

Влияние деформации на электронную структуру и топологические свойства соединений $A^{II}Mg_2Bi_2$ ($A^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$)

Е. К. Петров^{a,c,1}, И. В. Силкин^a, Ю. М. Коротеев^{a,b,c}, Е. В. Чулков^{a,c,d,e}

^aТомский Государственный Университет, 634050 Томск, Россия

^bИнститут физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021 Томск, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный университет, 199034 С.-Петербург, Россия

^dCentro de Física de Materiales (CFM)-Materials Physics Center (MPC), Centro Mixto CSIC-UPV/EHU, 20018 San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

^eDepartamento de Física de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad del País Vasco, Apdo. 1072, 20080 Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

Поступила в редакцию 26 января 2017 г.

После переработки 22 марта 2017 г.

Представлены результаты теоретического исследования электронной структуры и топологических свойств семейства соединений $A^{II}Mg_2Bi_2$ ($A^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$) с использованием точного обмена. Установлено, что в равновесном состоянии соединение Mg_3Bi_2 является полуметаллом, а три других – полупроводниками с прямой фундаментальной энергетической щелью. Предсказывается, что одноосная деформация трехкомпонентных соединений приводит к переходам в топологически нетривиальные фазы: топологический изолятор, топологический и дираковский полуметаллы. Благодаря такому богатому спектру топологически нетривиальных фаз рассмотренные соединения могут представлять интерес для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

DOI: 10.7868/S0370274X17080069

1. В последнее время большое внимание уделяется изучению свойств топологических изоляторов [1–3] и дираковских полуметаллов [4–7], которые интересны в первую очередь из-за особенностей их электронной структуры вблизи уровня Ферми. В электронном энергетическом спектре поверхности топологического изолятора имеется конус Дирака, образованный двумя спин-поляризованными зонами с линейной дисперсией, пересекающимися в точке Дирака на уровне Ферми. При этом фундаментальная энергетическая щель объемного материала инвертирована в окрестности некоторых высокосимметричных точек обратного пространства (так называемых TRIM-точек). Дираковский полуметалл характеризуется присутствием в электронном спектре объемного кристалла конуса Дирака, образованного двукратно вырожденными зонами. В силу своих экзотических свойств, эти материалы являются многообещающими в плане их использования при создании электронных приборов нового поколения. Поэтому поиск соединений с такими свойствами – актуальная задача для создания элементной базы новой электроники.

Принципиально важную роль в образовании топологически нетривиальных состояний материала играет спин-орбитальное взаимодействие. Топологические изоляторы и дираковские полуметаллы, например, такие как Bi_2Te_3 [8], $Pb_2Bi_2Te_5$ [9], Na_3Bi [10], Cd_3As_2 [11] и другие, содержат элементы, обеспечивающие сильное спин-орбитальное взаимодействие. Учитывая это, одним из наиболее простых способов управления топологическими свойствами соединений представляется замещение атомов легких элементов более тяжелыми изоэлектронными аналогами, в результате усиливается спин-орбитальное взаимодействие, и материал может приобрести нетривиальные топологические свойства. Впервые это было показано на системах $Hg_xCd_{1-x}Te$ [12], Bi_xSb_{1-x} [13] и других [14–16] при изменении концентрации x замещающих атомов. Другим способом модификации топологических свойств соединений являются различного рода деформации (гидростатическое сжатие, одноосная деформация и т.п.), в результате которых происходит изменение параметров кристаллической структуры. Наиболее известными реализациями такого подхода являются вызванные внешним давлением топологические переходы в

¹)e-mail: eg901petrov@gmail.com

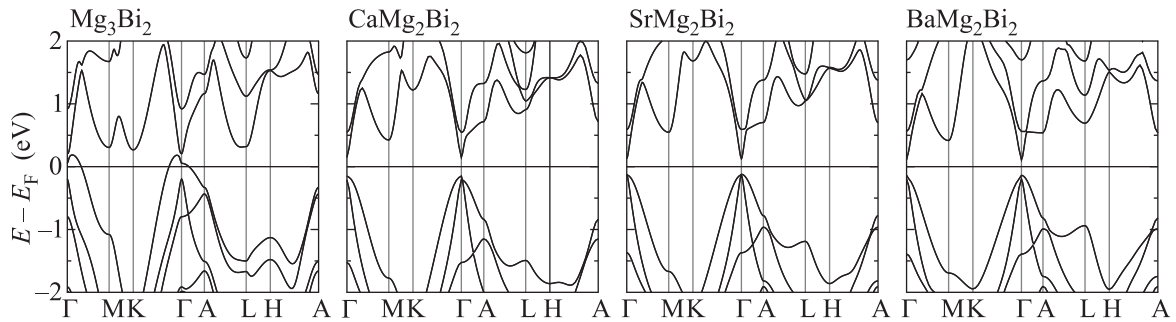


Рис. 1. Электронные энергетические спектры рассматриваемых соединений в равновесном состоянии

соединениях PbTe [17], BiTeI [18], NaBaBi [19] и YbB₆ [20]. Объединение этих двух способов может позволить обнаружить новые соединения, в которых возможно существование топологически нетривиальных фаз при определенных условиях. Реализации этого подхода и посвящена настоящая работа.

2. В данном письме мы представляем результаты первопринципного теоретического исследования электронной структуры и топологических свойств соединений A^{II}Mg₂Bi₂ (A^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba) в равновесном состоянии, под влиянием гидростатического давления и одноосной деформации. Расчеты проведены в рамках формализма теории функционала электронной плотности методом проекционных плоских волн, реализованном в программном коде VASP [21, 22]. При оптимизации параметров кристаллической структуры и положений атомов в элементарной ячейке обменно-корреляционные эффекты учитывались в рамках обобщенного градиентного приближения в форме PBE [23]. Известно, что использование локальных (LDA) и градиентных (GGA) приближений для обменно-корреляционного функционала в расчетах электронной структуры приводит к занижению ширины энергетической щели по сравнению с экспериментальными значениями [24]. Поэтому для расчета энергетических спектров мы использовали улучшенное приближение, включив в расчет точный обмен. Это было сделано за счет использования гибридного обменно-корреляционного функционала HSE06 [25–27], хорошо зарекомендовавшего себя в расчетах электронных свойств полупроводниковых систем [28].

В соединениях с Ca, Sr и Ba полуостовные *s*- и *p*-состояния рассматривались как валентные. Самосогласование электронной плотности было выполнено с использованием сетки *k*-точек 8 × 8 × 6 в полной трехмерной зоне Бриллюэна. Базисный набор включал в себя около 5000 плоских волн в каждой *k*-точке, что соответствует энергии отсечки 400 эВ.

Соединения A^{II}Mg₂Bi₂ (A^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba) кристаллизуются в решетке структурного типа CaAl₂Si₂ (пространственная группа *P* $\bar{3}m1$, точечная группа симметрии 164). Экспериментальные [29, 30] и оптимизированные параметры их кристаллической решетки приведены в табл. 1.

Таблица 1. Экспериментальные (exp) и оптимизированные (opt) параметры кристаллической структуры соединений A^{II}Mg₂Bi₂

Соединение	a_{exp} (Å)	$(\frac{c}{a})_{\text{exp}}$	a_{opt} (Å)	$(\frac{c}{a})_{\text{opt}}$
Mg ₃ Bi ₂	4.67	1.585	4.730	1.584
CaMg ₂ Bi ₂	4.73	1.624	4.803	1.614
SrMg ₂ Bi ₂	4.79	1.656	4.868	1.653
BaMg ₂ Bi ₂	4.86	1.691	4.939	1.693

Расчитанные электронные спектры рассматриваемых соединений приведены на рис. 1. Видно, что Mg₃Bi₂ представляет собой полуметалл, тогда как CaMg₂Bi₂, SrMg₂Bi₂ и BaMg₂Bi₂ являются полупроводниками с прямой фундаментальной энергетической щелью шириной 304, 255 и 249 мэВ соответственно, что согласуется с результатами, полученными в работах [31–34].

На рис. 2 представлены распределения валентной электронной плотности рассматриваемых соединений в плоскости (11 $\bar{2}$ 0). Из рис. 2 следует, что соединение Mg₃Bi₂ характеризуется распределением электронной плотности, типичным для металлов, на фоне которого явно видны “димеры” Bi с ковалентными связями; это, по-видимому, и делает данное соединение полуметаллом. Распределение электронной плотности трехкомпонентных соединений ясно показывает, что замена одного из атомов Mg на его более тяжелый изоэлектронный аналог (Ca/Sr/Ba) приводит к возникновению ионно-ковалентной связи между замещающими атомами и атомами Bi, и, как следствие, соединения становятся полупроводниками. С ростом порядкового номера замещающего

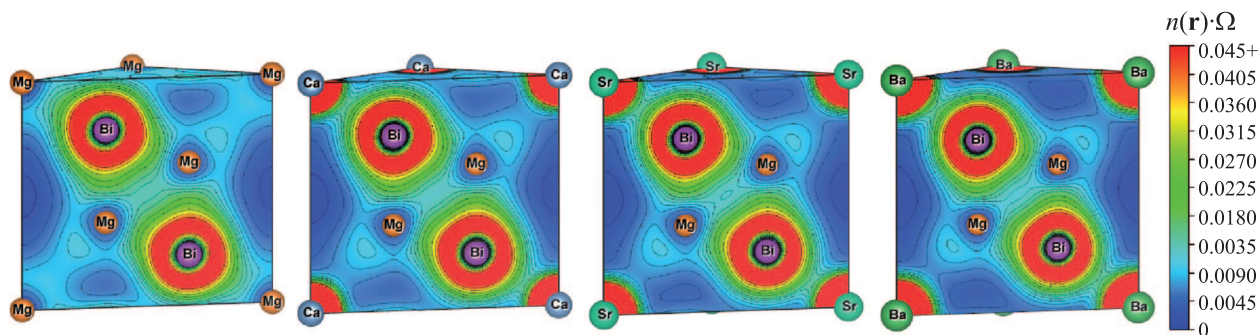


Рис. 2. (Цветной онлайн) Распределения валентной электронной плотности соединений (слева направо) Mg_3Bi_2 , CaMg_2Bi_2 , SrMg_2Bi_2 и BaMg_2Bi_2 в плоскости $(11\bar{2}0)$. Для более наглядной иллюстрации образования и ослабления ионно-ковалентных связей черным цветом показаны изолинии. Значения электронной плотности приведены в безразмерных $(n(\mathbf{r}) \cdot \Omega)$ единицах. Наличие областей повышенной электронной плотности вокруг атомов Ca, Sr и Ba обусловлено учетом полуустовных s - и p -состояний

элемента наблюдается ослабление ковалентного связывания между атомами Bi, что и приводит к уменьшению ширины энергетической щели. Анализ орбитального состава зон трехкомпонентных соединений показал, что энергетическая щель не инвертирована: потолок валентной зоны образован преимущественно p -состояниями Bi, а дно зоны проводимости – s -состояниями Bi и Mg. Следовательно, при нулевом внешнем давлении данные соединения не являются топологическими изоляторами.

Как показали наши расчеты, гидростатическое (всестороннее) сжатие до давлений 15 ГПа не приводит к качественным изменениям электронных спектров рассматриваемых соединений. Дальнейшее увеличение давления приводит к переходу полуметалл – металл в соединении Mg_3Bi_2 , а в трехкомпонентных соединениях – полупроводник – полуметалл без изменения топологических свойств.

3. Ситуация кардинально меняется при одноосной деформации трехкомпонентных соединений в направлении гексагональной оси. Растяжение CaMg_2Bi_2 приводит к постепенному сближению валентной зоны и зоны проводимости (рис. 3). При степени растяжения 6.4% происходит их контакт на уровне Ферми в точке Γ зоны Бриллюэна с образованием четырехкратно вырожденного состояния (точки Дирака), что означает переход в топологическую фазу – дираковский полуметалл. Дальнейшее растяжение смещает точку Дирака в направлении $\Gamma - A$, оставляя ее на уровне Ферми, при этом в плоскости КГМ образуется энергетическая щель с инвертированными краями. Аналогичная картина наблюдается в соединениях SrMg_2Bi_2 (рис. 4) и BaMg_2Bi_2 (рис. 5) с тем лишь отличием, что образование конуса Дирака происходит при меньшей степени растяжения: 5% и 4.6% соответственно.

Одноосное сжатие рассматриваемых соединений вдоль гексагональной оси модифицирует их электронные спектры специфическим для каждого из них образом. Так, в соединении CaMg_2Bi_2 (см. рис. 3) при степенях сжатия от 0 до 5% ширина энергетической щели монотонно уменьшается. При сжатии 5% в окрестности точки Γ наблюдается инвертирование орбитального состава зон вблизи уровня Ферми. В частности, без учета спин-орбитального взаимодействия нижний край энергетической щели формируется p -состояниями Bi, а вторая зона выше уровня Ферми – s -состояниями Mg и Bi. Учет спин-орбитального взаимодействия инвертирует эти состояния, в результате чего нижний край энергетической щели формируется главным образом s -состояниями Mg и Bi, тогда как вторая зона выше уровня Ферми – p -состояниями Bi. Это свидетельствует о том, что при данной степени сжатия материал является топологическим изолятором. При дальнейшем сжатии ширина энергетической щели продолжает уменьшаться, но при этом потолок валентной зоны смещается из точки Γ в направлении $\Gamma - K$, а дно зоны проводимости – в направлении $\Gamma - A$. При сжатии порядка 7% происходит переход в фазу топологического полуметалла: электронный спектр соответствует классическому полуметаллу, однако орбитальный состав зон вблизи уровня Ферми в окрестности точки Γ инвертирован.

В соединении SrMg_2Bi_2 (см. рис. 4) с ростом степени сжатия до 4.8% энергетическая щель постепенно уменьшается и исчезает. В результате образуется конус Дирака, и данное соединение становится дираковым полуметаллом. При дальнейшем сжатии энергетическая щель снова раскрывается, но становится инвертированной в окрестности точки Γ , постепенно увеличиваясь до ширины ~ 70 мэВ при сте-

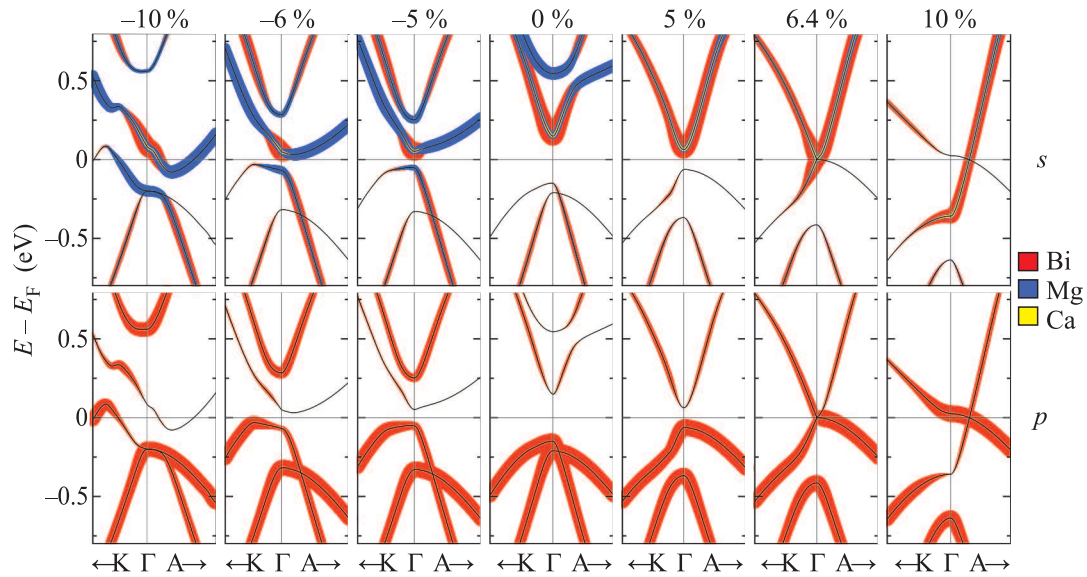


Рис. 3. (Цветной онлайн) Эволюция электронной структуры соединения CaMg_2Bi_2 при одноосном сжатии и растяжении. Цветом (см. легенду) показаны вклады s - (верхний ряд) и p -состояний (нижний ряд) компонентов соединений на фоне электронного энергетического спектра (черные линии). Толщина цветных линий пропорциональна вкладу соответствующих состояний

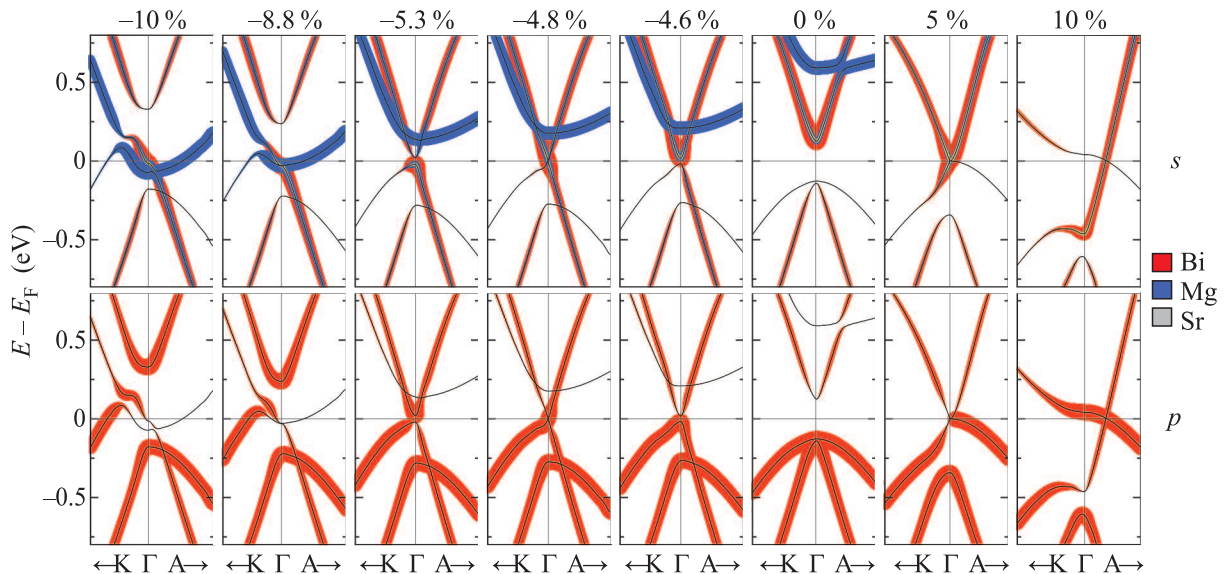


Рис. 4. (Цветной онлайн) Эволюция электронной структуры соединения SrMg_2Bi_2 при одноосном сжатии и растяжении. Обозначения аналогичны использованным на рис. 3

пени сжатия порядка 7%. В этом случае инвертирование наблюдается между s -состояниями всех компонентов соединения и p -состояниями Bi, что свидетельствует о переходе в фазу топологического изолятора. Увеличение степени сжатия приводит к уменьшению ширины энергетической щели в точке Г и смещению потолка валентной зоны в направлении Г – К, в результате чего фундаментальная энергетическая щель закрывается, и материал становится

топологическим полуметаллом. Сжатие до 8.8% приводит к повторному закрытию энергетической щели в точке Г.

При одноосном сжатии соединения BaMg_2Bi_2 (см. рис. 5) фундаментальная энергетическая щель его электронного спектра монотонно уменьшается. При степени сжатия 10% ее ширина составляет ~ 80 мэВ, а орбитальный состав краев щели в окрестности точки Г оказывается инвертированным аналогично то-

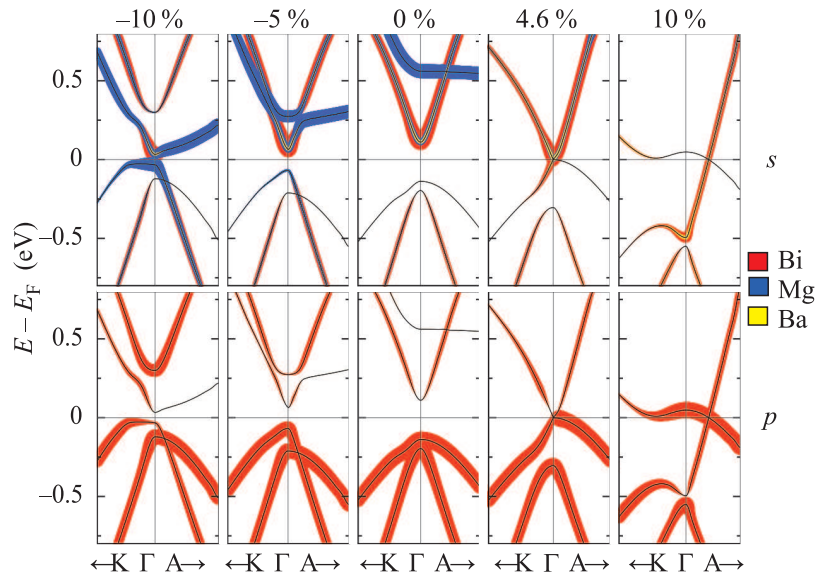


Рис. 5. (Цветной онлайн) Эволюция электронной структуры соединения BaMg_2Bi_2 при одноосном сжатии/растяжении. Обозначения аналогичны использованным на рис. 3

му, как это происходит в соединении CaMg_2Bi_2 при сжатии порядка 5%; это свидетельствует о переходе соединения в фазу топологического изолятора. В отличие от описанных выше трехкомпонентных соединений ни растяжение, ни сжатие Mg_3Bi_2 не приводят к качественным изменениям электронного спектра.

4. Таким образом, в настоящей работе проведено первопринципное теоретическое исследование электронной структуры и топологических свойств группы соединений $\text{A}^{\text{II}}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ ($\text{A}^{\text{II}} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в равновесном состоянии и под влиянием гидростатического давления и одноосной деформации с использованием точного обмена. Показано, что в равновесном состоянии соединение Mg_3Bi_2 является полуметаллом, а CaMg_2Bi_2 , SrMg_2Bi_2 и BaMg_2Bi_2 представляют собой полупроводники с прямой фундаментальной энергетической щелью. В случае гидростатического давления в трехкомпонентных соединениях обнаружен переход полупроводник – полуметалл без изменения топологических свойств.

В результате одноосного растяжения соединения CaMg_2Bi_2 , SrMg_2Bi_2 и BaMg_2Bi_2 из полупроводниковой фазы переходят в фазу дираковского полуметалла. Одноосное сжатие приводит к более богатому спектру наблюдаемых электронных фаз. В соединении CaMg_2Bi_2 реализуется последовательность фазовых переходов полупроводник – топологический изолятор – топологический полуметалл, в соединении SrMg_2Bi_2 – полупроводник – дираковский полуметалл – топологический изолятор – топологический полуметалл, а в BaMg_2Bi_2 – полупроводник – то-

пологический изолятор. Следовательно, открывается возможность управления топологическими свойствами соединений CaMg_2Bi_2 , SrMg_2Bi_2 и BaMg_2Bi_2 путем одноосного растяжения или сжатия. В случае соединения Mg_3Bi_2 ни один из рассмотренных видов деформации не приводит к качественным изменениям электронного спектра и топологических свойств. Благодаря богатому спектру топологически нетривиальных фаз соединения CaMg_2Bi_2 , SrMg_2Bi_2 и BaMg_2Bi_2 могут представлять интерес для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований.

Данное исследование выполнено при поддержке программы “Научный фонд им. Д.И. Менделеева” Томского Государственного Университета (# 8.1.05.2015), гранта Санкт-Петербургского Государственного Университета # 15.61.202.2015, гранта РФФИ # 15-02-02717-а, а также в рамках проекта # 3.9003.2017/П220. Расчеты выполнены с использованием ресурсов вычислительных кластеров SKIF Cyberia Томского Государственного Университета и РЦ ВЦ Санкт-Петербургского Государственного Университета.

1. S. V. Eremeev, Y. M. Koroteev, and E. V. Chulkov, JETP Lett. **91**, 387 (2010).
2. J. Henk, A. Ernst, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov, I. V. Maznichenko, and I. Mertig, Phys. Rev. Lett. **108**, 206801 (2012).
3. M. Z. Hasan and C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. **82**, 3045 (2010).

4. Z. K. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. J. Wang, H. M. Weng, D. Prabhakaran, S.-K. Mo, Z. X. Shen, Z. Fang, X. Dai, Z. Hussain, and Y. L. Chen, *Science* **343**, 864 (2014).
5. S. M. Young, S. Zaheer, J. C. Y. Teo, C. L. Kane, E. J. Mele, and A. M. Rappe, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 140405 (2012).
6. S.-Y. Xu, C. Liu, S. K. Kushwaha et al. (Collaboration), *Science* **347**, 294 (2015).
7. I. Yu. Sklyadneva, I. P. Rusinov, R. Heid, K.-P. Bohnen, P. M. Echenique, and E. V. Chulkov, *Sci. Rep.* **6**, 24137 (2016).
8. H. Zhang, K. He, C.-Z. Chang et al. (Collaboration), *Nat. Phys.* **5**, 438 (2009).
9. I. V. Silkin, Yu. Korotееv, S. Eremееv, G. Bihlmayer, and E. Chulkov, *JETP Lett.* **94**, 217 (2011).
10. Z. Wang, Y. Sun, X.-Q. Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai, and Z. Fang, *Phys. Rev. B* **85**, 195320 (2012).
11. S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, and R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 027603 (2014).
12. M. Orlita, D. M. Basko, M. S. Zholudev, F. Teppe, W. Knap, V. I. Gavrilenko, N. N. Mikhailov, S. A. Dvoretский, P. Neugebauer, C. Faugeras, A.-L. Barra, G. Martinez, and M. Potemski, *Nat. Phys.* **10**, 233 (2014).
13. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Nature* **452**, 970 (2008).
14. L. B. Abdalla, E. P. José, T. M. Schmidt, R. H. Miwa, and A. Fazzio, *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 255501 (2015).
15. I. V. Silkin, Y. M. Korotееv, G. Bihlmayer, and E. V. Chulkov, *Appl. Surf. Sci.* **267**, 169 (2013).
16. S.-Y. Xu, Y. Xia, L. A. Wray, S. Jia, F. Meier, J. H. Dil, J. Osterwalder, B. Slomski, A. Bansil, H. Lin, R. J. Cava, and M. Z. Hasan, *Science* **332**, 560 (2011).
17. P. Barone, T. Rauch, D. D. Sante, J. Henk, I. Mertig, and S. Picozzi, *Phys. Rev. B* **88**, 045207 (2013).
18. I. P. Rusinov, T. V. Menshchikova, I. Y. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, and E. V. Chulkov, *New J. of Phys.* **18**, 113003 (2016).
19. Y. Sun, Q.-Z. Wang, S.-C. Wu, C. Felser, C.-X. Liu, and B. Yan, *Phys. Rev. B* **93**, 205303 (2016).
20. Y. Zhou, D.-J. Kim, P. F. S. Rosa et al. (Collaboration), *Phys. Rev. B* **92**, 241118 (2015).
21. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
22. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1998).
23. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
24. J. P. Perdew, *Int. J. Quantum Chem.* **28**, 497 (1985).
25. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
26. J. P. Perdew, M. Ernzerhof, and K. Burke, *J. Chem. Phys.* **105**, 9982 (1996).
27. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
28. P. J. Hasnip, K. Refson, M. I. J. Probert, J. R. Yates, S. J. Clark, and C. J. Pickard, *Phil. Trans. R. Soc. A* **372**, 20130270 (2014).
29. L. G. Sevastyanova, K. P. Burdina, S. A. Kulinich et al. (Collaboration), *Inorg. Mater.* **42**, 863 (2006).
30. K. Deller and B. Eisenmann, *Zeitschrift für Naturforschung, Teil B: Anorganische Chem., Organische Chem.* **32**, 612 (1977).
31. L. M. Watson, C. A. W. Marshall, and C. P. Cardoso, *J. Phys. F: Met. Phys.* **14**, 113 (1984).
32. R. Xu, R. A. de Groot, and W. van der Lugt, *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7551 (1993).
33. A. F. May, M. A. McGuire, D. J. Singh, R. Custelcean, and G. E. Jellison, *Inorg. Chem.* **50**, 11127 (2011).
34. D. Singh and D. Parker, *J. Appl. Phys.* **114**, 143703 (2013).