

0-790949

На правах рукописи



Меньщикова Татьяна Викторовна

**Электронная структура трехмерных
топологических изоляторов**

01.04.07 Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск 2011

Работа выполнена на кафедре физики металлов в Томском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор.
Чулков Евгений Владимирович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор.
Тютюрев Валерий Григорьевич
кандидат физико-математических наук,
Меньшов Владимир Николаевич

Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт физики полупроводников им.
А.В. Ржанова СО РАН

Защита состоится «8» декабря 2011г. в 16³⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.267.07 при Томском государственном университете, расположенном по адресу: 634050, Томск, пр. Тениша д.36.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан «7» ноября 2011г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник



И.В.

Ивонин И.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Одним из интенсивно развивающихся направлений физики твердого тела является поиск и исследование новых материалов, демонстрирующих уникальные электронные свойства. Использование таких материалов в высокотехнологичных отраслях промышленности, электроники, спинтроники позволит создать приборы нового поколения, обладающих более высокими характеристиками по сравнению с уже существующими. К таким перспективным материалам относится класс узкозонных полупроводников с инвертированной запрещенной щелью, так называемые трехмерные топологические изоляторы (ТИ). Отличительная особенность данных материалов заключается в том, что они, будучи изоляторами (или полупроводниками) в объеме, обладают бесщелевыми состояниями на поверхности (или гранях с обычным изолятором), благодаря которым возможно протекание спин-поляризованного тока практически без потерь энергии. Такие необычные свойства поверхности ТИ дают потенциальную возможность для их использования в новых спинтронных и магнетоэлектрических приборах, а также для создания квантовых компьютеров.

Для эффективного использования топологических изоляторов в практических приложениях необходимо детальное исследование свойств и характеристик их проводящего состояния таких как дисперсия поверхностного состояния и спиновая текстура [1, 2]. В связи с тем, что проводящие свойства поверхности ТИ связаны с особенностями электронной структуры, эффективным методом изучения таких материалов является исследование электронной структуры ТИ с помощью первопринципных теоретических методов. На данный момент наиболее подходящим соединением с точки зрения практического использования является Bi_2Se_3 . Однако, полной информации о спиновой текстуре поверхностного состояния для данного соединения нет, также как и для других широко изучаемых ТИ Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 . Поэтому детальное теоретическое исследование спиновой текстуры поверхностного состояния в этих ТИ является актуальным. В последнее время активный интерес со стороны экспериментаторов также вызывает способы улучшения и управления проводящими свойствами ТИ. Одним из актуальных подходов к получению необходимых в практических приложениях свойств ТИ является поиск новых классов ТИ с различными объемными и поверхностными характеристиками.

Целью диссертационной работы является широкое и детальное теоретическое исследование электронной структуры полупроводниковых систем для выявления новых классов ТИ и возможностей управления их свойствами.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

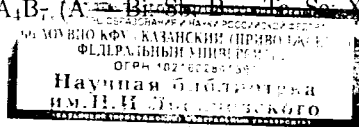
1. Рассчитать и исследовать электронную структуру слоистых тетрадимитоподобных соединений типа $nA^{IV}B^{VI} \cdot mA_2^V B_3^{VI}$ (A^{IV} - Ge, Sn, Pb; A^V - Bi, Sb; B^{VI} - Te, Se, $n=1$; $m=1-3$), $A_2^V B_3^{VI} M$ (M - S, Se, Te) для выявления материалов обладающих свойствами топологических изоляторов.
2. Проанализировать влияние третьего компонента на дисперсию проводящего состояния в найденных топологических изоляторах.
3. Рассчитать и исследовать электронную структуру семейства тройных халькогенидов $TI-A^V-B_2^{VI}$ (A^V -Sb, Bi; B^{VI} -Se, Te) и выявить среди них материалы, которые являются топологическими изоляторами. Выяснить особенности локализации Дираковского состояния в данных соединениях.

Научная новизна работы прежде всего заключается в том, что предсказаны новые топологические изоляторы. Были найдены материалы, которые способны сохранять свои свойства в более широком диапазоне температур по сравнению с уже известными топологическими изоляторами. На основе детального исследования свойств поверхностной электронной структуры найденных новых топологических изоляторов определены пространственное распределение зарядовой плотности Дираковского состояния и его локализация. Впервые исследованы локальные вклады атомов в спиновый момент проводящего состояния как уже известных топологических изоляторов, так и вновь найденных. Выявлена возможность управления пространственной локализацией поверхностного состояния в соединениях типа $A^{IV}B^{VI} \cdot 2A_2^V B_3^{VI}$.

Практическая значимость. Результаты, изложенные в диссертации, могут служить надежным базисом для экспериментального исследования ТИ с целью их дальнейших практических приложений. Вскрытые закономерности могут оказаться полезными для теоретического прогноза свойств новых ТИ и создания эффективных способов управления их свойствами.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Найдено, что слоистые тройные соединения (Bi_2Te_2M , Bi_2Se_2Te , Sb_2Te_2M , M - S, Se; MBi_2Te_4 , M - Pb, Sn, Ge, Yb; MSb_2Te_4 , M - Pb, Sn; $PbBi_2Se_4$; MBi_4Te_7 , MSb_4Te_7 , M - Pb, Sn, Ge; MBi_6Te_{10} , M - Pb, Ge) являются топологическими изоляторами;
2. Существует явная зависимость дисперсии Дираковского состояния в системах типа A_2B_2X и MA_2B_4 , MA_4B_7 , (A^V - Bi, Sb, Pb, Te, Se, X - S,



Se; M Pb, Sn, Ge, Yb) от элементов III, IV и VI групп соответственно, приводящая к модификации свойств проводящего поверхностного состояния.

3. Предсказан новый класс топологических изоляторов – тройные халькогениды на основе теллура $Tl-A^V-B_2^{VI}$ (A^V -Sb, Bi; B^{VI} -Se, Te), имеющие не слоистую структуру.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: Symposium on surface science 2011 "3S'11" (6-12 марта 2011, Baqueira Beret, Lleida, Spain); Международный симпозиум "Нанофизика и наноэлектроника" (14-18 марта 2011, Нижний Новгород, Россия); "Workshop on KKR and Related Greens Function Methods" (8-10 июля 2011, Halle, Germany); X Российская конференция по физике полупроводников (19 - 23 сентября 2011, Нижний Новгород, Россия); 11th "International conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures" (3-7 октября 2011, Санкт-Петербург, Россия).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, 7 тезисов докладов.

Личный вклад автора Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

Структура и объем диссертации Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 118 страниц, из них 106 страниц текста, включая 23 рисунка и 9 таблиц. Библиография включает 102 наименования на 12 страницах.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе кратко излагаются основы теории, объясняющей происхождение нового класса материалов – топологических изоляторов, а также

описаны основные методы расчета электронной структуры твердых тел, использующиеся в настоящей работе.

В первой части главы описаны эффекты (квантовый эффект Холла и квантовый спиновый эффект Холла) приведшие к открытию топологических изоляторов. Первый эффект наблюдается в проводниках с чрезвычайно малой толщиной, которая сравнима с межатомным расстоянием, при низких температурах в присутствии сильных магнитных полей и заключается в дискретной проводимости краевых состояний (квантовые состояния Холла). При этом, ток на противоположных концах двумерной системы течет в противоположных направлениях, а направление обхода однозначно задается знаком квантующего магнитного поля, являющегося причиной того, что взаимодействие электронов с дефектами не приведет к обратному рассеянию. Другими словами, эти краевые состояния весьма устойчивы к дефектам – свойство, роднящее квантовое состояние Холла с ТИ. Предположение о том, что квантовый эффект Холла может иметь место в двумерных системах без магнитного поля привело к открытию второго эффекта – квантового спинового эффекта Холла [3]. Этот эффект наблюдали в двумерных системах, являющихся изоляторами, в которых роль магнитного поля играло спин-орбитальное взаимодействие (СОВ). Следствием этого явилось появление у электронов квантовых спиновых состояний Холла, при которых электроны с противоположно направленными спинами движутся в разных направлениях. В отличие от состояний в квантовом эффекте Холла, проводимость, обусловленная спиновыми состояниями Холла, не обязательно является квантованной и зависит от параметров, характеризующих зонную структуру. При наличии симметрии обращения времени квантовые спиновые состояния Холла защищены от обратного рассеяния на дефектах.

Трехмерные материалы, в которых наблюдается квантовый спиновый эффект Холла, получили название трехмерных топологических изоляторов. Сильное спин-орбитальное взаимодействие в этих материалах приводит к инвертированию зон на краях щели и, как следствие, появлению на поверхности безщелевых спин-поляризованных состояний с дисперсией Дираковского типа. При этом наличие в таких материалах симметрии обращения времени обуславливает отсутствие обратного рассеяния электронов на дефектах. Таким образом, материалы, обладающие свойствами ТИ должны: 1) быть изоляторами или полупроводниками, т.е. иметь в зонном спектре запрещенную щель; 2) обладать сильным спин-орбитальным взаимодействием с энергией, сопоставимой с шириной запрещенной зоны (эти материалы должны содер-

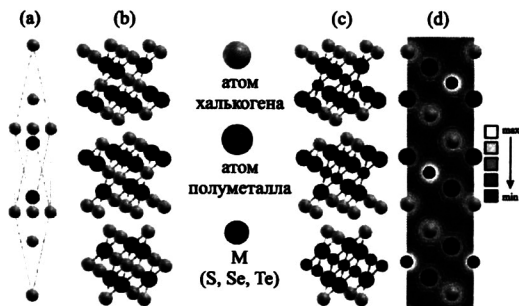


Рис. 1. Кристаллическая структура в (a-b) ромбоэдрическом и гексагональном базисе для бинарных соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 ; (c) гексагональном базисе для тройных соединений Bi_2STe_2 , Bi_2SeTe_2 , Bi_2TeSe_2 , Sb_2STe_2 , Sb_2SeTe_2 ; (d) распределение зарядовой плотности в плоскости сечения $(11\bar{2}0)$ для случая тройных соединений.

жать элементы из правого нижнего угла таблицы Менделеева); 3) иметь инвертированные края запрещенной щели.

Во второй части главы описаны основные методы расчета электронной структуры твердых тел. В данной работе структурная оптимизация и расчеты электронной структуры были проведены в рамках формализма теории функционала плотности, реализованного в программном коде VASP. В рамках данного плосковолнового подхода взаимодействие между ионными остовами и валентными электронами описывалось методом проекционных присоединенных волн. Для описания обменно-корреляционной энергии использовалось обобщенное градиентное приближение. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки, спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации. Сетка k-точек выбиралась $6 \times 6 \times 6$ и $6 \times 6 \times 1$ в случае вычисления объема и пленок соответственно. Для расчета электронной структуры поверхности использовалась модель многослойных повторяющихся пленок, разделенных $\sim 10 \text{ \AA}$ вакуума.

Во второй главе излагаются результаты расчета электронной структуры бинарных соединений Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 и тройных соединений на их основе: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$. Слоистые соединения Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 обладают ромбоэдрической структурой, которую можно представить в виде гексагональной с элементарной ячейкой, содержащей три пятислойных блока (рис. 1(a-b)). Полученные в результате расчета объемные и поверхностные спектры ранее известных ТИ Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 хорошо согласуются с результатами предыдущих экспериментальных

и теоретических работ. Полученная поверхностная электронная структура для бинарных соединений хорошо воспроизводит дисперсию поверхностного состояния в виде конуса Дирака и особенности проекции объемных состояний. В [1] было показано, что анизотропия дисперсии конуса по направлениям ΓM и ΓK проявляется в виде гексагонального искажения изоэнергетического сечения конуса, что может быть причиной внутризонного рассеяния. Близость точки Дирака к области валентных состояний также может приводить к возникновению дополнительного канала рассеяния заряда в объеме [2]. Из всех рассмотренных бинарных соединений только в Bi_2Se_3 , где точкой Дирака располагается на уровне Ферми, поверхностное состояние имеет правильную коническую форму вплоть до дна зоны проводимости. В соединениях же Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 топологическое поверхностное состояние имеет правильную коническую форму только близи точки Дирака. При удалении от нее сечение начинает гексагонально искажаться, а вблизи дна зоны проводимости принимает форму снежинки. Наряду с этим точка Дирака в этих ТИ лежит ниже уровня Ферми. Анализ распределения зарядовой плотности для Дираковского состояния в бинарных соединениях показал, что последнее преимущественно локализовано во внешнем пятислойном блоке и образовано в основном орбиталями полуметалла (Bi, Sb) и орбиталями краевых атомов халькогена (Se, Te). Все указанные орбитали имеют p_z симметрию, за исключением случая Bi_2Te_3 , в котором состояния краевых атомов теллура во внешнем пятислойном блоке имеют симметрию p_{xy} .

Исследование спиновой текстуры в Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 показало, что направление момента спина в поверхностном состоянии соответствует движению по часовой стрелке. В результате анализа локальных вкладов атомов в спиновую текстуру было получено, что наибольшие вклады дают атомы полуметалла (Bi, Sb) внешнего пятислойного блока, а наименьшие – атомы халькогена (Se, Te). В отличие от Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 , в Bi_2Te_3 внешний слой атомов Te обладает противоположным направлением спинового момента т.е. против часовой стрелки, что является следствием модификации локального потенциала, вызванного другой симметрией орбиталей.

Структура тройных халькогенидов (Bi_2Te_2S , Bi_2Te_2Se , Bi_2Se_2Te , Sb_2Te_2S , Sb_2Te_2Se) отличается от бинарных лишь заменой атома центрального слоя в каждом пятислойном блоке на третий элемент (S, Se, Te). Связи внутри таких пятислойных блоков, как и в бинарных соединениях, преимущественно носят ионно-ковалентный характер, в то время как между ними действуют слабые силы ван-дер-Ваальса (рис. 1(c-d)). Расчет электронный структуры

объема показал, что данные соединения являются узкозонными полупроводниками, причем величина запрещенной щели в $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$ заметно больше, а в $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ – меньше, чем в соответствующих родственных соединениях. Анализ орбитального состава состояний, образующих края щели как при учете СОВ, так и без него показал, что для всех тройных соединений имеется инвертирование состояний в окрестности точки Γ . Как и в случае бинарных соединений, в тройных потолок валентной зоны (с учетом СОВ) преимущественно образован состояниями полуметалла (Bi , Sb), а дно зоны проводимости – состояниями халькогена (Se , Te). Наличие инверсии состояний в окрестности точки Γ свидетельствует о том, что тройные соединения ($\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{S}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{Se}$) являются ТИ. Во всех тройных соединениях на поверхности (0001) формируется единственное поверхностное состояние, локализованное в пределах внешнего пятислойного блока, в виде конуса Дирака в центре зоны Брюллиэна со спиновой поляризацией направленной по часовой стрелке. В $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ дисперсия конуса, а также локальные вклады атомов в спиновую текстуру проводящего состояния подобны Bi_2Se_3 , однако запрещенная щель в данном тройном соединении значительно меньше. Замена центрального слоя в другом бинарном соединении Bi_2Te_3 на Se приводит к еще более искаженной форме конуса и к большему опусканию точки Дирака в долину валентных состояний по сравнению с Bi_2Te_3 . Однако, щель в проекции объемных состояний, а также в точке $\bar{\Gamma}$ увеличивается, а направление спинового момента внешнего слоя атомов Te в пятислойном блоке становится направленным по часовой стрелке, как и на остальных атомах (рис. 2). В случае же с $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ дисперсия конуса обладает меньшей анизотропией, но точка Дирака по-прежнему находится под уровнем Ферми. При этом, внешний слой атомов Te имеет противоположное направление спина относительно остальных атомов только для 2-х сечений (вблизи точки Дирака и на уровне Ферми), однако вблизи дна зоны проводимости направление спина меняется на противоположное (рис. 2). Замена центрального слоя Te на Se в Sb_2Te_3 приводит к тому, что точка Дирака смещается к центру щели, однако форма конуса обладает всеми особенностями родственного соединения. Также происходит перераспределение локальных вкладов атомов в спиновую текстуру: преимущественный вклад вносят атомы теллура и центральный атом селена, а наименьший – атомы сурьмы. В случае с S точка Дирака также находится в объемной щели, а конус становится более совершенным по сравнению с описанными выше случаями: гексагональное искажение конуса начинает проявляться лишь вблизи дна зоны проводимости.

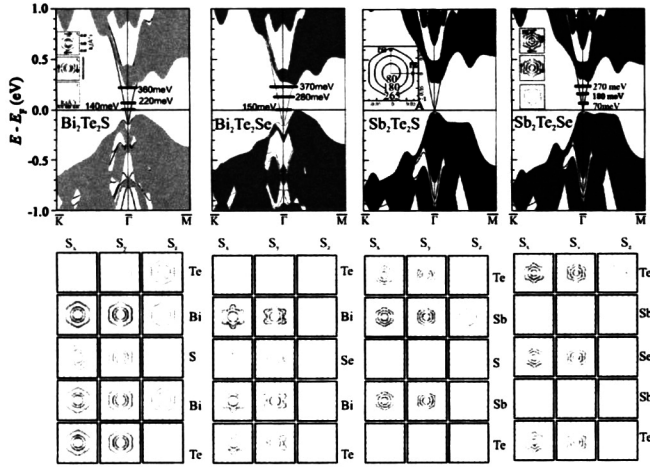


Рис. 2. Верхняя панель: зонные спектры поверхности (0001) тройных соединений (оттенками синего цвета изображена проекция объемных электронных состояний, сплошные линии – спектр 30-слойных пленок) и изонэнергетические сечения Дираковского состояния (красные линии) при различных энергиях конуса, цветом показано направление спина, представленного в виде компонент S_x , S_y и S_z ; нижняя панель: локальные вклады атомов внешнего пятислойного блока в спиновую текстуру для Дираковского состояния при различных энергиях.

Локальные вклады атомов в спиновую текстуру целом напоминает ситуацию в Sb_2Te_3 (рис. 2). Последние два соединения, Sb_2Te_2S , Sb_2Te_2Se , являются наиболее привлекательными для практических приложений среди всех рассмотренных систем. Результаты второй главы опубликованы в работах [A1, A2].

В третьей главе рассмотрена электронная структура объема и поверхности гомологических рядов слоистых соединений типа $nA^{IV}B^{VI} \cdot mA_2^V B_3^{VI}$ (A^{IV} - Ge, Sn, Pb; A^V - Bi, Sb; B^{VI} - Te, Se), где $n = 1; m = 1 - 3$. Кристаллическую структуру соединений типа $A^{IV}B^{VI} \cdot A_2^V B_3^{VI}$ можно представить как вставку бислоев PbTe, SnTe, GeTe, PbSe в центр пятислойных блоков Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 или Bi_2Se_3 . Гексагональная элементарная ячейка соединений этого типа представляет собой чередование трех семислойных блоков вдоль гексагональной оси «с» (21 атом в элементарной ячейке). Элементарная ячейка группы соединений типа $A^{IV}B^{VI} \cdot 2A_2^V B_3^{VI}$ в гексагональном базисе имеет 12 атомов и представляет собой чередование в направлении гексагональной оси двух типов блоков: пятислойные блоки $A_2^V B_3^{VI}$ и семислойные блоки $A^{IV}A_2^V B_4^{VI}$

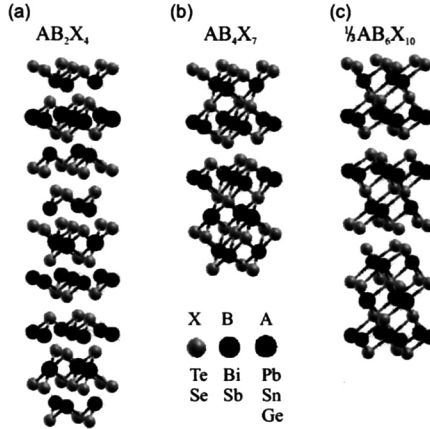


Рис. 3. Кристаллическая структура в гексагональном базисе для соединений типа (a) $A^{IV}B^{VI} \cdot A_2^V B_3^{VI}$; (b) $A^{IV}B^{VI} \cdot 2A_2^V B_3^{VI}$; (c) $A^{IV}B^{VI} \cdot 3A_2^V B_3^{VI}$

(рис. 3(b)). В последней группе соединений $A^{IV}B^{VI} \cdot 3A_2^V B_3^{VI}$ элементарная ячейка имеет вид чередующихся вдоль оси «с» семи- и двух пятислойных блоков (рис. 3(c)). Последние две группы соединений особенно интересны т.к. в них возможно формирование поверхности с разным типом окончания. Расчет объемных спектров указанных соединений показал, что все они являются узкозонными полупроводниками. Причем в $PbBi(Sb)_2Te_4$, $PbSb_4Te_7$ и $PbBi_2Se_4$ величина запрещенной щели превосходит значение в Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и Bi_2Se_3 соответственно. Для большинства рассмотренных соединений (MBi_2Te_4 , $M = Pb, Sn, Ge$; MSb_2Te_4 , $M = Pb, Sn$; $PbBi_2Se_4$; MBi_4Te_7 , MSb_4Te_7 , $M = Pb, Sn, Ge$; MBi_6Te_{10} , $M = Pb, Ge$) имеет место инвертирование состояний, образующих края запрещенной щели, что является признаком ТИ.

Во всех найденных ТИ на поверхности (0001) формируется единственный конус Дирака в центре зоны Бриллюэна со спиновой поляризацией направленной по часовой стрелке. В случае соединений типа $A^{IV}B^{VI} \cdot A_2^V B_3^{VI}$ поверхностное состояние преимущественно локализовано во внешнем семи-слойном блоке, причем в соединениях на основе Bi_2Te_3 орбитали внешнего слоя атомов теллура (со стороны вакуума) также имеют p_{xy} симметрию в отличие от остальных состояний (p_z) формирующих это состояние (рис. 4(b)).

В случае $PbBi_2Te_4$ точка Дирака поднимается на уровень потолка валентной зоны и увеличивается объемная щель в сравнении с Bi_2Te_3 . Форма

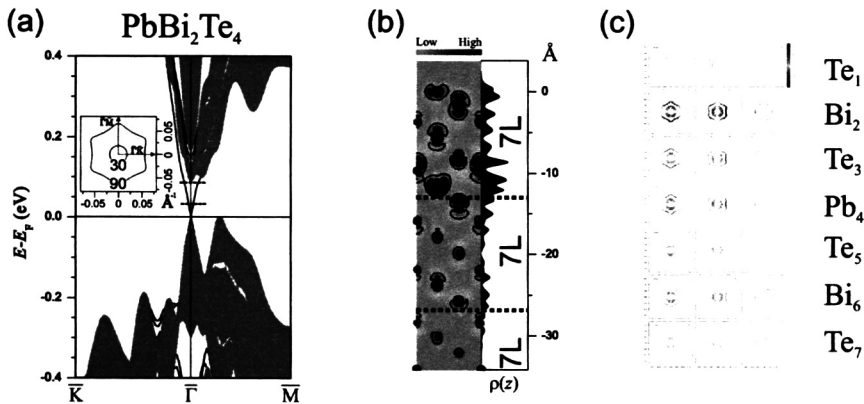


Рис. 4. (а) Электронная структура поверхности (0001) PbBi_2Te_4 , на вставке приведены изоэнергетические сечения Дираковского состояния; (б) пространственное распределение зарядовой плотности Дираковского состояния в точке Γ в плоскости сечения (1120) и зарядовая плотность этого состояния усредненная в плоскости xu ; (в) локальные вклады атомов внешнего семислойного блока в спиновый момент для дираковского состояния при различных энергиях.

конуса в данном соединении более совершенная: анизотропия поверхностного состояния начинает появляться только вблизи дна зоны проводимости в виде гексагонального искажения контура сечения. Анализ показал, что внешний слой атомов теллура имеет ту же особенность в направлении спина, что и ранее рассмотренные соединения на основе Bi_2Te_3 : спин для данного слоя атомов направлен в противоположном направлении по сравнению с остальными атомами в блоке. В оставшихся соединениях, кроме SnBi_2Te_4 , точка Дирака пиннирует уровень Ферми и практически отсутствует анизотропия в поверхностном состоянии. Среди них наиболее привлекательными соединениями с практической точки зрения является PbBi_2Se_4 за счет идеальной дисперсии поверхностного состояния, хорошо изолированной от объемных состояний точкой Дирака и наибольшей величиной щели.

Поверхность в классе материалов типа MBi_4Te_7 , MSb_4Te_7 ($M = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge}$), также как и в предыдущих соединениях, будет образовываться расколом по ван-дер-Ваальсовскому промежутку, однако за счет наличия в структуре этих соединений 2-х типов блоков возможно формирование двух видов окончания поверхности: как семислойного, так и пятислойного. Дальнейшее описание особенностей Дираковского состояния будет приведено, в качестве

состояние на поверхности с 5-ти слойным окончанием лежит на глубине 10-25 Å ниже поверхностного слоя, что делает это состояние более устойчивым к различным модификациям поверхности в отличие от описанных ранее соединений. Подобная локализация Дираковского состояния является следствием специфики инвертирования краев щели в результате СОВ. Наряду с этим при удалении от центра зоны Брюллиэна происходит изменение в локализации поверхностного состояния: зарядовая плотность поверхностного состояния перераспределется во внешний пятислойный блок. Такие особенности в пространственном распределении поверхностного состояния позволяют варьировать глубину локализации проводящего состояния путем смещения уровня Ферми. Еще одним отличием поверхности с 5-ти слойным окончанием является присутствие дополнительных состояний в зоне проводимости (~ 0.25 eV) и локальной валентной $\bar{\Gamma}$ щели в окрестности -0.2 eV. Дисперсия последнего, а также распределение зарядовой плотности идентичны Дираковскому состоянию в Bi_2Te_3 . Фактически, поверхностное состояние бинарного соединения сохраняется при 5-ти слойном окончании поверхности в локальной $\bar{\Gamma}$ – щели.

В следующей группе соединений типа $\text{M}\text{Bi}_6\text{Te}_{10}$ ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Ge}$) инвертирование краев щели происходит так же, как и в соединениях AB_4X_7 . В данном классе соединений поверхность будет иметь 3 различных типа окончания: 7-, 5-, 5-5-слойные блоки. Для примера все последующее обсуждение будет проведено для $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ т.к. для $\text{GeBi}_6\text{Te}_{10}$ наблюдается аналогичная ситуация. В случае 7-ми и 5-ти слойного окончания ситуация подобна PbBi_4Te_7 . В случае же, когда поверхность оканчивается двумя пятислойными блоками локализация проводящего состояния подобна родственному соединению Bi_2Te_3 . Однако, поверхностное состояние при таком окончании образует конус с точкой Дирака находящейся в локальной объемной щели валентной зоны. Из всех рассмотренных соединений наиболее привлекательными для практических приложений являются PbBi_2Se_4 , $\text{PbBi}(\text{Sb})_2\text{Te}_4$, PbBi_4Te_7 , PbSb_4Te_7 Результаты второй главы опубликованы в работах [A3, A4, A2, A5, A6, A7].

В четвертой главе рассмотрен новый класс материалов из семейства тройных халькогенидов $\text{Tl-A}^V\text{-B}_2^{\text{VI}}$ ($\text{A}^V\text{-Sb, Bi; B}^{\text{VI}}\text{-Se, Te}$), гексагональная структура которых представляет собой чередование последовательности атомных слоев $\text{Tl-B}^{\text{VI}}\text{-A}^V\text{-B}^{\text{VI}}\text{-...}$. Между слоями $\text{A}^V\text{-B}^{\text{VI}}$ формируются сильные ковалентные связи, обуславливая короткое межплоскостное расстояние между этими слоями, а связь между таллием и B^{VI} слабее и носит ионный характер. В отличие от ранее рассмотренных соединений, материалы данного класса являются более прочными за счет отсутствия в кристаллической

структуре ван-дер-ваальсовских промежутков. Поверхность в данном классе соединений вероятнее всего будет образовываться расколом между слоями Tl и V^{VI} , а электронная структура будет иметь более сложный вид в результате разрушения химических связей между атомными слоями. Расчет объемной электронной структуры показал, что все рассмотренные соединения являются ТИ, а на их поверхности оканчивающейся $Te(Se)$ (инвертирование красв запрещенной щели происходит благодаря атома полуметалла и халькогена) можно ожидать появления поверхностного состояния с линейной дисперсией в виде конуса Дирака.

Для вычисления электронной структуры поверхностей (0001) использовались 39-ти слойные пленки с $Te(Se)$ окончанием. Расчеты показали, что в окрестности точки $\bar{\Gamma}$ имеется поверхностное состояние образующее конус Дирака, однако при данной толщине пленки наблюдается зонное расщепление в $\bar{\Gamma}$, вызванное сильным взаимодействием противоположных поверхностей пленки т.к. данное состояние проникает глубоко в объем и полностью не затухает даже в центре пленки. Наряду с этим, в области проектированной объемной щели вблизи уровня Ферми возникают дополнительные расщепленные по спину (тривиальные) поверхностные состояния, локализованные лишь в нескольких внешних атомных слоях.

В случаях $TlBiTe_2$ и $TlBiSe_2$ вычисленная электронная структура поверхности для $Te(Se)$ окончания поверхности хорошо воспроизводит особенности проекции объемных состояний вблизи точки $\bar{\Gamma}$, а также сам конус, полученные в эксперименте [4]. Однако, полученные в теоретическом расчете тривиальные поверхностные состояния не были обнаружены в эксперименте. Возможной причиной этого может быть загрязнение поверхности адсорбатами или собственными дефектами, которые убивают поверхностное состояние. Для проверки этой гипотезы необходимы дополнительные экспериментальные данные. Топологическое состояние в $TlBiTe_2$ и $TlBiSe_2$ имеет идеальную форму вплоть до дна зоны проводимости. Дополнительно в данной работе для $TlBiSe_2$ были рассмотрены другие типы окончания поверхности (Bi, Tl). Расчет электронной структуры для этих поверхностей показал, что различный тип окончания не влияет на наличие Дираковского конуса, однако положение точки Дирака зависит от окончания поверхности. Наряду с этим в спектре остаются тривиальные поверхностные состояния, а их заселенность соответствует валентности атомов образующих поверхность. Результаты третьей главы опубликованы в работах [A8, A2, A9, A10].

В Заключение отражены основные выводы.

1. В работе было предсказано, что тройные соединения ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{M}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{M}$, $\text{M} = \text{S, Se}$; MBi_2Te_4 , $\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge, Yb}$; MSb_2Te_4 , $\text{M} = \text{Pb, Sn}$; PbBi_2Se_4 ; MBi_4Te_7 , MSn_4Te_7 , $\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge}$; $\text{MBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{M} = \text{Pb, Ge}$) являются топологическими изоляторами.
2. В соединениях ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{M}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{M}$, $\text{M} = \text{S, Se}$; MBi_2Te_4 , $\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge, Yb}$; MSb_2Te_4 , $\text{M} = \text{Pb, Sn}$; PbBi_2Se_4) поверхностное состояние локализовано во внешнем 5-ти (7-ми) слоевом блоке. В соединениях на основе Bi_2Te_3 локальный спиновый момент на внешнем слое атомов имеет противоположное направление относительно других атомов пятислойного блока, что является следствием отличной симметрии орбиталей атомов внешнего теллура.
3. В соединениях типа $A^{IV}B^{VI} \cdot (2-3)A_2^VB_3^{VI}$ локализация Дираковского состояния в центре зоны Бриллюэна зависит от типа окончания поверхности: при 7-ми слоевом оно локализуется во внешнем семислойном блоке, в то время как при 5-ти — в подповерхностном, что делает его более устойчивым к различным модификациям поверхности. При удалении от центра зоны Бриллюэна в случае 5-ти слоевого окончания зарядовая плотность поверхностного состояния перераспределяется во внешний блок. Вследствие этого появляется возможность управления локализацией Дираковского состояния за счет смещения уровня Ферми.
4. Выявлена модификация поверхностной электронной структуры тройных соединений от третьего элемента: во всех топологических изоляторах типа $\text{MBi}(\text{Sb})_2\text{Te}_4$ и $\text{MBi}(\text{Sb})_4\text{Te}_7$ ($\text{M} = \text{Pb, Sn, Ge}$) соединения, содержащие Pb имеют величину щели больше, чем в соответствующих бинарных Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , в то время как с Ge — значительно меньше. Анизотропия дисперсии поверхностного состояния уменьшилась во всех случаях, кроме соединений с Sn. В соединениях $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{M}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $\text{Sb}_2\text{Te}_2\text{M}$ ($\text{M} = \text{S, Se}$) только лишь в последних 2-х произошло существенное изменение в поверхностном электронном спектре: точка Дирака сместилась в направлении центра объемной щели, а дисперсия поверхностного состояния в случае с S стала практически линейной. Наряду с этим, в соединении $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ произошло изменение в направлении вращения спинового момента на внешнем атоме теллура пятислойного блока: направление момента на этом слое стало направленным по часовой стрелке также как и в остальных атомах.

5. Среди рассмотренных тройных соединений наиболее привлекательными для практических приложений являются соединения Sb_2Te_2S , Sb_2Te_2Se , $PbBi_2Se_4$, $PbBi(Sb)_2Te_4$, $PbBi_4Te_7$, $PbSb_4Te_7$ благодаря практически идеальному конусу и сравнительно большой величине запрещенной щели.
6. Соединения $Tl-A^V-B_3^{VI}$ (A^V -Sb, Bi; B^{VI} -Se, Te), имеющие не слоистую структуру, являются новым классом топологических изоляторов. На поверхности данных соединений паряду с Дираковским состоянием в результате обрыва химической связи при раскалывании кристалла возникают дополнительные расщепленные по спину (тривиальные) поверхностные состояния. Топологическое состояние в $TlBiTe_2$ и $TlBiSe_2$ имеет идеальную форму вплоть до дна зоны проводимости.

Список публикаций

- A1. Меньщикова Т. В., Еремеев С. В., Чулков Е. В. О происхождении состояний двумерного электронного газа на поверхности топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. С. 110-115.
- A2. Chulkov E. V., Eremeev S. V., Menshikova T. V., et al. Electronic structure of topological insulators: theory and experiments // Труды XV международного симпозиума "Нанофизика и микроэлектроника". Нижний Новгород, Россия: 2011. 14-18 марта 2011. P. 118.
- A3. Меньщикова Т. В., Еремеев С. В., Коротцев Ю. М., Чулков Е. В. Гомологические серии на основе бинарных халькогенидов: эффективный метод управления поверхностной электронной структурой топологических изоляторов // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 93, № 1. С. 18-23.
- A4. Chulkov E. V., Menshikova T. V., Vergniory M., et al. Electronic structure of topological insulators // Symposium on surface science 2011 "3S'11-3". Baqueira Beret, Lleida, Spain: 2011. 6-12 март. Pp. 96-97.
- A5. Еремеев С. В., Коротцев Ю. М., Меньщикова Т. В., et al. Слоистые халькогениды в квазибинарных системах $A^IVB^{VI}-A_2^VB_3^{VI}$: эффективный способ модификации конуса Дирака // X Российская конференция по физике полупроводников. Нижний Новгород, Россия: 2011. 19-23 сентября. С. 253.

- A6. Ereemeev S. V., Korotceev Y. M., Menshchikova T. V. Exotic surface state in new series of topological insulators // 11th International conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures. St. Petersburg: 2011. 3-7 october. P. 210.
- A7. Menshchikova T. V., Ereemeev S. V., Chulkov E. V. Dependence of the dispersion of surface state in MBi_2Te_3 (M = Ge, Sn, Pb) topological insulators on the M component // 11th International conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures. St. Petersburg: 2011. 3-7 october. P. 214.
- A8. Ereemeev S. V., Bihlmayer G., Vergniory M. et al. *Ab initio* electronic structure of thallium-based topological insulators // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 83. P. 205129.
- A9. Ereemeev S. V., Bihlmayer G., Vergniory M. G., et al. *Ab initio* electronic structure of thallium-based topological insulators // Workshop on KKR and related Greens function methods. Halle, Germany: 2011. 8-10 july. P. 52.
- A10. Vergniory M. G., Menshchikova T. V., Ereemeev S. V., et al. Electronic structure and surface properties of Bi-based topological insulators // 11th International conference on atomically controlled surfaces, interfaces and nanostructures. St. Petersburg: 2011. 3-7 october. P. 215.

Цитированная литература

1. Kuroda K., Arita M., Miyamoto K. et al. Hexagonally deformed fermi surface of the 3D topological insulator Bi_2Se_3 // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 105. P. 076802.
2. Park S. R., Jung W. S., Kim C. et al. Quasiparticle scattering and the protected nature of the topological states in a parent topological insulator Bi_2Se_3 // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 041405.
3. Murakami S., Nagaosa N., Zhang S.-C. Spin-Hall insulator // Phys. Rev. Lett. 2004. Vol. 93. Pp. 156804 1.
4. Chen Y., Liu Z., Analytis J. G., et al. Observation of single dirac cone topological surface state in compounds TlBiTe_2 and TlBiSe_2 from a new topological insulator family // arXiv:1006.3843v1. 2010.


Подписано к печати 07.11.2011. Формат 60x84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 1,04. Уч.-изд.л. 0,94.
Заказ 1633-11. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества

Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru

102