

## Влияние атомного состава поверхности на электронные поверхностные состояния в топологических изоляторах $A_2^V B_3^{VI}$

С. В. Еремеев<sup>+\*1)</sup>, Ю. М. Коротеев<sup>+</sup>, Е. В. Чулков<sup>△</sup>

<sup>+</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отд. РАН, 634021 Томск, Россия

<sup>\*</sup> Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия

<sup>△</sup> 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 24 февраля 2010 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры поверхности соединений  $A_2^V B_3^{VI}$ , содержащих поверхностные топологически защищенные состояния. Рассмотрены идеальные поверхности  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Sb_2Te_3$  и поверхности с отсутствующим внешним слоем атомов халькогена, наблюдающиеся экспериментально в виде монослойных террас. Показано, что имеющееся расхождение между теоретическим положением уровня Ферми и наблюдаемым в фотоэмиссионных экспериментах может быть объяснено наличием состояний типа “оборванной связи” на поверхности террас, образованных атомами подметалла. Оценена доля таких террас на поверхности.

В последнее время наблюдается нарастающий интерес к недавно открытому классу материалов: трехмерным топологическим изоляторам (ТИ) [1–5], предсказанным еще в середине 80-х годов [6]. Наличие сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ) модифицирует запрещенную щель в объеме этих квантовых материалов, а на поверхности порождает особые спин-расщепленные поверхностные состояния, топологически защищенные симметрией в отношении обращения времени от рассеяния на дефектах. Это обуславливает возможность беспрепятственного перемещения электронов в поверхностных слоях ТИ, связанную с реализацией квантового спинового эффекта Холла, выражающегося в дискретности проводимости и в появлении на поверхности материалов спин-поляризованных электронов в отсутствие магнитного поля. Эти свойства ТИ могут найти применение в квантовых компьютерах и спинтронике [7, 8]. В настоящее время установлено, что трехмерным ТИ является твердый раствор  $Bi_{1-x}Sb_x$  [9], а также стехиометрические соединения  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Sb_2Te_3$  [10]. Единственное поверхностное состояние этих материалов образует дираковский конус вокруг точки  $\bar{\Gamma}$ , где направление спинового момента ортогонально волновому вектору.

Использование ТИ в приборах предполагает возможность управления положением уровня Ферми ( $E_F$ ) относительно дираковского узла. В обычных системах с квантовым эффектом Холла это достигается внешним магнитным полем. В ТИ этот ме-

тод неприемлем, так как магнитное поле разрушает симметрию обращения времени, и топологическая защищенность исчезает. Манипулированию положением  $E_F$  мешают также дефекты в объеме материала, порождающие энергетические уровни в запрещенной щели и закрепляющие положение  $E_F$ . Легирование объема позволяет удалить эти состояния. Таким образом была получена ТИ фаза с одиночным дираковским конусом на поверхности  $Bi_2Te_3$  [11] и вслед за тем на поверхности  $Bi_2Se_3$  [12]. Однако в данных и последующих фотоэмиссионных экспериментах положение  $E_F$  оказалось выше предсказанного в [10]. Поскольку совмещение узла дираковского конуса с  $E_F$  в  $Bi_2Se_3$  удалось достичь только осаждением  $NO_2$  [12], являющегося поверхностным дырочным донором, то расхождение теоретического и экспериментального положений  $E_F$  тесно связано с морфологией и составом поверхности рассматриваемых материалов. Вопрос о влиянии морфологии поверхности на поверхностные состояния в ТИ материалах начал изучаться только в самое последнее время [13], однако в более ранних работах [14, 15] было показано, что на поверхностях  $Bi_2Te_3$  и  $Bi_2Se_3$  наряду с террасами с  $Te(Se)$  окончанием, могут наблюдаться террасы, оканчивающиеся висмутом.

В настоящем кратком сообщении мы рассчитали электронную структуру идеальных поверхностей топологических изоляторов  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Sb_2Te_3$  и поверхностей с отсутствующим внешним слоем атомов халькогена. Показано, что имеющееся расхождение между теоретическим положением  $E_F$  и наблюдаемым в фотоэмиссионных экспериментах мо-

<sup>1)</sup> e-mail: eremeev@ispms.tsc.ru

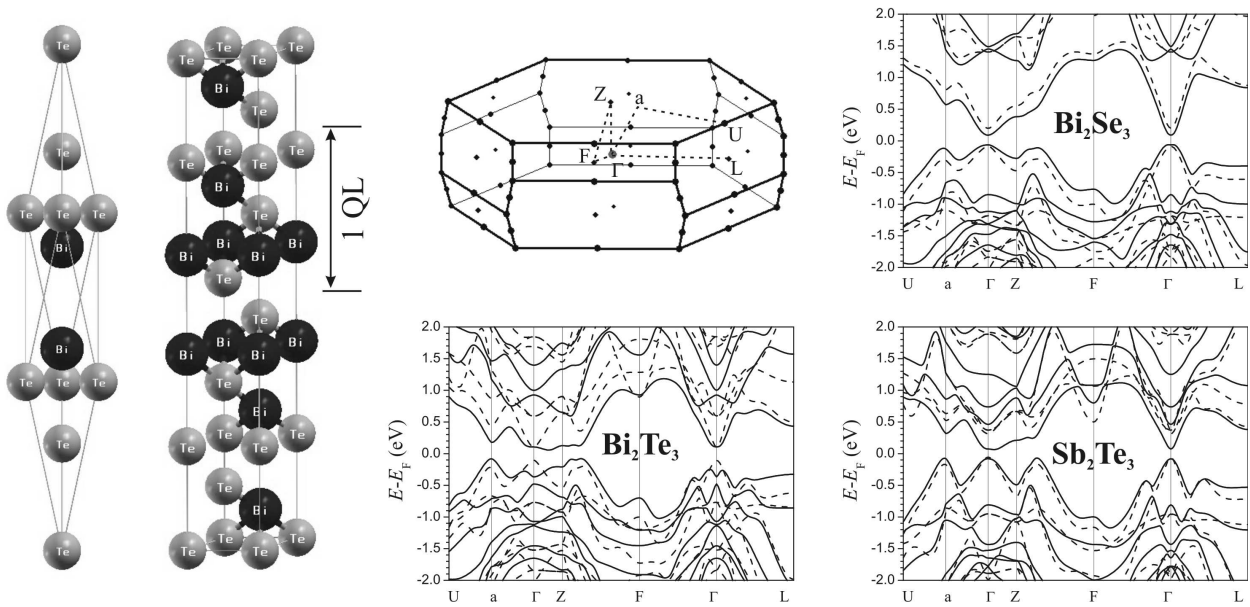


Рис.1. Атомная структура в ромбоэдрическом и гексагональном базисах, зона Бриллюэна для ромбоэдрической элементарной ячейки и объемные зонные спектры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (сплошные линии – расчет с учетом спин-орбитального взаимодействия; пунктирные – расчет без COB)

жет быть объяснено наличием состояний типа “оборванной связи” на поверхности террас, образованных атомами полуметалла.

Структурная оптимизация и расчеты электронной структуры проведены в рамках формализма теории функционала плотности, реализованного в программном коде VASP [16, 17]. В рамках данного плосковолнового подхода взаимодействие между ионными остовами и валентными электронами описывалось методом проекционных присоединенных волн [18, 19]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение [20]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [21].

Рассматриваемые соединения  $\text{A}_2\text{B}_3^{\text{VI}}$  имеют ромбоэдрическую структуру с пятью атомами в элементарной ячейке [22] (рис.1), которую также можно представить в виде гексагональной структуры с пятнадцатью атомами в элементарной ячейке. Вдоль оси  $z$  (тригональная ось) атомы формируют квинтеслои (QL), состоящие из пяти атомных слоев (Te-Bi-Te-Bi-Te) с преимущественно ионными и ковалентными связями внутри QL и силами Ван дер Ваальса между ними [23]. На рис.1 также приведена соответствующая зона Бриллюэна (ЗБ) для ромбоэдрической ячейки и электронная структура рассматриваемых материалов, рассчитанная как с учетом, так

и без учета COB. Видно, что COB значительно изменяет электронную структуру соединений. При этом состояния дна зоны проводимости (CBM), образованной преимущественно состояниями полуметалла (Bi, Sb), и состояния потолка валентной зоны (VBM), образованной преимущественно состояниями халькогена (Te, Se), инвертируются, приводя к модификации запрещенной щели [24].

На поверхности COB приводит к еще более существенным изменениям спектра. Если в случае отсутствия COB электронная структура поверхности имеет полупроводниковый характер, то за счет COB на поверхности в точке  $\bar{\Gamma}$  возникает поверхностное состояние, расщепленное сильным COB. Факт отсутствия поверхностных состояний в случае без COB можно понять следующим образом: связь между QL осуществляется силами Ван дер Ваальса, имеющими поляризационную природу, и поэтому при склеивании кристалла между двумя QL не образуется “болтающихся” орбиталей, как это имеет место в случае ковалентной связи.

В предыдущих работах обсуждался лишь сам факт появления данного поверхностного состояния, однако не исследовался характер распределения его заряда.

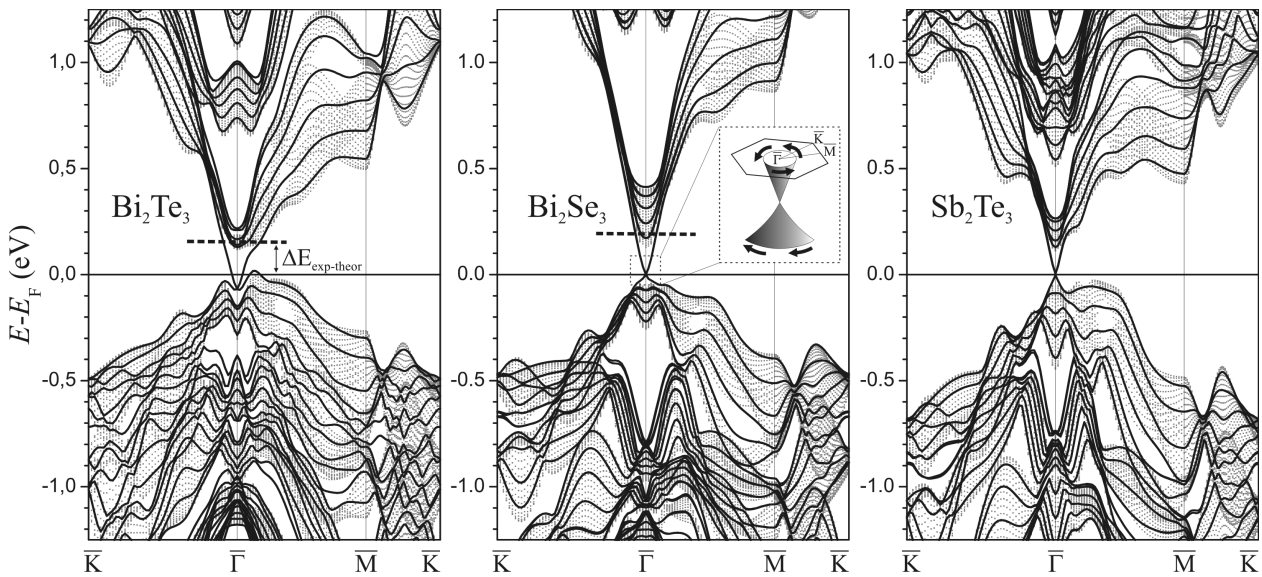


Рис.2. Зонный спектр поверхности (0001) в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Серыми точками показана проекция объемных состояний, сплошными линиями – спектр, рассчитанный для 30-слойных пленок. Жирной пунктирной линией показано положение  $E_F$ , наблюдаемое в фотоэмиссионном эксперименте для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [11] и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [12]. На вставке схематично изображена поверхность Ферми, стрелками показано направление спина

Из рис.3а видно, что поверхностное состояние локализовано в поверхностном QL и практически полностью затухает уже во втором QL. Это состояние об-

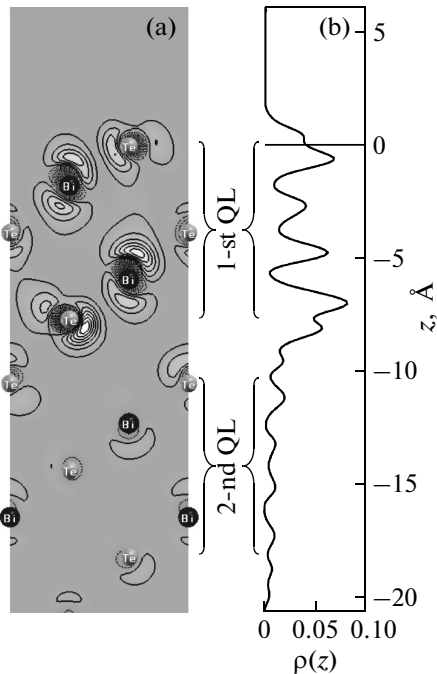


Рис.3. Пространственное распределение зарядовой плотности поверхностного состояния в точке  $\Gamma$  на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  в плоскости сечения  $(\bar{1}100)$  (a) и зарядовая плотность этого состояния, усредненная по плоскости  $xy$  (b)

разовано преимущественно  $p_z$  орбиталями атомов Bi и  $p_{x,y}$  орбиталями атомов Te двух пар крайних слоев QL, центральный атом Te практически не участвует в его образовании. Проинтегрированная в плоскости  $xy$  зарядовая плотность поверхностного состояния (рис.3b) показывает, что распределение заряда по  $z$  представляет собой совокупность четырех пиков в пределах внешнего QL. Внешняя пара пиков в целом меньше пиков, локализованных на внутренних слоях поверхностного QL из-за “вытекания” части заряда в вакуум. Таким образом, в отличие от обычных шоклиевских поверхностных состояний, данное поверхностное состояние локализовано по типу состояния квантовой ямы.

Для изучения влияния химического состава террас на электронную структуру поверхности рассматриваемых соединений мы рассчитали 28-слойные пленки (крайние слои халькогена были удалены) и, таким образом, данные поверхности имели Bi (Sb) окончание. На рис.4а,b приведены дисперсионные кривые для поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  с учетом и без учета СОВ. Из рис.4а видно, что в результате удаления слоя Te и образования на поверхности трех оборванных связей формируются три поверхностных состояния. Два из них лежат выше  $E_F$ . На краях ЗБ данные состояния лежат в щели. Вблизи центра ЗБ они гибридизируются с объемными зонами, а в точке  $\Gamma$  попадают в локальную щель объемной проекции и становятся вырожденными при энергии  $\sim 0.4$  эВ. Нижнее поверхностное состояние, простирающееся в

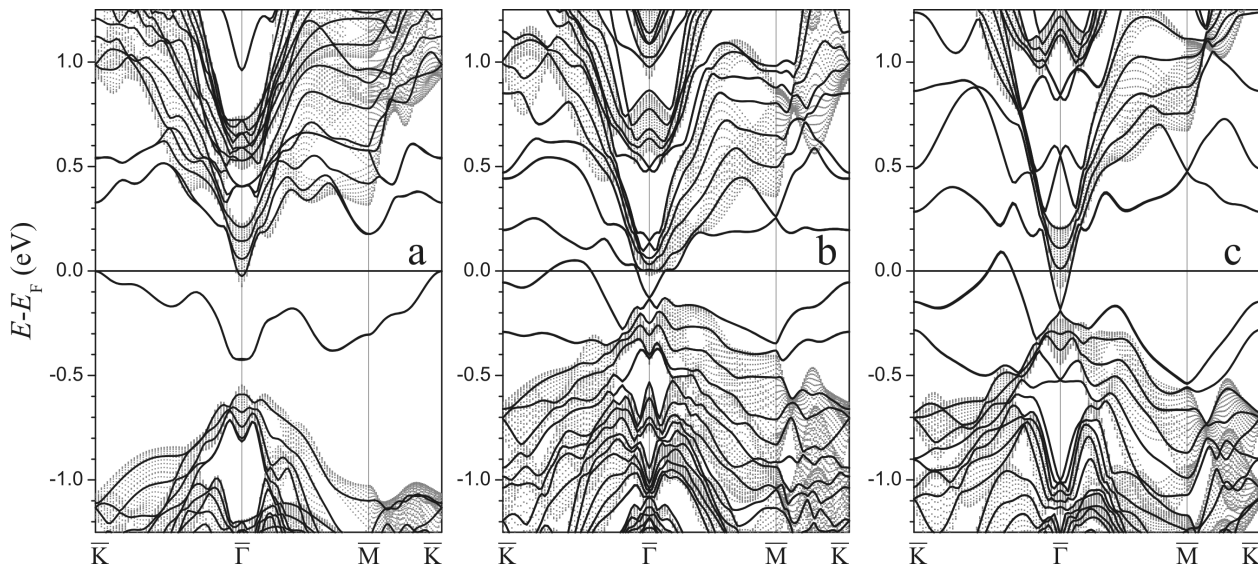


Рис.4. Зонный спектр поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$ , оканчивающейся висмутом: расчет без учета (а) и с учетом (b) СОВ; (с) спектр поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  без внешнего Se атомного слоя с учетом СОВ

щели вдоль всей поверхностной ЗБ, является полностью занятым. Данные поверхностные состояния являются обычными состояниями шоклиевского типа, обусловленными наличием оборванных связей на поверхности. В этом контексте понятна роль поверхностного атома теллура в системе с полным QL: его электроны насыщают оборванные связи, удаляя соответствующие им состояния из щели, и делают поверхность инертной.

“Включение” СОВ (рис.4b) расщепляет эти три поверхностные зоны, каждая из которых содержит по два электронных состояния (со спином “вверх” и со спином “вниз”), на шесть зон, содержащих лишь по одному электронному состоянию. Кроме этого из сравнения рис.4a и b видно, как сужается запрещенная щель за счет спин-орбитальных эффектов в объемной области пленки. Занятое поверхностное состояние, расщепленное СОВ, из-за модификации щели в окрестности центра ЗБ попадает в область объемных состояний, однако в самой точке  $\bar{\Gamma}$  проявляется в вершине локальной объемной щели (при  $-0.4$  эВ), где обе ветви вырождены по спину. Подобные по дисперсионной зависимости поверхностные состояния также наблюдались на поверхности  $\text{Bi}(111)$  [25].

Несмотря на довольно значительное изменение электронной структуры пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  в области запрещенной щели, связанное с удалением поверхностного слоя атомов теллура, топологически защищенное поверхностное состояние в точке  $\bar{\Gamma}$  сохраняет свой характер и лишь незначительно смещается по энергии за счет отсутствия гибридизации с удаленным слоем теллура: узел Дирака, лежащий на

$0.068$  эВ ниже VBM в идеальном случае, теперь лежит на уровне VBM. Наличие занятых поверхностных состояний Шокли, как и в случае без СОВ, сдвигает  $E_F$  к СВМ. При этом происходит заполнение верхнего края конуса топологически защищенного состояния, в результате чего на верхней занятой зоне спин-расщепленного поверхностного состояния в середине направления  $\bar{\Gamma}\bar{K}$  образуется дырочный карман. Аналогичная картина наблюдается и на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$  с удаленным слоем селена (рис.4c).

Как уже отмечалось выше, реальная поверхность скола данных соединений состоит из террас с высотой ступени, в основном кратной QL, на фоне которых наблюдаются террасы (островки), оканчивающиеся атомами полуметалла. Поскольку данные островки имеют конечные размеры, то изменения электронной структуры поверхности носят локальный характер и не будут проявляться в фотоэмиссионных спектрах, измеренных в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ . С другой стороны, наличие на этих островках дополнительного поверхностного заряда сдвинет положение  $E_F$  в область более высоких энергий. Действительно, наличие заполненных поверхностных состояний в пленках с удаленным верхним слоем атомов халькогена, содержащих в сумме два электрона, и приводит к соответствующему сдвигу  $E_F$ . На рис.2 жирной пунктирной линией показано положение  $E_F$  в фотоэмиссионных экспериментах [11, 12] для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ . Для поверхности  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(0001)$  к настоящему времени аналогичных данных не опубликовано. Для поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  эксперимен-

тально наблюдаемый  $E_F$  лежит на  $\sim 0.18$  эВ выше теоретически рассчитанного и пересекает край зоны проводимости. Аналогичная ситуация наблюдается и на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3(0001)$ , где разница между фотоэмиссионным  $E_F$  и теоретическим составляет  $\sim 0.20$  эВ. Интегрирование плотности состояний в области  $\Delta E_{\text{exp-theor}}$  на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(0001)$  дает  $\sim 0.3$  электрона. Таким образом, на идеальной поверхности для заполнения топологически защищенного состояния и нижнего края зоны проводимости в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  до экспериментально наблюдаемого уровня должно разместиться 0.3 электрона. С другой стороны, поверхностная элементарная ячейка пленки, оканчивающейся атомами Bi, содержит два электрона, которые и приводят к сдвигу  $E_F$ . Следовательно, доля террас с висмутовым окончанием должна составлять  $\sim 15\%$  от площади поверхности с идеальным окончанием. Данная оценка качественно согласуется с наблюдаемой в [14] картиной.

Таким образом, установлено, что кроме топологически защищенных поверхностных состояний, наблюдающихся на идеальных поверхностях, на террасах, оканчивающихся слоем атомов полуметалла, образуются шоклиевские поверхностные состояния, обусловленные наличием оборванных связей. Показано, что имеющееся расхождение между теоретическим положением уровня Ферми и наблюдаемым в фотоэмиссионных экспериментах может быть объяснено наличием данных состояний на поверхности террас, образованных атомами полуметалла. Проведенная оценка поверхностной доли данных террас согласуется с экспериментом. Нанесение электроположительных адсорбатов может пассивировать террасы, оканчивающиеся полуметаллом, и позволит управлять положением уровня Ферми в данных системах.

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

1. J. E. Moore, *Nature Phys.* **5**, 378 (2009).
2. S.-C. Zhang, *Physics* **1**, 6 (2008).

3. C. L. Kane, *Nature Phys.* **4**, 348 (2008).
4. L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
5. G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 61 (2010).
6. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 145 (1985).
7. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216403 (2009).
8. A. R. Akhmerov, J. Nilsson, and C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216404 (2009).
9. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al., *Nature* **452**, 970 (2008).
10. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
11. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., *Science* **325**, 178 (2009).
12. D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian et al., *Nature* **460**, 1101 (2009).
13. Zh. Alpichshev, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., *Phys. Rev. Lett.* **104**, 016401 (2010).
14. Sz. Winiarz, R. Czajka, S. Suto et al., *Acta Physica Polonica A* **104**, 389 (2003).
15. S. Urazhdin, D. Dilk, S. D. Mahanti et al., *Phys. Rev. B* **69**, 085131 (2004).
16. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
17. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
18. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
19. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1998).
20. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
21. D. D. Koelling and B. N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
22. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Krieger, Melbourne, FL, 1986, Vol.2.
23. S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **91**, 461 (1997).
24. P. Larson, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **61**, 8162 (2000).
25. Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 046403 (2004).