослабевает интерес к бинарному халькогениду Bi_2Te_3 – прототипу широкого класса таких материалов. История как экспериментальных, так и теоретических исследований Bi_2Te_3 насчитывает уже несколько десятилетий. Сначала это соединение вызывало интерес как перспективный термоэлектрический материал, и лишь последние несколько лет – как яркий представитель ТИ (см. работы [1–7]). Теллурид висмута важен и как некоторого рода референтная система, и как основа для более сложных по составу и структуре ТИ, которые по своим поверхностным свойствам более предпочтительны для практического использования, нежели сам Bi_2Te_3.

Одним из способов изменения поверхностных свойств ТИ является изменение химического состава халькогенида. Так, в рамках поиска новых ТИ среди тройных соединений на основе бинарных халькогенидов со слоистой тетрадемитоподобной структурой (см. рис. 1) было предсказано теоретически и подтверждено экспериментально [8–13], что соединение Bi_2Te_2Se является ТИ. Было показано, что Bi_2Te_2Se,

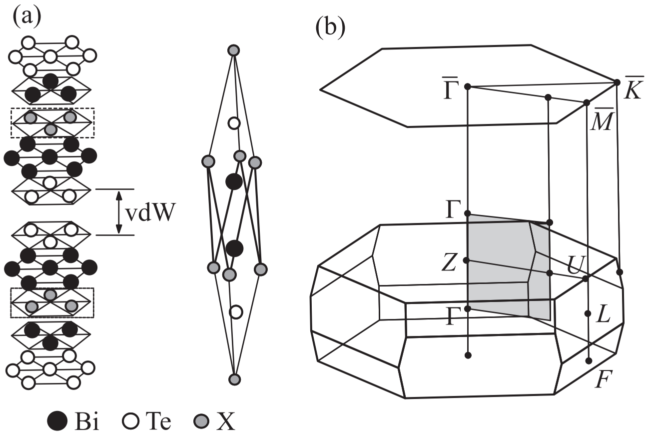

Рис. 1. (a) – Слева: два пятислойных блока, разделенных промежутком, где преобладает взаимодействие Ван-дер-Ваальса. Прямоугольниками выделены центральные слои. Справа: атомная структура Bi_2Te_2X ($X =$ Te, Se, S) в ромбоэдрическом базисе. (b) – Соответствующая ромбоэдрической элементарной ячейке объемная (снизу) и двумерная зона Бриллюэна. Затемненным прямоугольником представлена исследуемая часть плоскости отражения объемной зоны Бриллюэна

получаемое заменой центрального теллурового слоя пятислойника на слой атомов селена в структуре теллурида висмута (см. рис. 1a), выгодным образом

[1)] e-mail: rusinovip@gmail.com

отличается от Bi_2Te_3 значительно большей объемной энергетической щелью, в которой расположен практически идеальный конус Дирака, а также существенно меньшим вкладом объемных электронов в зарядовый транспорт на поверхности ТИ.

Следующим в семействе тройных соединений на основе Bi_2Te_3, полученным заменой центрального атома Te на более легкий халькоген, является Bi_2Te_2S – теоретически предсказанный ТИ, который, однако, практически не исследован экспериментально [13–15]. В этом соединении, структура которого показана на рис. 1a, как и в Bi_2Te_2Se, ожидается высокое объемное удельное сопротивление по сравнению с бинарным халькогенидом. Это также указывает на перспективность данного материала в контексте его использования в различных устройствах спинтроники, функционирующих на основе уникальных свойств поверхностного транспорта в ТИ.

Теоретические исследования ТИ, как правило, проводятся в рамках теории функционала электронной плотности (ТФЭП) с учетом спин-орбитального взаимодействия (СОВ) – явления, приводящего к инвертированию зон в ТИ в области центра зоны Бриллюэна (ЗБ). Получаемые результаты чувствительны к значениям параметров решетки и атомным позициям, а также к выбираемому приближению для обменно-корреляционного функционала ТФЭП (см., например, работу [16]). Кроме того, как и в случае обычных полупроводников, здесь возникает известная проблема описания энергетической щели в ТФЭП, которая выражается в недооценке ее ширины. Это, в свою очередь, снижает предсказательную силу ТФЭП относительно характеристик конуса Дирака. В случае обычных полупроводников учет многочастичных поправок к состояниям Кона–Шема уже на уровне GW-приближения позволяет получить хорошее согласие с экспериментом, существенно увеличивая расчетную ширину щели (см., например, работу [17]). Однако первые единичные работы [18–21], в которых исследуется квазичастичный спектр трехмерных топологических изоляторов в рамках GW-приближения, показали, что из-за наличия инверсии зон многочастичные поправки могут слабо повлиять на ширину фундаментальной энергетической щели, или даже уменьшить ее, но при этом существенно изменить расположение в **k**-пространстве экстремумов зоны проводимости и валентной зоны. Общим для ТИ на данный момент считается *уменьшение* энергетической щели в точке Γ, вызванное учетом многочастичных поправок.

В этом письме мы представляем теоретическое исследование квазичастичного спектра интенсивно изучаемых сегодня соединений на основе бинарного халькогенида Bi_2Te_3 в рамках так называемого one-shot GW-приближения, проведенное с учетом СОВ и без использования как упрощающих приближений для энергетической зависимости экранированного кулоновского взаимодействия, так и интерполяции Ванье при получении спектра квазичастиц. Мы показываем, что для соединений Bi_2Te_2X учет многочастичных поправок приводит к увеличению фундаментальной энергетической щели, как и в случае обычных полупроводников. Получаемые в конечном итоге ширины щели находятся в хорошем согласии с доступными экспериментальными данными. При этом расположения найденных экстремумов интересующих нас зон квазичастичного спектра заметно отличаются от полученных в рамках ТФЭП, что должно сказаться на характеристиках поверхностных состояний.

Первопринципные расчеты исходной для GW-поправок одноэлектронной зонной структуры топологических изоляторов проводились в рамках ТФЭП с помощью полнопотенциального метода линеаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW), реализованного в программном коде FLEUR (http://www.flapw.de). При самосогласованном нахождении электронной плотности использовались обменно-корреляционный функционал обобщенного градиентного приближения (GGA) [22] и сетка **k**-точек ЗБ размерностью $7 \times 7 \times 7$. Разложение волновой функции в muffin-tin (MT) сфере ограничивалось максимальным орбитальным моментом $l_{\max} = 10$. В межсферной области размер базиса плосковолнового разложения ограничивался значением $k_{\max} = 4.0\,\mathrm{bohr}^{-1}$. Для параметров кристаллической структуры рассматриваемых соединений использовались экспериментальные значения из работ [23] (Bi_2Te_3) и [24] (Bi_2Te_2Se и Bi_2Te_2S). Во всех расчетах полуостовные d-состояния висмута, теллура и селена рассматривались как валентные с помощью локальных орбиталей [25, 26]. Для более точного описания высоколежащих незанятых состояний и уменьшения ошибки линеаризации [27, 28] для каждого атома использовалось по одной локальной орбитали на орбитальный момент вплоть до $l = 3$. Значения энергий для таких локальных орбиталей выбирались равными "центрам масс" соответствующих парциальных плотностей незанятых состояний в энергетическом интервале ~ 100 эВ над уровнем Ферми.

Многочастичные поправки к GGA-состояниям вычислялись с учетом СОВ в рамках так называемого one-shot GW-приближения, реализованного в программном коде SPEX [29, 30]. При вычислении экранированного взаимодействия в рамках приближения хаотических фаз и функции Грина использовался набор из 450 GGA-состояний для каждой **k**-точки сетки размерности $5 \times 5 \times 5$. Размер так называемого смешанного product-базиса [28, 29, 31], позволяющего оптимизировать расчет экранированного взаимодействия, ограничивался орбитальным моментом $l = 4$ для волновых функций МТ-сфер и $k = 3.5\,\text{а.е.}^{-1}$ для плоских волн межсферной области. В силу учета спин-орбитального взаимодействия уже на уровне ТФЭП зонной структуры не только функция Грина, но и сама собственно-энергетическая часть имели ненулевые недиагональные по спину матричные элементы, что в конечном итоге привело к многочастичной ренормализации СОВ. Для выявления характера экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, а также типа запрещенной щели исследовалось поведение указанных зон в плоскости отражения ЗБ (точнее, в той ее части, которая показана на рис. 1b затемненным прямоугольником), покрытой плотной сеткой из 225 **k**-точек (900 в случае ТФЭП-расчетов). Для каждой точки проводился отдельный GW-расчет вместо использования ванье-интерполяции.

На рис. 2 представлены результаты расчетов, проведенных как в рамках ТФЭП, так и в GW-приближении для Bi_2Te_3. Видно, что в GGA-расчете в согласии с ТФЭП-расчетами, представленными, например, в работах [5, 7], зона проводимости характеризуется минимумом (CBM), расположенным довольно близко к точке Z в плоскости отражения и вне симметричных линий ЗБ (см. таблицу). Этот минимум достаточно ярко выражен. Он находится практически над максимумом валентной зоны (VBM). Последний лежит лишь на 24 мэВ выше расположенного рядом протяженного по **k** локального максимума. Энергетическая щель, образуемая CBM и VBM в GGA-расчете, составляет $E_g = 0.11$ эВ (см. таблицу), что заметно меньше ее экспериментальных значений (0.15–0.22 эВ) [1–3].

В сравнении с ТФЭП результат расчета квазичастичного спектра, представленный на рис. 2 как GGA+GW, проявляется в смещении CBM из плоскости отражения на $\Gamma-$Z-линию. При этом, как хорошо видно из контурных графиков, дисперсия зоны проводимости в целом изменяется слабо, за исключением небольшой окрестности указанной линии (ближе к точке Γ) и той области, где ранее (в GGA-расчете) находился CBM. В случае валентной зоны наблюдается лишь незначительное смещение VBM (см. таблицу), но он становится более "выпуклым"

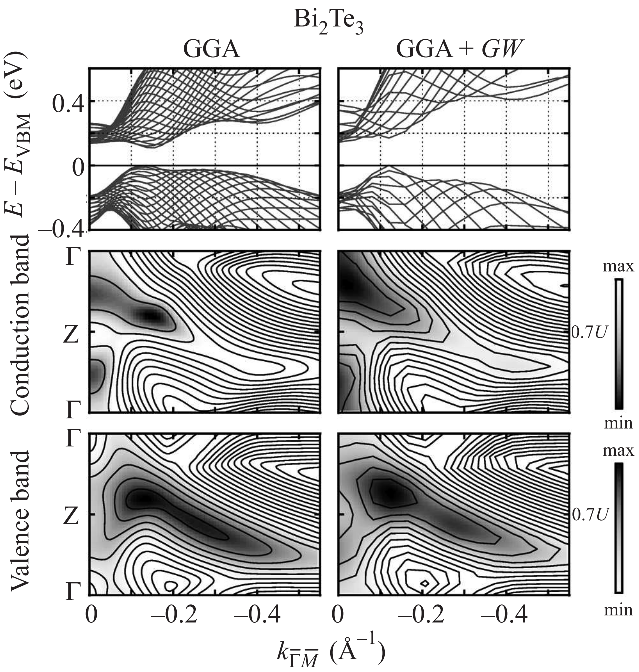

Рис. 2. Проекции наинизшей зоны проводимости и наивысшей валентной зоны объемного Bi_2Te_3 в плоскости отражения на $\overline{\Gamma}$-$\overline{\mathrm{M}}$-направление двумерной ЗБ (верхний ряд), а также соответствующие контурные графики указанных зон (зона проводимости – средний ряд, валентная зона – нижний ряд) в случае GGA (левый столбец) и GGA+GW (правый столбец) расчетов. Энергетический интервал между контурными линиями составляет 60 мэВ

Положения минимума зоны проводимости (CBM) и максимума валентной зоны (VBM) в k-пространстве (представлено в векторах обратной решетки), а также ширина энергетической щели, полученные в рамках GGA- и GGA+GW-расчетов для рассматриваемых соединений

	CBM	VBM	E_g, эВ
Bi_2Te_3			
GGA	(0.67,0.58,0.58)	(0.66,0.59,0.59)	0.11
GGA+GW	(0.18,0.18,0.18)	(0.67,0.60,0.60)	0.15
Bi_2Te_2Se			
GGA	(0.70,0.61,0.61)	(0.68,0.58,0.58)	0.26
GGA+GW	(0.14,0.14,0.14)	(0.71,0.62,0.62)	0.34
Bi_2Te_2S			
GGA	(0.16,0.16,0.16)	(0.79,0.72,0.72)	0.27
GGA+GW	(0.00,0.00,0.00)	(0.90,0.86,0.86)	0.33

по сравнению с GGA-расчетом. На удалении от $\Gamma-$Z-линии и за пределами окрестности VBM, так же как и зона проводимости, валентная зона не претерпевает значимых изменений. Энергетическая щель, получаемая в GW-расчете, составляет 0.15 эВ, что приближает теоретический результат к экспериментально наблюдаемым значениям. При этом профили проекций валентной зоны и зоны проводимости хорошо воспроизводят экспериментальные профили, полученные в работе [6] с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением.

Представленная ситуация указывает на то, что, как и в случае обычных полупроводников, многочастичные поправки к состояниям Кона–Шема приводят к увеличению значения E_g, улучшая согласие теории и эксперимента. Однако в силу наличия инверсии зон в окрестности точки Γ такой исход применения GW-приближения неочевиден. Действительно (см., например, работы [19–21]), "удаление" друг от друга по энергии зоны проводимости и валентной зоны приводит к уменьшению их "проникновения" друг в друга в окрестности центра ЗБ и, следовательно, к сужению области инверсии в **k**-пространстве. Это может никак не отразиться на значении E_g или (как, например, в селениде висмута) привести даже к его заметному уменьшению. Согласно данным, представленным на рис. 3, в Bi_2Te_3 рассматриваемые зоны удаляются друг от друга. За счет инверсии энергетическая щель в окрестности Γ-точки уменьшается, но при этом щель вдоль Γ–Z–F-линии, как и "фундаментальная" щель, увеличивается с 186 до 230 мэВ. Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что *a priori* нельзя с уверенностью сказать, к какому результату по ширине энергетической щели приведет учет многочастичных поправок для конкретного топологического изолятора. Индивидуальность проявляется на уровне поведения матричных элементов СОВ, что определяет также и положение экстремумов рассматриваемых зон в **k**-пространстве.

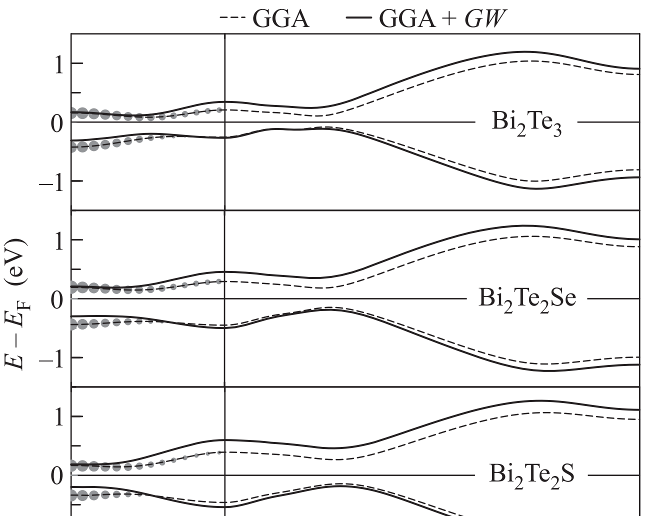

Рис. 3. Дисперсия наивысшей валентной зоны и наинизшей зоны проводимости в случае GGA (штриховая линия) и GGA+GW (сплошная линия) расчетов для соединений Bi_2Te_2X ($X =$ Te, Se, S). Для оценки области инверсии в Γ–Z **k**-интервале для валентной зоны (зоны проводимости) сплошными кружками представлена разность p-вкладов висмута (теллура), полученных в GGA-расчетах с учетом и без учета СОВ. Радиус кружков пропорционален величине указанной разницы

Результаты GGA-расчетов, полученные для Bi_2Te_2Se, представлены на рис. 4. Положения CBM и VBM в этом соединении близки к их положениям в бинарном халькогениде (см. таблицу). Однако по сравнению с последним зона проводимости модифицировалась таким образом, что ее минимум стал менее выпуклым. Валентная зона тоже претерпела изменения и уже представлена одним протяженным максимумом. Образуемая этими экстремумами энергетическая щель составляет $E_g = 0.26$ эВ. Это почти в два с половиной раза больше, чем в Bi_2Te_3, но заметно меньше экспериментального значения (см., например, работы [9–12], где нижней оценкой ширины щели является $E_g \approx 0.3$ эВ). В целом зонная структура Bi_2Te_2Se характеризуется бóльшим энергетическим расстоянием между зоной проводимости и валентной зоной, причем включая окрестность точки Γ (см. также рис. 3, где представлена дисперсия обсуждаемых зон в направлении Γ–Z–F,

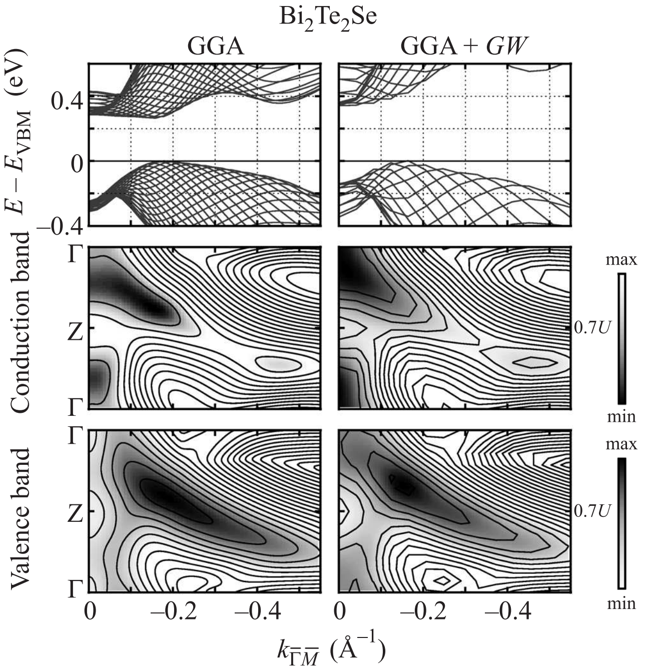

Рис. 4. То же, что и на рис. 2, но для Bi_2Te_2Se

согласующаяся с результатами работы [8]). Таким образом, приведшая к уменьшению равновесного объема элементарной ячейки соединения [24] замена центрального атома, не участвующего в формировании инвертированных зон (см., например, работы [32, 33]), косвенно повлияла и на поведение зон в области инверсии.

Расчет в рамках GW-приближения показал (см. рис. 4), что в рассматриваемом тройном соединении результирующий квазичастичный спектр демонстрирует такие же отличия от GGA зонной структуры, как и в случае с Bi_2Te_3. Действительно, CBM также смещается из плоскости отражения на Γ–Z-линию (правда, как хорошо видно из рис. 3, на этой линии минимум находится ближе к Γ, чем в бинарном халькогениде), а VBM тоже становится более "выпуклым" (однако в случае тройного соединения изменение положения максимума уже существенное). Анализ спектра, представленного на рис. 3, также указывает на общую тенденцию, выраженную в том, что зона проводимости удаляется по энергетической шкале от валентной зоны, исключая область инверсии в окрестности точки Γ. Хорошо видно, что щель в этой точке меньше в квазичастичном спектре, нежели в ТФЭП зонной структуре. Тем не менее в направлении Γ–Z–F энергетическая щель увеличилась с 294 до 375 мэВ. Наконец, фундаментальная щель, образуемая CBM и VBM квазичастичного спектра, составляет уже 0.34 эВ (см. таблицу). Последнее находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, упомянутыми выше. Следует отметить, что по сравнению с бинарным халькогенидом в процентном отношении учет многочастичных поправок в Bi_2Te_2Se привел к чуть меньшему увеличению энергетической щели (36% в теллуриде висмута против 31% в тройном соединении), полученной в рамках ТФЭП.

Перейдем к рассмотрению Bi_2Te_2S. Из GGA-результатов, представленных на рис. 5, следует, что сера, заменив селен в центральном слое пятислойника, обеспечила дальнейшую модификацию зоны проводимости, приведшую в конечном итоге к расположению CBM на линии Γ–Z (причем достаточно близко к центру ЗБ) уже на уровне ТФЭП. Максимум валентной зоны стал более плоским и также сдвинулся по направлению к точке Γ (см. таблицу). Указанные изменения обусловлены как сменой центрального атома (переходом к более легкому элементу в рамках группы халькогенов), так и некоторым сопутствующим увеличением равновесного объема элементарной ячейки [24], несмотря на то что у серы атомный радиус меньше, чем у селена. При этом результирующая фундаментальная энергетическая щель,

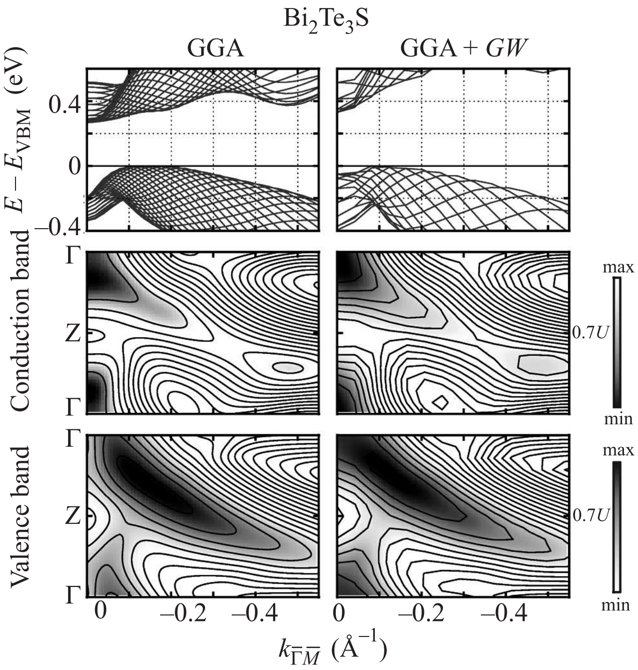

Рис. 5. То же, что и на рис. 2, но для Bi_2Te_2S

формируемая указанными CBM и VBM, составляет $E_g = 0.27$ эВ, что практически не отличается от соответствующей щели в Bi_2Te_2Se, полученной в рамках GGA-расчетов (см. также работы [14, 15]). Отметим, что в Bi_2Te_2S на энергетической шкале зона проводимости и валентная зона в целом разнесены еще больше, чем в Bi_2Te_2Se, за исключением окрестности точки Γ (см. рис. 3). В этой окрестности GGA-щель меньше, чем в рассмотренных выше соединениях. Последнее является следствием уменьшения "проникновения" зон друг в друга и сужения области инверсии в данном тройном соединении. Таким образом, снова наблюдается косвенное влияние атомных характеристик центрального слоя пятислойника на инвертирование зон.

Согласно рис. 3 многочастичные поправки приводят к еще большему увеличению расстояния на энергетической шкале между двумя рассматриваемыми зонами, кроме той **k**-области, где сохраняется инверсия зон. Квазичастичный спектр Bi_2Te_2S, представленный на рис. 5, демонстрирует наличие достаточно плоского CBM в точке Γ. Что касается VBM, то в рамках GW-приближения он еще больше сместился к точке Γ по сравнению с ТФЭП, приняв более острые очертания. Окончательно для фундаментальной щели GGA+GW-расчет дает $E_g = 0.33$. Это на $\sim 22\%$ больше, чем в GGA-расчете, и лишь на 0.01 эВ меньше, чем GGA+GW-щель в Bi_2Te_2Se. Величина энергетической щели в направлении Γ–Z–F как в

ТФЭП-расчете, так и в квазичастичном спектре также близка к таковой в случае Bi_2Te_2Se (GGA-расчет дает 286 мэВ, а GGA+GW-расчет характеризуется шириной в 382 мэВ). Вместе с тем следует отметить поведение рассматриваемых зон в окрестности точки Г в GGA+GW-расчете (см. рис. 3). В этой окрестности обе зоны имеют достаточно протяженные плоские (бездисперсные) участки, идущие параллельно друг другу. Это является отражением сохраненной, хотя и заметно уменьшенной области инверсии зон (меньшей, чем в Bi_2Te_2Se) в центре ЗБ.

В заключение отметим, что квазичастичный спектр рассмотренных в работе ТИ (Bi_2Te_3, Bi_2Te_2Se и Bi_2Te_2S) характеризуется минимумом зоны проводимости, лежащим на Г–Z-линии ЗБ. При этом чем легче элемент, атомы которого расположены в центральном слое пятислойника, тем ближе указанный минимум к точке Г. Более того, в Bi_2Te_2S минимум расположен уже непосредственно в центре ЗБ. Что касается максимума валентной зоны, то при последовательном переходе от более тяжелого к более легкому элементу в группе халькогенов этот максимум, будучи расположенным во всех соединениях в плоскости отражения ЗБ, удаляется от Z–U-линии, смещаясь также в направлении центра ЗБ.

Наравне с ожидаемым на уровне ТФЭП увеличением расстояния по энергетической шкале между валентной зоной и зоной проводимости при уменьшении номера периода таблицы Менделеева, в котором расположен атом центрального слоя в пределах группы халькогенов, нарастает и многочастичная поправка. Последняя еще больше раздвигает по энергии указанные зоны. Однако из-за наличия инвертированных зон в окрестности центра ЗБ это не приводит к пропорциональному увеличению энергетической щели в точке Г. Действительно, при переходе от Bi_2Te_3 к Bi_2Te_2Se щель в этой точке немного увеличивается, тогда как в Bi_2Te_2S она заметно меньше, чем в теллуриде висмута. Важно, что в отличие от обычных полупроводников в рассмотренных ТИ GW-расчет всегда приводит к уменьшению щели в Г по сравнению с ТФЭП-расчетами. Фундаментальная щель квазичастичного спектра, образованная экстремумами зоны проводимости и валентной зоны, минимальна в бинарном халькогениде ($E_g = 0.15$ эВ), тогда как в тройных соединениях она практически одинакова (0.34 эВ в Bi_2Te_2Se и 0.33 эВ в Bi_2Te_2S) и в ~ 2.2 раза больше, чем в Bi_2Te_3. Для соединений Bi_2Te_3 и Bi_2Te_2Se GW-приближение дает непрямую энергетическую щель в спектре квазичастиц, расчетная величина которой находится в очень хорошем согласии с доступными экспериментальными данными. Что касается Bi_2Te_2S, то полученное значение для E_g является прогнозом по ширине энергетической щели в этом тройном соединении.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (грант # 2.8575.2013).

1. I. G. Austin, Proc. Phys. Soc. London **72**, 545 (1958).
2. C.-Y. Li, A. L. Ruoff, and C. W. Spencer, J. Appl. Phys. **32**, 1733 (1961).
3. G. A. Thomas, D. H. Rapkine, R. B. Van Dover et al., Phys. Rev. B **46**, 1553 (1992).
4. S. J. Youn and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **63**, 085112 (2001).
5. G. Wang and T. Cagin, Phys. Rev. B **76**, 075201 (2007).
6. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., Science **325**, 178 (2009).
7. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010).
8. J. Chang, L. F. Register, S. K. Banerjee, and B. Sahu, Phys. Rev. B **83**, 235108 (2011).
9. M. Neupane, S.-Y. Xu, L. A. Wray et al., Phys. Rev. B **85**, 235406 (2012).
10. K. Miyamoto, A. Kimura, T. Okuda et al., Phys. Rev. Lett **109**, 166802 (2012).
11. T. Arakane, T. Sato, S. Souma et al., Nature Communications **3**, 636 (2012).
12. J.-L. Mi, M. Bremholm, M. Bianchi et al., Adv. Mater. **25**, 889 (2013).
13. K. Yang, W. Setyawan, S. Wang et al., Nature Materials **11**, 614 (2012).
14. L.-L. Wang and D. D. Johnson, Phys. Rev. B **83**, 241309(R) (2011).
15. L.-L. Wang, M. Huang, S. Thimmaiah et al., Phys. Rev. B **87**, 125303 (2013).
16. И. П. Русинов, И. А. Нечаев, Е. В. Чулков, ЖЭТФ **143**, 1166 (2013).
17. M. Shishkin and G. Kresse, Phys. Rev. B **75**, 235102 (2007).
18. E. Kioupakis, M. L. Tiago, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **82**, 245203 (2010).
19. O. V. Yazyev, E. Kioupakis, J. E. Moore, and S. G. Louie, Phys. Rev. B **85**, 161101(R) (2012).
20. I. A. Nechaev, R. C. Hatch, M. Bianchi et al., Phys. Rev. B **87**, 121111(R) (2013).
21. I. Aguilera, C. Friedrich, G. Bihlmayer, and S. Blügel, Phys. Rev. B **88**, 045206 (2013).
22. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996); J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396(E) (1997).
23. S. Nakajima, J. Phys. Chem. Solids **24**, 479 (1963).

24. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, J. Wiley and Sons, N.Y., 1964, v. 2.
25. D. Singh, Phys. Rev. B **43**, 6388 (1991).
26. E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, Solid State Commun. **114**, 15 (2000).
27. E. E. Krasovskii, Phys. Rev. B **56**, 12866 (1997).
28. C. Friedrich, M. C. Müller, and S. Blügel, Phys. Rev. B **83**, 081101(R) (2011).
29. C. Friedrich, S. Blügel, and A. Schindlmayr, Phys. Rev. B **81**, 125102 (2010).
30. R. Sakuma, C. Friedrich, T. Miyake et al., Phys. Rev. B **84**, 085144 (2011).
31. T. Kotani and M. van Schilfgaarde, Solid State Commun. **121**, 461 (2002).
32. S. V. Eremeev, G. Landolt, T. V. Menshchikova et al., Nature Commun. **3**, 635 (2012).
33. D. Niesner, Th. Fauster, S. V. Eremeev et al., Phys. Rev. B **86**, 205403 (2012).