

## Тройные халькогениды полуметаллов на основе таллия (Tl-V-VI<sub>2</sub>) – новый класс трехмерных топологических изоляторов

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, 20080 San Sebastián, Spain

Поступила в редакцию 19 апреля 2010 г.

Представлены результаты теоретического исследования объемной и поверхностной электронной структуры соединений Tl-V-VI<sub>2</sub>, где V – полуметаллы Bi и Sb, VI – халькогены Se и Te. Показано, что материалы рассмотренной серии соединений являются трехмерными топологическими изоляторами. На поверхности данных соединений присутствуют как топологически защищенное поверхностное состояние, формирующее в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  дираковский конус, так и занятые состояния типа “оборванной связи”, локализованные в запрещенной щели.

Большое внимание последнее время привлекает к себе недавно открытое новое квантовое состояние вещества – топологический изолятор (ТИ) [1–4]. Коротко это состояние можно охарактеризовать как изолятор, поверхность которого является металлической вне зависимости от того, находится ли он в вакууме или контактирует с обычным изолятором. Поверхность ТИ становится металлической благодаря топологическим инвариантам, которые не могут измениться, пока объем материала остается изолятором. Необходимым условием возникновения такого состояния в трехмерных (3D) материалах является инверсия зон, при которой обычный порядок следования энергетических уровней, образующих края щели, инвертируется за счет наличия сильного спин-орбитального взаимодействия (COV) [5–7].

Электронные состояния, появляющиеся на поверхности ТИ, проявляют явные геликоидальные свойства: состояния с противоположно ориентированными спинами распространяются в противоположных направлениях. Такие состояния появляются крамерсовскими дублетами, а симметрия обращения времени обеспечивает взаимное пересечение их энергетических уровней в тех симметричных точках зоны Бриллюэна, в окрестности которых они появились. Это пересечение является следствием того, что энергетический спектр ТИ нельзя адиабатически преобразовать (деформировать) в спектр топологически тривиального изолятора [3].

Помимо очевидного интереса с точки зрения фундаментальной физики, ТИ представляются перспек-

тивными и для широкого использования в электронной технике: от спинтроники до квантовых вычислений [8, 9]. Первоначально это состояние (двумерный ТИ) было предсказано теоретически [5] и в скором времени обнаружено экспериментально в квантовых ямах HgTe/CdTe [10]. В настоящее время имеется большое число работ, посвященных поиску новых классов топологических материалов [9, 11–16]. Было обнаружено, что 3D ТИ являются твердые растворы висмут-сурьма Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> [6, 9, 12] и халькогениды полуметаллов – Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [13–17]. Теоретически было показано, что ТИ являются Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te(Se) [7], а также  $\alpha$ -Sn и HgTe в присутствии одноосных напряжений [6, 18].

Как показали исследования, запрещенная щель в твердых растворах Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> мала (не более 30 мэВ [9]), а компоненты сплава случайным образом распределены по узлам кристаллической решетки. Кроме того, в этом материале имеется несколько поверхностных зон, из которых только одна является топологически защищенным состоянием [9, 13]. Семейство халькогенидов Bi и Sb (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) имеет ярко выраженную слоистую структуру: в плоскости, перпендикулярной оси Z (тригональная ось), атомы формируют квинтеслои (например, Te-Bi-Te-Bi-Te) с преимущественно ионно-ковалентными связями внутри квинтеслоя и силами Ван дер Ваальса между ними [19]. Это приводит к низкой прочности материала, который можно расколоть, наклеивая на него и отрывая обычную липкую ленту [20]. HgTe,  $\alpha$ -Sn и Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te проявляют свои топологические свойства лишь в условиях внешнего воздействия. Все это значительно препятствует вы-

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

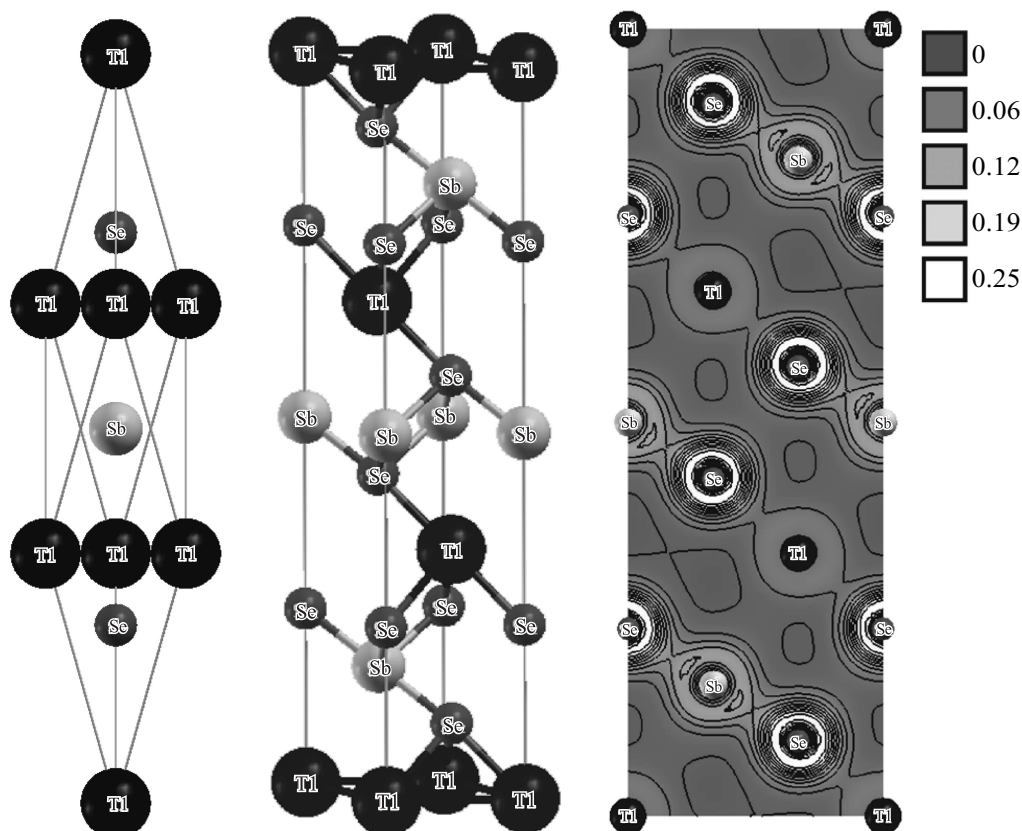


Рис.1. Атомная структура соединений Tl-V-VI<sub>2</sub> в ромбоэдрическом и гексагональном базисах и распределение зарядовой плотности для TlSbSe<sub>2</sub> в плоскости ( $\bar{1}10$ ) гексагональной ячейки

ходу на стадию разработки различных приборов, так как затрудняет манипулирование и контроль над носителями заряда. Поэтому необходимо вести широкий поиск новых топологических фаз в хорошо упорядоченных стехиометрических материалах, имеющих достаточно широкую запрещенную щель (100–300 мэВ) и обладающих достаточной прочностью.

Перспективным кандидатом на роль такого класса соединений является семейство тройных халькогенидов полуметаллов на основе таллия Tl-V-VI<sub>2</sub> (V – элемент пятой группы, полуметалл Sb и Bi, а VI – элемент шестой группы, халькоген Se и Te). Благодаря тому, что эти материалы рассматриваются как перспективные термоэлектрики, а некоторые из них (TlBiTe<sub>2</sub>) проявляют и сверхпроводящие свойства, они исследовались как экспериментально [21–23], так и теоретически [24]. Как показали исследования, эти материалы являются узкозонными полупроводниками, в которых ширина запрещенной щели определяется главным образом спин-орбитальным взаимодействием. До сих пор, однако, остается не выясненным вопрос, имеет ли место инвертирование электронных состояний, образующих края запрещен-

ной щели этих соединений в каких-либо симметричных точках зоны Бриллюэна. Без этой информации невозможно заключить, будут ли эти материалы топологическими изоляторами.

В этом письме мы сообщаем результаты расчета электронной структуры объемных соединений TlBiTe<sub>2</sub>, TlBiSe<sub>2</sub>, TlSbTe<sub>2</sub>, TlSbSe<sub>2</sub> и их поверхности (0001) в гексагональном базисе, а также распределения зарядовой плотности поверхностных состояний. Мы предсказываем, что эти соединения являются 3D TI и демонстрируем, что топологически защищенное поверхностное состояние образует конус Дирака, зарядовая плотность которого глубоко проникает в объем.

Структурная оптимизация и расчеты электронной структуры проведены в рамках формализма теории функционала плотности, реализованного в программном коде VASP [25, 26]. В рамках данного плосковолнового подхода взаимодействие между ионными остовами и валентными электронами описывалось методом проекционных присоединенных волн [27, 28]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближе-

ние [29]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации [30].

Из четырех рассматриваемых соединений три соединения ( $\text{TlBiTe}_2$ ,  $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\text{TlSbTe}_2$ ) имеют при комнатной температуре ромбоэдрическую структуру (пространственная группа  $R\text{-}3m$ ) [23]. Такая кристаллическая решетка представляет собой чередующиеся в последовательности  $\text{Tl-VI-V-VI}$  атомные слои. Данные о соединении  $\text{TlSbSe}_2$  содержат разногласия. В [31] сообщалось об орторомбической структуре, тогда как в [22] при комнатной температуре была обнаружена моноклинная фаза. Первопринципные вычисления [24] показали, что энергетически наиболее выгодной является ромбоэдрическая структура. В настоящей работе мы рассчитываем  $\text{TlSbSe}_2$  именно в этой структуре. На рис.1 показана элементарная ячейка рассматриваемых соединений  $\text{Tl-V-VI}_2$  в ромбоэдрическом (4 атома в элементарной ячейке) и гексагональном (12 атомов в элементарной ячейке) представлениях, а также распределение зарядовой плотности в  $\text{TlSbSe}_2$ . Как видно из картины распределения зарядовой плотности, в данных соединениях связи  $\text{Sb(Bi)-Se(Te)}$  являются ионно-ковалентными, тогда как связи  $\text{Se(Te)-Tl}$  носят ионный характер. Расчеты атомной структуры соединений  $\text{Tl-V-VI}_2$  показали, что расстояние между слоями  $\text{Se(Te)}$  и  $\text{Tl}$  является наибольшим, что хорошо согласуется с другими расчетами и экспериментом [24]. Поэтому наиболее вероятным будет образование поверхности расколом кристалла по ионной связи, то есть между слоями  $\text{Tl}$  и  $\text{Se(Te)}$  и возможны два окончания поверхности.

На рис.2 приведены зона Бриллюэна (ЗБ) и электронная структура рассматриваемых материалов, рассчитанная как с учетом, так и без учета СОВ. Видно, что все четыре соединения являются узкозонными полупроводниками. Три из них ( $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\text{TlSbTe}_2$ ,  $\text{TlSbSe}_2$ ) имеют прямую запрещенную щель, при этом СОВ слегка увеличивает ее в точке  $\bar{\Gamma}$  и сужает в остальной части ЗБ. В  $\text{TlBiTe}_2$  запрещенная щель является непрямой, за счет зоны, подходящей близко к уровню Ферми ( $E_F$ ) на симметричном направлении  $L\text{-}Z$ . Учет СОВ для этого соединения приводит к уменьшению запрещенной щели вдоль всех симметричных направлений ЗБ. Полученные спектры и их модификация за счет СОВ хорошо согласуются с результатами, полученными ранее [24].

Проведенный анализ изменения орбитального состава краев щели, индуцированного СОВ, показал, что, как и в бинарных халькогенидах полуметаллов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , в рассматриваемых трой-

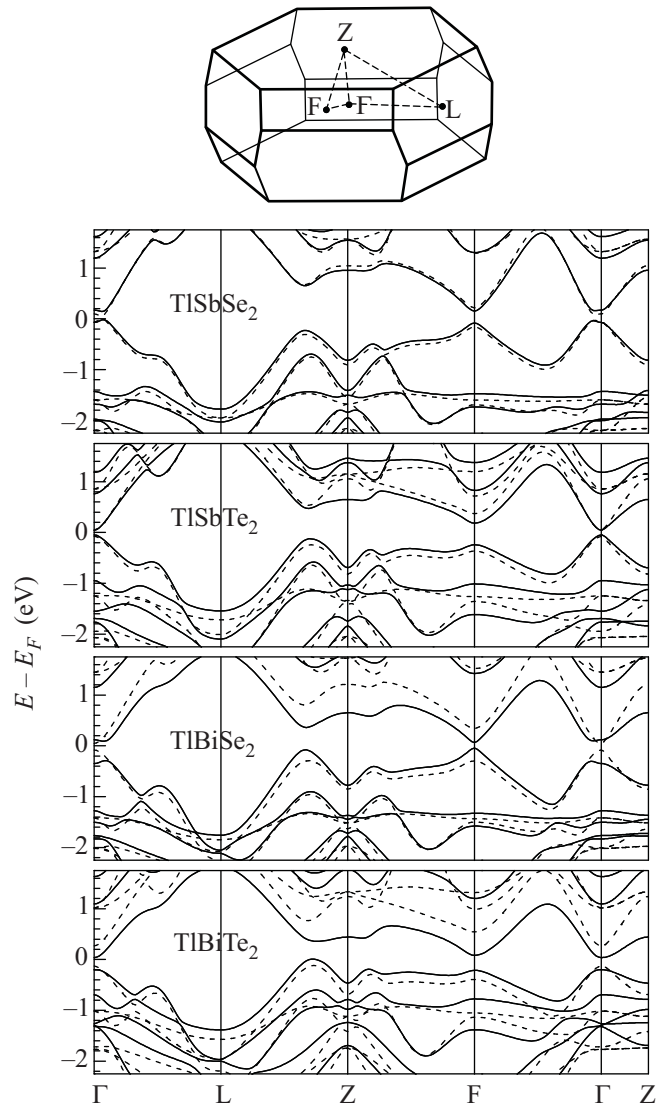


Рис.2. Зона Бриллюэна для ромбоэдрической элементарной ячейки соединений  $\text{TlSb(Bi)Se(Te)}_2$  и их объемные зонные спектры (сплошные линии – расчет с учетом спин-орбитального взаимодействия, пунктирные – расчет без СОВ)

ных соединений  $\text{Tl-V-VI}_2$  в точке  $\bar{\Gamma}$  наблюдается инверсия зон, образующих края запрещенной щели. Без учета СОВ верхний край валентной зоны формируется преимущественно  $p_z$ -состояниями  $\text{Se(Te)}$ , а нижний край зоны проводимости –  $p_z$ -состояниями  $\text{Sb(Bi)}$ , в то время как учет спин-орбитального взаимодействия приводит к инверсии этих состояний: нижний край щели образуют состояния полуметалла, а верхний – состояния халькогена.

Поскольку в  $\bar{\Gamma}$  имеется индуцированная СОВ инверсия зон полуметалла и халькогена на краях щели, то стоит ожидать, что топологически защищен-

ные поверхностные состояния будут формироваться на поверхности с Te(Se), а не Tl окончанием. На рис.3 представлена электронная структура 39-ти

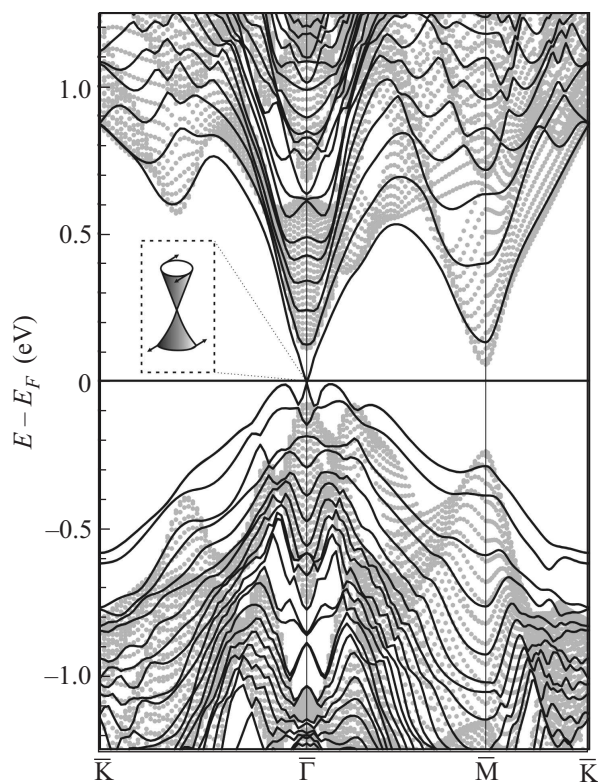


Рис.3. Зонный спектр поверхности TlSbTe<sub>2</sub>(0001). Серыми точками показана проекция объемных состояний, сплошными линиями – спектр, рассчитанный для 39-слойной пленки. На вставке схематично изображена поверхность Ферми, стрелками показано направление спина в дираковском конусе

слойной пленки TlSbTe<sub>2</sub>(0001), оканчивающейся теллуром. Аналогичная поверхностная зонная структура получена и для остальных рассматриваемых соединений. В окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  на уровне Ферми лежит расщепленное по спину состояние с линейной дисперсией, образующее конус Дирака. Как и в случае бинарных халькогенидов висмута и сурьмы, это состояние возникает в результате отщепления от краев щели за счет сильного СОВ инвертированных зон полуметалла и халькогена, что и обеспечивает противоположное направление спинов для верхнего и нижнего конусов. Кроме этого, в запрещенной щели чуть выше края валентной зоны наблюдаются два расщепленных по спину поверхностных состояния, простирающихся из окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  практически вдоль всей поверхностной ЗБ. В окрестности точки  $\bar{M}$  эти зоны пересекаются с объемными состояниями. При этом вблизи точки  $\bar{\Gamma}$  верхняя зона под-

ходит к уровню Ферми. Это обстоятельство может привести к появлению дырочных карманов вокруг  $\bar{\Gamma}$  на поверхности Ферми при понижении химпотенциала поверхности. Данные состояния являются состояниями типа “оборванной связи” и сформированы преимущественно  $p_z$ -орбиталями теллура. Аналогичные состояния наблюдались в случае поверхностей бинарных халькогенидов при окончании поверхности слоем полуметалла [17], а также на поверхности Bi(111) [32].

На рис.4 показано пространственное распределение зарядовой плотности поверхностного состояния

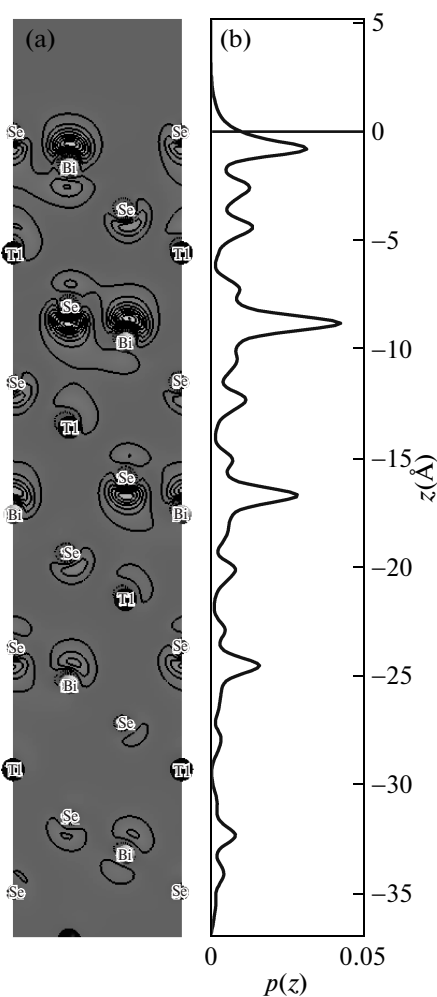


Рис.4. Пространственное распределение зарядовой плотности поверхностного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$  на поверхности TlBiSe<sub>2</sub>(0001) в плоскости сечения  $(\bar{1}100)$  (a) и зарядовая плотность этого состояния как функция  $z$  (b)

в точке  $\bar{\Gamma}$  на поверхности TlBiSe<sub>2</sub>(0001). Несмотря на то, что дисперсия ТИ поверхностного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$  на поверхностях рассматриваемых

тройных соединений подобна полученным ранее результатам для поверхностей бинарных халькогенидов полуметаллов характер локализации зарядовой плотности данного состояния значительно отличается. Если в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , имеющих слоистую структуру, заряд поверхностного состояния локализован преимущественно во внешнем квинтеслое [17], то в рассматриваемых тройных соединениях затухание топологического состояния в глубь материала существенно более медленное. Как видно из рис.4а, это состояние образовано преимущественно  $p_z$ -орбиталями атомов Bi и Se нечетных пар атомных слоев, то есть поверхностного и подповерхностного слоя (1-я пара), пятого и шестого слоя (3-я пара), 9-го и 10-го (5-я) и т.д. При этом интенсивность пиков  $\rho(z)$  (рис.4б), начиная со второго, систематически уменьшается в глубь пленки. Пик внешней пары слоев несколько меньше пика, локализованного на третьей паре из-за “вытекания” части заряда поверхностного состояния в вакуум.

Таким образом, установлено, что соединения  $\text{TV-VI}_2$ , где V – полуметаллы Bi и Sb, VI – халькогены Se и Te, являются трехмерными топологическими изоляторами. На поверхности данных соединений присутствуют как топологически защищенное поверхностное состояние, формирующее в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  дираковский конус, так и занятые состояния типа “оборванной связи”, локализованные в запрещенной щели. Зарядовая плотность топологически защищенного состояния в точке  $\bar{\Gamma}$  существенно более глубоко проникает в объем материала, чем соответствующее состояние на поверхности бинарных халькогенидов висмута и селена.

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

1. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Phys. Today* **63**, 33 (2010).
2. M. Z. Hasan and C.L. Kane, arXiv:1002.3895v1 [cond-mat.mes-hall], 2010.
3. J. E. Moore, *Nature* **464**, 194 (2010).
4. G. E. Volovik, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 61 (2010).
5. B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
6. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **76**, 045302 (2007).
7. Б. А. Волков, О. А. Панкратов, *Письма в ЖЭТФ* **42**, 145 (1985).
8. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216403 (2009).
9. A. R. Akhmerov, J. Nilsson, and C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216404 (2009).
10. M. König, S. Wiedermann, C. Brüne et al., *Science* **318**, 766 (2007).
11. J. C. Y. Teo, L. Fu, and C. L. Kane, *Phys. Rev. B* **78**, 045426 (2008).
12. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray et al., *Nature* **452**, 970 (2008).
13. D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray et al., *Science* **323**, 919 (2009).
14. Y. Xia, D. Qian, D. Hsieh et al., *Nature Phys.* **5**, 398 (2009).
15. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
16. Y. L. Chen, J. G. Analytis, J.-H. Chu et al., *Science* **325**, 178 (2009).
17. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, *Письма в ЖЭТФ* **91**, 419 (2010).
18. S. Murakami, N. Nagaosa, and S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 156804 (2004).
19. S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **91**, 461 (1997).
20. Sz. Winiarz, R. Czajka, S. Suto et al., *Acta Physica Polonica A* **104**, 389 (2003).
21. E. F. Hockings and J. G. White, *Acta Crystallogr.* **14**, 328 (1961).
22. K. Wacker, M. Salk, G. Decker-Schultheiss, and E. Keller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **606**, 51 (1991).
23. O. Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, 3rd Ed., Springer, Berlin, 2004, and references therein.
24. K. Hoang and S.D. Mahanti, *Phys. Rev. B* **77**, 205107 (2008), and references therein.
25. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B* **48**, 13115 (1993).
26. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
27. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
28. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1998).
29. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
30. D. D. Koelling, B.N. Harmon, *J. Phys. C* **10**, 3107 (1977).
31. I. V. Botgros, K. R. Zbigli, A. V. Stanchu et al., *Inorg. Mater.* **11**, 1675 (1975).
32. Yu. M. Korotееv, G. Bihlmayer, J. E. Gayone et al., *Phys. Rev. Lett.* **93**, 046403 (2004).