

## Природные серосодержащие минералы как топологические изоляторы с широкой запрещенной щелью

И. В. Силкин<sup>\*1)</sup>, Т. В. Меньщикова\*, М. М. Отроков\*, С. В. Еремеев<sup>\*,+</sup>, Ю. М. Коротеев<sup>\*,+</sup>, М. Г. Вергниори<sup>△□2)</sup>,  
В. М. Кузнецов\*, Е. В. Чулков<sup>\*□×</sup>

*\*Томский государственный университет, 634050 Томск, Россия*

*+Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия*

*△Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, D-06120 Halle, Germany*

*□Donostia International Physics Center (DIPC),  
Paseo de Manuel Lardizabal, 4, 20018 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain*

*×Departamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, UPV/EHU and Centro de Física de Materiales, CFM-MPC,  
Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, Apartado 1072, 20080 San Sebastian/Donostia, Basque Country, Spain*

Поступила в редакцию 25 июля 2012 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры четырехкомпонентных природных минералов  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$  (алексит),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  (сaddleбацит) и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  (фаза *C*). Эти соединения имеют слоистую структуру: алексит и saddleбацит формируются семислойными и девяти-слойными блоками соответственно, а фаза *C* – чередующимися пяти- и семислойными блоками, разделенными ван-дер-ваальсовыми промежутками. Показано, что рассматриваемые материалы являются трехмерными топологическими изоляторами с широкой запрещенной щелью в электронном спектре и обладают большой спиновой поляризацией. Это делает их привлекательными с точки зрения практических приложений.

Новое научное направление, связанное с исследованием топологических изоляторов (ТИ), является одной из наиболее динамично развивающихся областей в физике твердого тела [1–5]. Это связано с перспективой использования данных материалов в принципиально новых приборах спинтроники [6, 7] и квантовых компьютерах [8, 9]. С точки зрения фундаментальной науки значительный интерес представляют физические эффекты, возникающие при взаимодействии ТИ со сверхпроводниками и ферромагнетиками [10, 11].

Особенностью ТИ является наличие проводящей зоны электронных состояний с линейной дисперсией, формирующейся благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию на поверхности объемного диэлектрика. Эти состояния образуются в виде крамеровских дублетов, топологически защищенных симметрией обращения времени от обратного рассеяния на локальных искажениях и слабом беспорядке кристаллической решетки [3–5]. Последнее означает, что электроны в этих состояниях могут двигаться вдоль поверхности объемного материала почти без потери энергии.

Основными критериями пригодности ТИ для практических приложений являются высокая спиновая поляризация носителей заряда и широкая запрещенная щель в их спектре. На данный момент в наибольшей степени этим требованиям удовлетворяет соединение  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с шириной щели  $\sim 300$  мэВ [4] и спиновой поляризацией  $\sim 80\%$  [12–14]. У большинства же изученных ТИ запрещенная энергетическая щель составляет  $\sim 50$ – $250$  мэВ [15–17], что затрудняет их использование в приборах при комнатных температурах. Малый размер запрещенной щели этих материалов обусловлен главным образом сильным спин-орбитальным взаимодействием, расщепляющим состояния, образующие края щели, и тем самым сужающим ее. В то же время именно сильное спин-орбитальное взаимодействие ответственно за инвертирование краев запрещенной щели материала и появление у него электронных топологических свойств. В данной ситуации замена части тяжелых атомов на более легкие изоэлектронные аналоги может привести к увеличению ширины запрещенной щели материала, сохраняя при этом его топологичность. Поэтому мы сосредоточили наши усилия на поиске новых ТИ, в которых слои *Te* были бы частично замещены слоями более легкого элемента *S*. В качестве “родительских” соединений мы

<sup>1)</sup> e-mail: igor\_silkin83@mail.ru

<sup>2)</sup> M.G. Vergniory.

Таблица 1

**Экспериментальные значения параметров гексагональной решетки  $a$  и  $c$  [20], а также оптимизированные значения межслоевых расстояний  $d_{i,i+1}$  для рассматриваемых соединений;  $d_{vdW}$  – ширина ван-дер-ваальсова промежутка**

	PbBi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	PbBi <sub>4</sub> Te <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
$a$	4.230	4.230	4.241
$c$	39.830	16.710	23.121
$d_{vdW}$	2.773	2.791	2.758
$d_{01}$	1.680 (Pb–S)	1.698 (S–Pb)	1.678 (Pb–S)
$d_{12}$	1.754 (S–Bi)	1.680 (Pb–S)	1.749 (S–Bi)
$d_{23}$	1.819 (Bi–Te)	1.759 (S–Bi)	1.818 (Bi–Te)
$d_{34}$		1.823 (Bi–Te)	$d_{vdW}$ (Te–Te)
$d_{45}$			1.822 (Te–Bi)
$d_{56}$			1.736 (Bi–S)

выбрали хорошо известные ТИ PbBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, PbBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> [17–19]. Замена части атомов Te в этих материалах на атомы S дает соединения PbBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub>.

В данном письме мы представляем первопринципные расчеты электронной структуры широко распространенных природных минералов PbBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (алексит), Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (сaddleбацит) и соединения PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (с условным названием “фаза C”) [20]. Мы показываем, что данные материалы являются ТИ с запрещенной щелью более 300 мэВ и спиновой поляризации ~70–80%.

Расчеты электронной структуры проводились в рамках формализма теории функционала плотности полнопотенциальным методом линейаризованных присоединенных плоских волн [21], реализованным в программном коде FLEUR [22]. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение [23]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки. Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось самосогласованным образом [24]. Радиус muffin-tin сферы серы был выбран равным 2.2 ат.ед., теллура – 2.7 ат.ед., свинца – 3.0 ат.ед., а висмута – 2.7 ат.ед. Параметр обрезания плосковолнового базиса  $k_{max} = 3.3$  ат.ед.<sup>-1</sup>. Для всех исследуемых соединений известны параметры кристаллической решетки  $a$  и  $c$  и последовательность упаковки атомных слоев [20]. Однако отсутствует информация о межслоевых расстояниях. Нами была проведена оптимизация этих расстояний при фиксированных экспериментальных значениях параметров решетки. Для оптимизации использовался псевдопотенциальный метод, реализованный в программном коде VASP [25, 26]. Параметры решеток и оптимизированные межслоевые расстояния приведены в табл. 1.

Выявление топологических фаз в исследуемых соединениях проводилось с помощью расчета инварианта  $\mathbb{Z}_2$  [3, 27].

Соединения Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub> кристаллизуются в гексагональной структуре, а PbBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub> – в ромбоэдрической. Поскольку ромбоэдрическую структуру можно представить в виде гексагональной, для удобства сравнения полученных зонных спектров мы рассматривали все три соединения в гексагональной структуре. Кристаллическая решетка каждого из рассматриваемых минералов представляет собой последовательность многослойных блоков, разделенных ван-дер-ваальсовыми промежутками (рис. 1). В соединении PbBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub> эти блоки являются семислойными, а в соединении Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – девятислойными. В случае PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub> имеется два

Все значения приведены в Å. За “нулевой” ( $i = 0$ ) выбран центральный слой блока (в случае фазы C “нулевым” считался центральный слой семислойного блока).

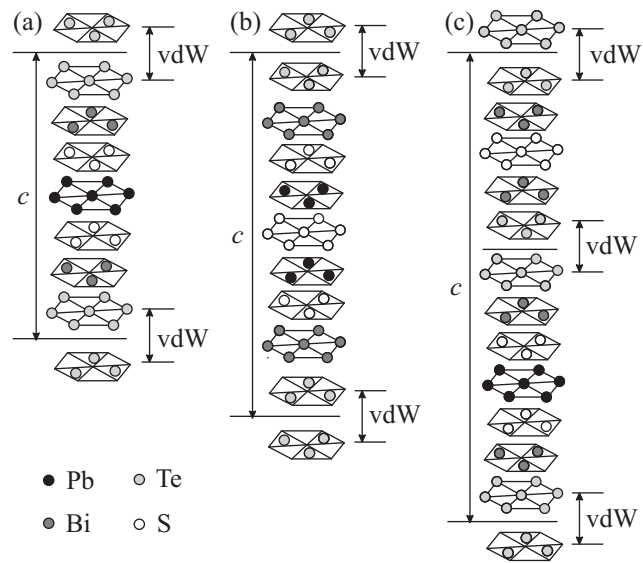


Рис. 1. Кристаллическая структура объемных соединений PbBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (a), Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (b) и PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub> (c). Атомы Pb показаны черным цветом, Bi – темно-серым, Te – светло-серым, S – белым

типа чередующихся блоков: пятислойные и семислойные. В результате этого возможно формирование поверхностей с разными окончаниями.

Расчет инварианта  $\mathbb{Z}_2$  показал, что все три материала являются трехмерными ТИ. На рис. 2 представлены электронные энергетические спектры объемных кристаллов. Видно, что рассматриваемые соединения являются узкозонными полупроводниками. Так, PbBi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>2</sub> и PbBi<sub>4</sub>Te<sub>4</sub>S<sub>3</sub> имеют непрямые запрещенные щели шириной 307 и 318 мэВ соответственно, а Pb<sub>2</sub>Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S<sub>3</sub> – прямую щель шириной

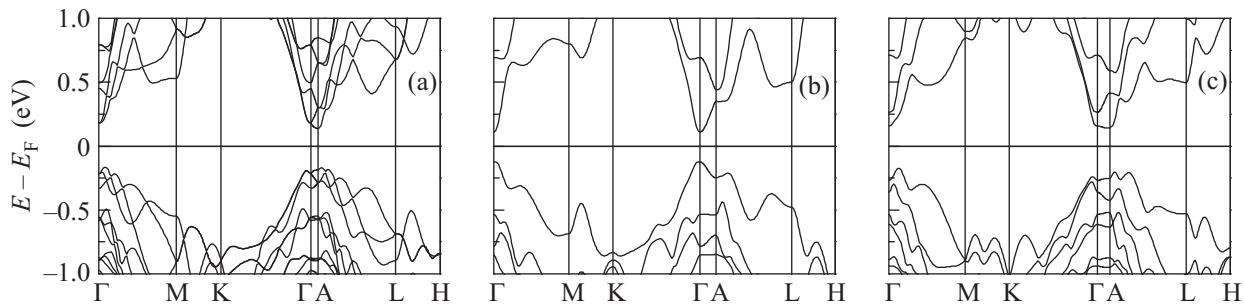


Рис. 2. Электронные спектры объемных кристаллов  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$  (a),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  (b) и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  (c)

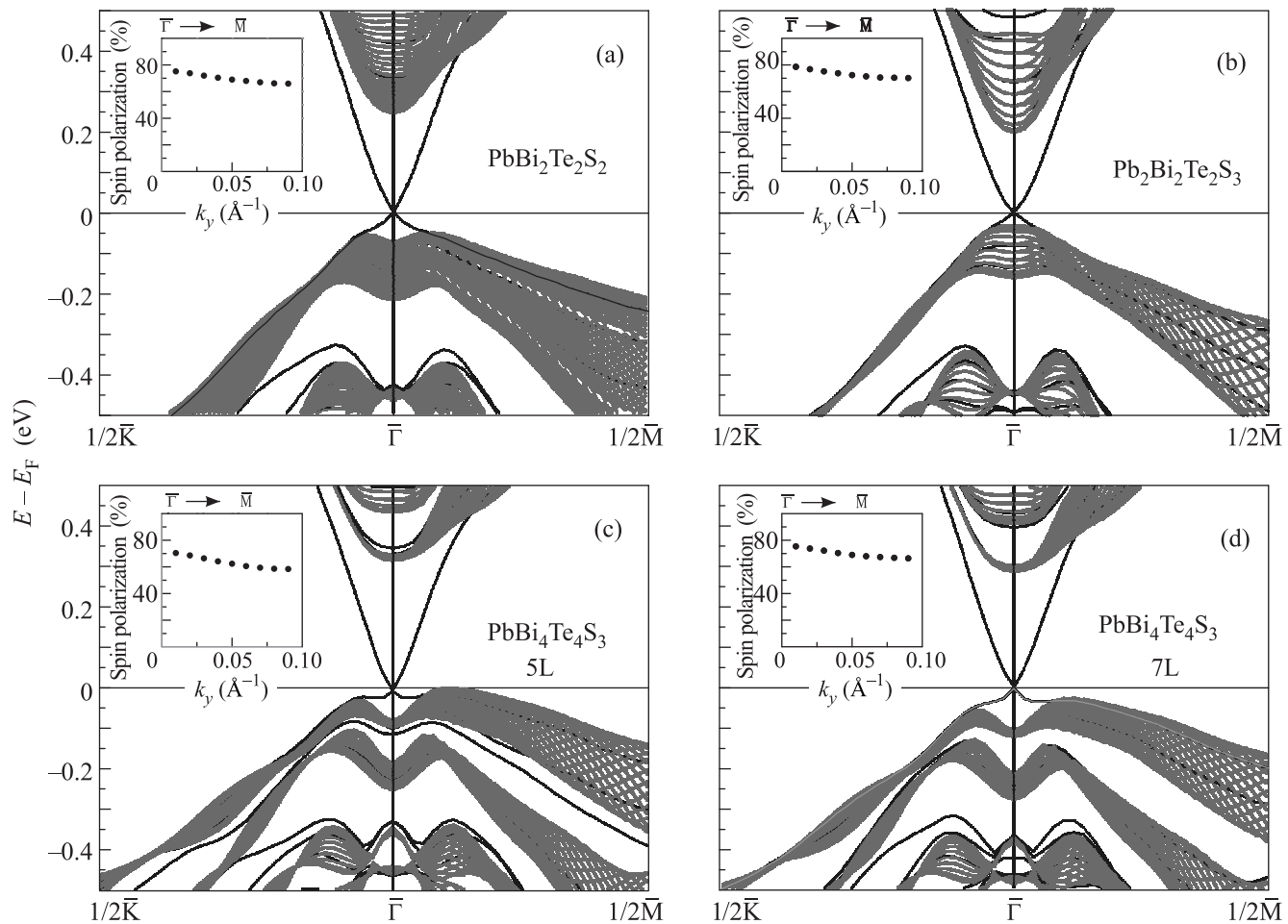


Рис. 3. Электронные спектры (черные линии) и проекции объемных состояний на двумерную зону Бриллюэна (серые линии) пленок  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$  (a),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  (b),  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  с пятислойным окончанием (c) и семислойным окончанием (d). На вставках показана зависимость спиновой поляризации от волнового вектора  $k_y$

234 мэВ. Результаты, полученные с использованием кодов FLEUR и VASP, в целом хорошо согласуются между собой (табл. 2).

Расчеты поверхностной электронной структуры изучаемых соединений проводились в пленочной модели. Толщина пленок  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$  и  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  составляла 35 и 36 атомных слоев соответственно, в

то время как для  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  рассматривались две пленки с различными окончаниями: пятислойным (29 слоев) и семислойным (31 слой). Рассчитанные электронные спектры поверхности (0001) представлены на рис. 3. Видно, что в запрещенной щели исследуемых материалов имеется конус Дирака. В отличие от бинарных ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , в рассматриваемых

Таблица 2

Ширина запрещенной щели (мэВ) в симметричных точках  $\Gamma$  и  $A$ , а также величина минимальной непрямоугольной щели объемных кристаллов

	$\Gamma$	$A$	непрямая щель
$\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$	395 (440)	324 (418)	307 (341)
$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$	234 (322)	602 (543)	– (304)
$\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$	427 (428)	400 (492)	318 (313)

В скобках приведены значения, полученные кодом VASP.

соединениях верхняя половина конуса Дирака хорошо изолирована от объемных состояний. В результате в них будет отсутствовать рассеяние электронов из поверхностных состояний в объемные. В соединениях  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  с семислойным окончанием точка Дирака лежит заметно выше потолка валентной зоны, а в  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  с пятислойным окончанием она на 9 мэВ ниже, в отличие от ситуации в родственном соединении  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$  [16]. Оценка групповой скорости носителей заряда в дираковском конусе показала, что в  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  ее величина практически идентична случаю  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а для  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  групповая скорость несколько выше.

Существенное увеличение ширины запрещенной щели в соединениях  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  дает возможность использовать их в большем диапазоне температур по сравнению с известными ТИ  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ , где запрещенная щель не превышает 200 мэВ [17–19]. Это делает данное семейство минералов привлекательным с точки зрения практических приложений.

На вставках к рис. 3 приведена зависимость среднего значения оператора спина от волнового вектора  $\mathbf{k} = (0, k_y)$ , ориентированного вдоль направления  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ . Величина компоненты  $k_y$  этого вектора изменялась от  $0 \text{ \AA}^{-1}$  (точка  $\bar{\Gamma}$ ) до значения, при котором состояния конуса Дирака попадали в область объемного континуума,  $k_y \sim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ . Видно, что для исследуемых минералов спиновая поляризация одинаковым образом зависит от волнового вектора  $k_y$ . Ее максимум находится вблизи центра зоны Бриллюэна, а при удалении от него спиновая поляризация уменьшается, достигая своего минимума вблизи дна зоны проводимости. Наибольшая спиновая поляризация в окрестности  $\bar{\Gamma}$  наблюдается в  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  ( $\sim 80\%$ ), а наименьшая – в  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  с пятислойным окончанием ( $\sim 70\%$ ). В соединениях же  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  с семислойным окончанием и  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$  спиновая поляризация имеет промежуточное значение ( $\sim 75\%$ ). Столь высокая спиновая поляризация и ее слабая зависимость от волнового вектора являются положи-

тельным фактором с точки зрения практического применения. Это позволяет увеличивать количество электронов (за счет изменения уровня Ферми), участвующих в транспорте, в широком энергетическом интервале без существенного снижения поляризации.

Таким образом, теоретически показано, что серосодержащие минералы  $\text{PbBi}_2\text{Te}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_4\text{S}_3$  являются трехмерными ТИ с широкой запрещенной щелью. Это выгодно отличает их от “родительских” соединений  $\text{PbBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$  и  $\text{PbBi}_4\text{Te}_7$ , где запрещенная щель не превышает 200 мэВ. Конус Дирака в исследованных соединениях хорошо изолирован от объемных состояний и имеет высокую спиновую поляризацию ( $\sim 70\text{--}80\%$ ). Широкие запрещенные щели и высокая спиновая поляризация делают эти материалы перспективными кандидатами на использование в различных практических приложениях при комнатных температурах наряду с хорошо изученным соединением  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

1. B. A. Bernevig, T. L. Hughes, and S.-C. Zhang, *Science* **314**, 1757 (2006).
2. M. König, S. Wiedmann, C. Brune et al., *Science* **318**, 766 (2007).
3. L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
4. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
5. P. Roushan, J. Seo, C. V. Parker et al., *Nature (London)* **460**, 1106 (2009).
6. T. Yokoyama, Y. Tanaka, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 166801 (2009).
7. I. Garate and M. Franz, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 146802 (2010).
8. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 096407 (2008).
9. C. Nayak, S. H. Simon, A. Stern et al., *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1083 (2008).
10. M. Z. Hasan and C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 3045 (2010).
11. X.-L. Qi and S.-C. Zhang, *Phys. Today* **63**(1), 33 (2010).
12. D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian et al., *Nature* **460**, 1101 (2009).
13. Z.-H. Pan, E. Vescovo, A. V. Fedorov et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 257004 (2011).
14. C. Jozwiak, Y. L. Chen, A. V. Fedorov et al., *Phys. Rev. B* **84**, 165113 (2011).
15. K. Kuroda, M. Ye, A. Kimura et al., *Phys. Rev. Lett.* **105**, 146801 (2010).
16. S. V. Eremeev, G. Landolt, T. V. Menshchikova et al., *Nat. Commun.* **3**, 635 (2012).
17. K. Kuroda, H. Miyahara, M. Ye et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 206803 (2012).

18. И. В. Силкин, Ю. М. Коротеев, С. В. Еремеев и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 234 (2011) [JETP. Lett. **94**, 217 (2011)].
19. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010) [JETP. Lett. **91**, 387 (2010)].
20. H. Liu and L. L. Y. Chang, American Miner. **79**, 1159 (1994).
21. E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Phys. Rev. B **24**, 864 (1981).
22. URL: <http://www.flapw.de>
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
24. C. Li, A. J. Freeman, H. J. F. Jansen, and C. L. Fu, Phys. Rev. B **42**, 5433 (1990).
25. G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
26. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1998).
27. L. Fu and C. L. Kane, Phys. Rev. B **76**, 045302 (2007).