

ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Кафедра квантовой механики  
Направление «физика»



**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ  
ТОНКИХ ПЛЕНОК  $KNA_2VI$**

Бакалаврская диссертация студента  
**Бакалова Анатолия Эдуардовича**

Научный руководитель:  
д. ф.-м. н., проф. **Чулков.Е.В.**

Рецензент:  
д. ф.-м. н., проф. **Ульянов С.В.**

Санкт-Петербург  
2017

## Содержание

<b>Введение.....</b>	<b>3</b>
<b>Часть I.....</b>	<b>5</b>
1.1 Элементы теории.....	5
1.1.1 Эффект Холла.....	5
1.1.2 Топологический порядок и поверхностные состояния.....	7
1.2 Методы расчета электронной структуры.....	11
1.2.1 Теория функционала плотности.....	11
1.2.2 Обмен и корреляции.....	13
1.2.3 Решение уравнений.....	14
1.2.4 Метод проекционных присоединенных волн.....	15
<b>Часть II.....</b>	<b>17</b>
2.1 Введение.....	17
2.2 Электронная структура объема $\text{KNa}_2\text{Bi}$ .....	18
<b>Часть III.....</b>	<b>22</b>
3.1 Введение.....	22
3.2 Поверхность с окончанием, содержащим атомы K и Bi.....	24
3.3 Поверхность с окончанием, содержащим атомы Na.....	28
<b>Заключение.....</b>	<b>30</b>
<b>Литература.....</b>	<b>31</b>

# Введение

Свойства поверхностей кристаллических твёрдых тел привлекают значительный интерес исследователей, что связано с развитием электроники и появлением новой полупроводниковой техники.

На сегодняшний день, наравне с хорошо зарекомендовавшими себя полупроводниковыми соединениями, интенсивно исследуются материалы с топологическими нетривиальными свойствами, на основе которых ожидается создание новых электронных устройств. К примеру, предполагается, что такие материалы со временем заменят медные контакты в компьютерных чипах. Кроме того, они могут быть использованы для фотодетектирования, создания умножителей частоты, магнитной памяти, а также других приборов. В целом, основанные на таких материалах устройства будут обладать более высокой скоростью выполнения операций, потреблять значительно меньше энергии, и выгодно отличаться своими размерами от приборов традиционной электроники.

К таким материалам относится открытый не так давно класс полупроводниковых соединений, именуемых топологическими изоляторами (ТИ). Данный класс характеризуется наличием особых поверхностных состояний (топологические состояния), в которых электроны защищены различными симметриями (симметрия обращения времени или кристаллическая симметрия) от обратного рассеяния на дефектах.[1] Следует отметить, что возникновение топологических состояний возможно также в металлических и полуметаллических системах, таких как квантовые ямы  $HgTe-CdTe$  .[2,3] Вследствие этого, для таких систем также применяют название «топологический изолятор» несмотря на наличие металлических свойств в объеме.

**Актуальность работы.** В настоящее время эффективная разработка приборов электроники и спинтроники напрямую сопряжена с предварительными теоретическими исследованиями электронной структуры входящих в них материалов. Именно особенности электронной структуры ТИ определяют все их топологические свойства. Поэтому имеется огромный научный интерес, к изучению причин возникновения и дисперсии электронных состояний в ТИ.

**Целью** данной работы является исследование электронной структуры объема и поверхности соединения  $KNa_2Bi$ .

Для достижения заявленной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Расчет, описание и объяснение объемной электронной структуры  $KNa_2Bi$ .
2. Выявление влияния учёта спин-орбитального взаимодействия, учёта многочастичных эффектов в рамках теории функционала плотности, а также получаемых в ходе оптимизации параметров кристаллической структуры на электронную структуру объема  $KNa_2Bi$ .
3. Расчет, описание и объяснение электронной структуры поверхности  $KNa_2Bi$ .

**Научная новизна работы** заключается в том, что для  $KNa_2Bi$  впервые было проанализировано влияние приближения для обменно-корреляционного функционала в рамках теории функционала плотности, а также параметров кристаллической структуры на спектр объемных состояний вблизи уровня Ферми. Впервые, в рамках теории функционала электронной плотности исследована электронная структура поверхности  $KNa_2Bi$  и проанализирована ее эволюция в зависимости от разных типов окончаний поверхности.

**Практическая значимость.** Результаты данного исследования могут служить надежным фундаментом для последующего экспериментального исследования соединения  $KNa_2Bi$ .

# Часть I

## 1.1 Элементы теории

### 1.1.1 Эффект Холла

Открытие топологических изоляторов является важным результатом трудов в области физики твердого тела. Такие материалы классифицируются при помощи понятия топологического порядка, речь о котором пойдет позже. Одним из первых, кто столкнулся с подобной характеристикой был Клаус фон Клитцинг в 1980 году.[5] При исследовании эффекта Холла в полевом транзисторе с низкой температурой и большим значением внешнего магнитного поля были обнаружены особые поверхностные состояния, характеризующиеся плато на графике зависимости сопротивления Холла от индукции магнитного поля, указывающие на дискретность проводимости этих состояний. Причина их появления — магнитное поле — обуславливает слабую подверженность обратному рассеянию электронов, движущихся по поверхности, на примесях и дефектах. Данное явление получило название квантовый эффект Холла.

Эффект Холла был открыт в 1879 году Эдвином Гербертом Холлом.[6] Данное явление заключается в том, что в проводнике, находящимся в скрещенных электрическом и магнитном полях, возникает электрическое поле, направление которого перпендикулярно обоим полям. (Рис.1). Возникает оно по причине перераспределения концентрации в направлении, совпадающем с направлением напряжения Холла. Источником данного феномена выступает сила Лоренца, вынуждающая электроны изменять свою траекторию в определенном направлении до наступления равенства этой силы и силы электростатического поля, возникшей по причине перепада концентрации.

Вслед за квантовым эффектом Холла были предсказаны квантовый и квантовый спиновый эффекты Холла. Их особенность заключается в отсутствии необходимости во внешнем магнитном поле для возникновения особых поверхностных состояний: его роль выполняет спин-орбитальное взаимодействие.[7] Таким образом не происходит нарушения симметрии относительно разворота времени: подобная операция симметрии меняет направление как электрического поля, так и спина на противоположное.

Механизм появления таких состояний обуславливает реализующие его материалы. Спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) является релятивистским эффектом: движение электронов должно характеризоваться достаточной скоростью. Само явление можно обнаружить решая уравнение Дирака в приближении Паули. Уравнение Дирака имеет вид:

$$[c(\hat{\alpha}, \hat{p} - \frac{1}{c} \vec{A}(\vec{r})) + A_0(\vec{r}) + c^2 \beta] \psi = E \psi \quad (1)$$

Для получения вклада СОВ необходимо рассмотреть приближение и оставить  $E = m_0 c^2 + E'$ , где  $E' \ll m_0 c^2$  только спинор, доминирующий в нерелятивистском случае. В итоге, получим уравнение:

$$[\frac{1}{2}(\hat{\sigma}, \hat{p})(1 - \frac{E' - V}{2c^2})(\hat{\sigma}, \hat{p}) + V] \varphi = E' \varphi \quad (2)$$

При использовании данного спинора для описания реальных объектов необходимо условие нормировки. Для этого вместо исходного спинора следует рассмотреть:

$$\varphi = (1 - \frac{1}{8c^2} \hat{p}^2) \phi \quad (3)$$

Тогда в гамильтониане возникнут дополнительные слагаемые:

$$\frac{1}{8c^2} \nabla^2 V, \quad -\frac{[E' - V]^2}{2c^2}, \quad \frac{1}{4c^2} (\hat{\sigma}, [(\vec{\nabla} V) \times \hat{p}]) \quad (4)$$

Первое из них называется поправкой Дарвина, второе является поправкой к оператору кинетической энергии. Третье и есть поправка СОВ. Высокую скорость движения электронов можно обеспечить повышенной температурой, но в ряде случаев подобная манипуляция не приведет к желаемому результату. Для выполнения поставленных условий при относительно низкой температуре рассматривают соединения, содержащие в себе тяжелые элементы:  $\text{Bi}$  или  $\text{Te}$ [3]. Материалы, удовлетворяющие данным свойствам получили название — топологические изоляторы.

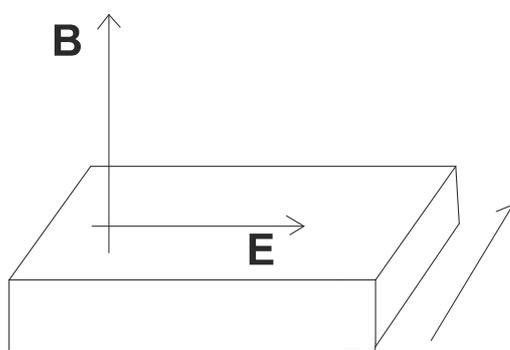


Рис.1. Схематическое изображение проводника во внешних электрическом и магнитном полях.

### 1.1.2 Топологический порядок и поверхностные состояния

В предыдущем разделе был упомянут топологический порядок. Данная характеристика позволяет отличить обычный изолятор или полупроводник от топологического изолятора. Современная физика твердого тела опирается на зонную теорию[8], которая описывает электронные состояния при помощи волновых векторов, принадлежащих зоне Бриллюэна. Расположение уровня Ферми относительно валентной зоны и зоны проводимости определяет является ли этот материал изолятором или проводником.

Данная теория может быть применена как к объему так и к поверхности. Причем поверхностные состояния отличаются от объемных: для них одна из компонент трехмерного волнового вектора  $k$  перестает играть

роль квантового числа[9]; и не смешиваются с ними: в направлении, перпендикулярном плоскости, решения уравнений Дирака будут иметь модулирующую вещественную затухающую экспоненту[8].

Существует определенный набор приемов изучения поверхностных состояний. Одним из них является модель слоистой сверхрешетки. Данная модель рассматривает набор тонких пленок в несколько атомных слоев толщиной, разделенных вакуумными промежутками. Волновой вектор  $k$  определяется в обратном пространстве, что означает уменьшение значения одной из его компонент по мере увеличения вакуумных промежутков. Таким образом определяется проекция трехмерной зоны Бриллюэна на двумерную, что позволяет работать с подобными состояниями отдельно от объемных.

В ряде случаев оказывается, что материал, являющийся изолятором или полупроводником в объеме, имеет металлические проводящие состояния на поверхности. Для описания таких явлений необходимо использовать аппарат топологии.

Топология — раздел математики, изучающий свойства фигур, сохраняющихся при непрерывных взаимно однозначных преобразованиях или при деформациях.[10] Другими словами, изучаются глобальные свойства объектов, такие как связность или односвязность, абстрагируясь от более конкретных свойств, например, объем, углы, и тому подобные. По этим причинам топологию иногда называют «мягкая геометрия».

Топологические изоляторы, как уже было отмечено выше, представляют собой материалы, обладающие изолирующими свойствами в объеме, но отличающиеся наличием особых металлических состояний на поверхности, возникающих по причине СОВ. Интерес представляют данные состояния и причины их устойчивости к рассеиванию. Для рассмотрения этого вопроса с топологической точки зрения, следует условиться, что поверхность представляет собой границу двух сред, одной из которых является рассматриваемый материал, в то время как второй зачастую

выступает вакуум. Оказывается, что поверхностные состояния возникают по причине разной топологической структуры вышеупомянутых двух сред. Их поверхности Ферми устроены таким образом, что взаимное непрерывное преобразование оказывается невозможным без наличия металлических состояний на поверхности.[11]

Для количественного описания и классификации подобных материалов вводятся топологические инварианты. В качестве интуитивно понятного примера можно привести количество сквозных отверстий в объектах разного рода. То есть, очки без стекол и бублик будут иметь разные значения введенного параметра, в то время как бублик и, например, кружка - нет.

Одним из инвариантов, характеризующих топологический порядок является Черновский инвариант. Его значение напрямую связано с квантованным сопротивлением Холла в проводниках малой толщины при низкой температуре при внешнем воздействии магнитного поля. Переход от объемных к поверхностным проводящим состояниям сопровождается изменением этого инварианта. Он может быть описан при помощи фазы Берри, связанной с блоховскими волновыми функциями.[12] Фаза Берри при циклическом движении волнового вектора набирает  $A_m = i \langle u_m | \nabla_k | u_m \rangle$ . Черновский инвариант в таком случае выражается как полный поток Берри в зоне Бриллюэна:

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int d^2 \vec{k} \times A_m \quad (5)$$

Полное число Черна  $n = \sum_{m=1}^N n_m$  является инвариантом даже если существует вырождение занятых состояний. В работе [13] показано, что данное число совпадает с дискретной составляющей проводимости квантового эффекта Холла.

Однако, представляющие интерес материалы, в которых наблюдается квантовый спиновый эффект Холла, не могут быть описаны Черновским инвариантом. В первую очередь это связано с тем, что для появления топологически нетривиальных состояний должна нарушаться симметрия относительно разворота времени, чего не происходит в топологических изоляторах. Для описания таких систем был введен  $Z_2$  инвариант.

Указанный инвариант основан на четности количества пересечений поверхности Ферми уровнями, получающимися при проектировании зоны Бриллюэна. (рис. 2) Так как рассматриваемые частицы имеют полуцелый спин, то для них выполняется теорема Крамерса[12]: все собственные состояния гамильтониана, инвариантного относительно разворота времени минимум двукратно вырождены. В системах без СОВ данная теорема описывает спиновое вырождение, учет СОВ приводит к нетривиальным последствиям. При появлении поверхностных состояний в щели, подобные состояния не всегда гарантируют их металлический характер. Теорема Крамерса требует, чтобы в  $T$  - инвариантных точках наблюдалось двойное вырождение. (Рис. 2) В остальных точках СОВ снимает данное вырождение, причем происходит это может не единственным образом. На рисунке видно, топологический изолятор будет образовываться при определенных значениях четности числа пересечений уровня Ферми, что и является сутью топологического инварианта  $Z_2$ . Для его расчета сначала рассматривают четность занятых состояний в четырех вышеупомянутых точках.

$$\delta_\alpha = \prod_m \xi_m(\Lambda_\alpha) \quad (6)$$

где  $\xi_m(\Lambda_\alpha) = \pm 1$  - четность собственных значений  $m$  занятых, определяемая как отношение пфаффиана к корню определителя матрицы оператора временной симметрии

$$\omega_{mn}(\vec{k}) = \langle u_m(\vec{k}) | \theta | u_n(-\vec{k}) \rangle \quad (7)$$

Инвариант может быть рассчитан из уравнения

$$(-1)^{\nu} = \prod_{\alpha=1}^4 \delta_{\alpha} \quad (8)$$

Обобщение данного критерия на случай трехмерных топологических изоляторов происходит добавлением еще четырех точек, удовлетворяющих вышеуказанным условиям.

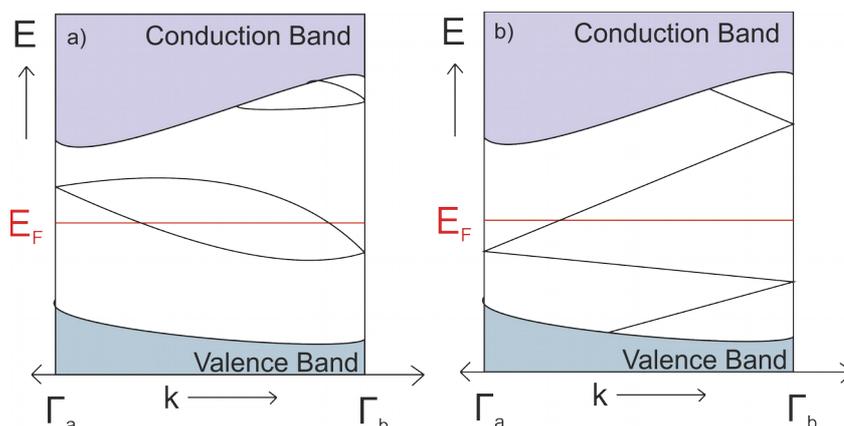


Рис.2. Данные графики отражают дисперсионные соотношения поверхностных состояний. График (a) отражает четное количество пересечений уровня Ферми. График (b) демонстрирует нечетное количество пересечений, отражая проводящее состояние.

## 1.2 Методы расчета электронной структуры

### 1.2.1 Теория функционала плотности

Расчет электронной структуры твердого тела представляет собой сложную задачу: количество связанных друг с другом уравнений слишком велико для современных вычислительных систем даже в приближении Хартри — Фока. Однако, если цель состоит в вычислении макропараметров системы - задачу можно поставить иначе. Теория функционала плотности выступает в качестве одного из подходящих методов. Данная теория представляет собой две теоремы Хоэнберга и Кона:

1. Полная энергия системы является универсальным функционалом плотности.

2. Вариационный принцип, согласно которому плотность основного состояния системы минимизирует данный функционал энергии.

Доказательство первого утверждения приведено в статье: [14]. В работе [15] приведен точный вид данного функционала.  $E = T_0 + U + E_{ex}$  Где  $T_0$  - кинетическая энергия,  $U$  - потенциальная Кулоновская энергия, и  $E_{xc}$  - обменно-корреляционная энергия. Последнее слагаемое в данной теории включает в себя все многочастичные эффекты. Остальные вклады определяются тривиально<sup>1</sup>:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \int [\Delta_r n_1(\vec{r}, \vec{r}')] |_{\vec{r}=\vec{r}'} d\vec{r} + E_{xc} \quad (9)$$

При помощи второй теоремы можно получить:

$$\left( \frac{\delta E(n)}{\delta n} \right)_{n=n_0} = 0; \quad n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})| \quad (10)$$

В результате получаем систему уравнений:

$$\left[ -\frac{1}{2}\Delta + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad V_{eff}(\vec{r}) = V_C(\vec{r}) + \mu_{xc}[n(\vec{r})] \quad (11)$$

Первое слагаемое в эффективном потенциале удовлетворяет уравнению Пуассона, включающего в себя плотности как электронного заряда так и атомного.

$$\Delta V_C(\vec{r}) = -4\pi \cdot q(\vec{r}) \quad (12)$$

В данной теории физическим смыслом обладают полная энергия и полная плотность. Собственные значения и собственные функции необходимо рассматривать как инструменты процедуры самосогласования.

Указанная процедура подразумевает выбор физически удовлетворяющего основным требованиям приближения, которое выступает в роли первого шага. На следующем шаге используется результат предыдущей итерации. Цикл продолжается до тех пор пока разница между последним и предпоследним приближениями не окажется меньше определенного наперед заданного параметра.

<sup>1</sup> Определение  $n_1(\vec{r}, \vec{r}')$  и принцип определения среднего по ней можно найти в работе [16].

Теорема Хоэнберга и Кона доказывает, что указанное выше выражение является точным, если удастся предъявить явный вид обменно-корреляционного члена. На данный момент точное выражение неизвестно, но существует ряд приближений, таких как LDA, GGA или гибридные методы.

## 1.2.2 Обмен и корреляции

**LDA.** Данное приближение в ряде случаев может показать численно неидеальные результаты. Тем не менее, опыт показывает, что качественного искажения эффектов не происходит. Приближение основано на:

1. Обменно - корреляционные эффекты играют существенную роль только в некоторой окрестности выбранной точки  $\vec{r}$ .
2. Обменно - корреляционные эффекты не имеют сильной зависимости от вариаций электронной плотности в окрестности выбранной точки  $\vec{r}$ .

Подобные предположения позволяют нам сделать приближение:

$$E_{xc}[\rho] \approx \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}; \quad \varepsilon_{xc} = -\frac{3}{2} \left( \frac{3}{\pi} n(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} + \varepsilon_c \quad (13)$$

$\varepsilon_{xc}$  является обменно - корреляционной энергией приходящейся на одну частицу. Вычисление корреляционного члена является отдельной и достаточно сложной задачей. Зачастую для его описания используются численные расчеты. Вид обменного члена приведен в работе[14].

**LDA-GGA.** В приближении предполагается, что обменно - корреляционный член, приходящийся на одну частицу, включает в себя зависимость от градиента плотности. Несмотря на повышение точности результатов, данное приближение усложняет вид обменно - корреляционного члена, делая его полуэмпирическим. Построение подобных потенциалов основано на менее общих приближениях и экспериментальных данных. Примером могут послужить потенциалы Беке или Пердю — Берка — Эрзенхофа[17,18]. Они являются попыткой сшить асимптотическое поведение потенциалов, которые отвечают более простым приближениям.

Точность сшивки достигается внесением в систему параметров, не влияющих на асимптотики, с последующим сопоставлением их с экспериментом.

**Комбинированные методы.** Выбор приближения основан на конкретной системе. Из физических соображений можно потребовать определенный вид асимптотик потенциала, причем иногда необходимо удовлетворять нескольким требованиям. В таких случаях прибегают к комбинированным методам: вместо одного приближения используют их линейную комбинацию с коэффициентами, обеспечивающими дополнительные степени вариационной свободы.

### 1.2.3 Решение уравнений

Реализация указанных выше методов может быть представлена следующей диаграммой:

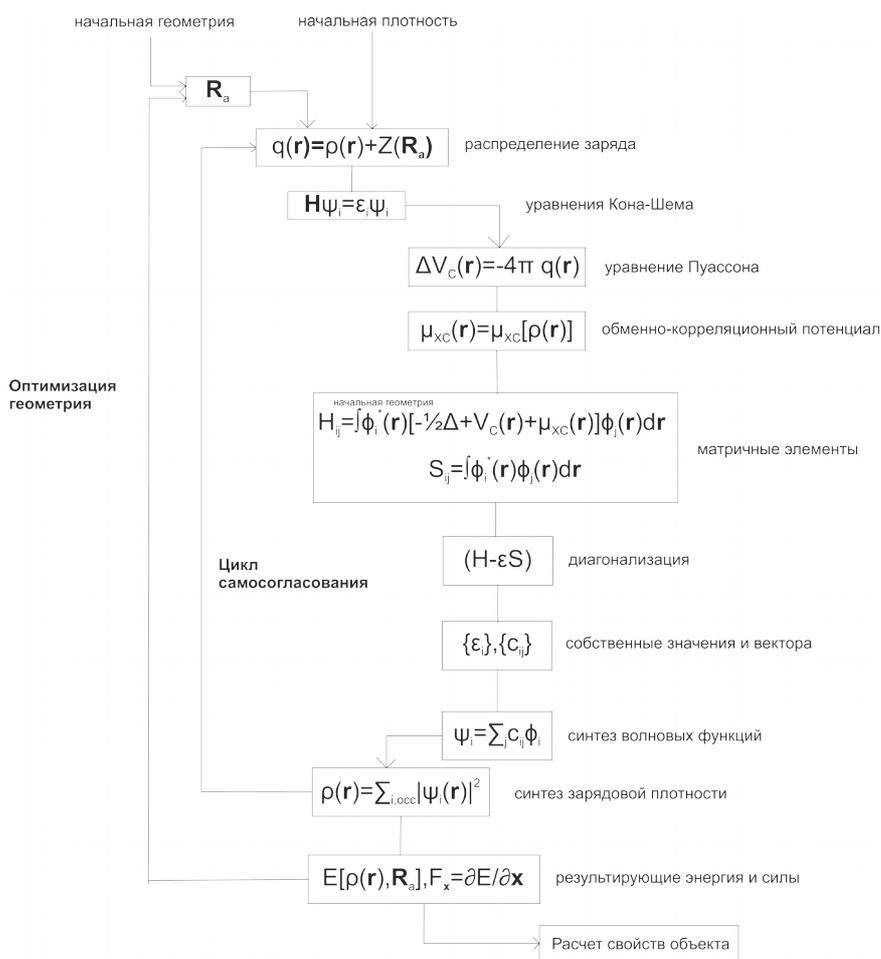


Рис.3. Данный цикл отражает процедуру самосогласования.

На данном рисунке присутствует элемент, отвечающий решению секулярного уравнения. Решение ищется в виде ряда по некоторому заранее заданному базису волновых функций. Такие базисы зачастую содержат в себе бесконечное число элементов, задание которых невозможно при численной реализации алгоритма. Для решения данной проблемы оставляют конечное число элементов базиса, что может привести к ухудшению результатов и потере физически значимых эффектов. Правильный выбор базиса позволяет сократить объем вычислений и увеличить их точность.

### 1.2.4 Метод проекционных присоединенных волн

Данный метод позволяет производить вычисления для валентных электронов.

Суть метода заключается в поиске линейного оператора  $\hat{T}$ , который бы преобразовывал “сглаженную” псевдоволновую функцию  $\tilde{\psi}_i$  в полно-электронную волновую функцию, имеющую осцилляции вблизи атома.

$$|\psi_i\rangle = \hat{T} |\tilde{\psi}_i\rangle \quad (14)$$

Тогда уравнения Кона-Шэма превратятся в

$$\hat{T}^\dagger \hat{H} \hat{T} \tilde{\psi}_i = \epsilon_n \hat{T}^\dagger \hat{T} \tilde{\psi}_i \quad (15)$$

Оператор  $\hat{T}$  состоит из единичного и локальной части. Нетривиальной является часть, отвечающая за пространство внутри сфер. Внутри данной сферы вводятся парциальные волновые и псевдоволновые функции, по которым исходная волновая функция раскладывается в ряд. Первые из них определяют как классическое решение уравнения Шредингера, вторые определяют как решения с измененным потенциалом :

$$w_i^a = \tilde{v}^a(0)k(\vec{r}) + [1+k(\vec{r})]v^a(r) + c_i k(\vec{r}); \quad k(\vec{r}) = \exp\left[-\left(\frac{r}{r_k}\right)^\lambda\right] \quad (16)$$

Коэффициент k отвечает за экранировку.

Параметры данной системы определяются из вида потенциала ядра и из условия совпадения потенциалов в межсферном регионе. Типичные значения :  $\gamma=6, r_k$  порядка единицы.

Как уже было указано выше, полные волновые и псевдо-волновые функции вблизи ядер раскладываются по парциальным с некоторыми, в обоих случаях одинаковыми, коэффициентами. Данные коэффициенты рассчитываются при помощи вспомогательных проекторных функций, на которые необходимо наложить условия:

1. Они должны удовлетворять условию ортонормированности парциальным волновым функциям.
2. Должно быть выполнено условие полноты базиса внутри выделенных сфер.

В статье [19] указан общий вид данной проекторной функции в виде разложения по некоторому линейно-независимому набору функций. Определять их можно как решение уравнения Шредингера с потенциалом:

$$\tilde{v}_i^a(\vec{r}) = w_i^a - c_i k(\vec{r}) \quad (17)$$

В итоге, можно записать явное выражение для локальной части оператора

$$\hat{T}^a = \sum_i \hat{T}^a / \tilde{\phi}_i^a \langle \tilde{p}_i^a / = \sum_i ( / \phi_i^a \rangle - \tilde{\phi}_i^a \rangle) \cdot \langle \tilde{p}_i^a / \quad (18)$$

И выражение для полно-электронной волновой функции:

$$\psi_i(\vec{r}) = \tilde{\psi}_i(\vec{r}) + \sum_{a,i} ( / \phi_i^a \rangle - \tilde{\phi}_i^a \rangle) \cdot \langle \tilde{p}_i^a / \tilde{\psi}_i \rangle \quad (19)$$

Реализацию данного метода несложно интерпретировать: волновая функция полно-электронной системы складывается из точного решения в межсферной области и точного решения внутри сфер из которого вычитаются псевдо - волновые функции для каждой сферы.

# Часть II

## 2.1 Введение

Группа соединений, представляющая собой висмутиды щелочных металлов, вызывает особый интерес как среди теоретиков, так и экспериментаторов за счет наличия в них топологически нетривиальных свойств. Например, широко изученные бинарные соединения  $A_3Bi$  [21] ( $A = Na, K, Rb$ ) представляют собой трехмерные Дираковские полуметаллы, характеризующиеся топологически нетривиальными поверхностными состояниями (называемые арки Ферми). Благодаря своим необычным свойствам такие материалы могут найти обширное применение в спинтронике.

Не менее интересным соединением с этой точки зрения является  $KNa_2Bi$ . В недавней работе [4] было показано, что этот материал является полуметаллом с нулевой щелью и характеризуется инвертированием зон в окрестности центра зоны Бриллюэна. Также было показано, что приложение внешнего давления может приводить к переходу в различные топологические фазы. Однако, вопрос влияния структурных параметров, а также особенностей учета обменно-корреляционной энергии, которые могут существенно влиять на электронные свойства, так и не был рассмотрен. Кроме того, электронная структура поверхности  $KNa_2Bi$  рассматривалась только в рамках модели сильной связи, которая не учитывала возможные поверхностные эффекты, например, изгиб зон на поверхности.

В данной главе с помощью *ab-initio* расчетов было проведено детальное исследование особенностей электронной структуры объема и поверхности  $KNa_2Bi$ , а также проанализировано влияние различных структурных параметров и обменно-корреляционных приближений на зонный спектр. Расчеты были проведены в рамках теории функционала электронной

плотности при использовании программного пакета VASP. В расчетах базис включал в себя количество плоских волн, соответствующих энергии обрезания 300 eV. Электронные конфигурации псевдопотенциалов в рамках метода проекционных присоединенных волн были выбраны следующие: Bi –  $6s^2 6p^3$ , Na –  $3s^1$ , K –  $4s^1$ . Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в рамках локального приближения плотности (LDA) и обобщенного градиентного приближения (GGA) с использованием CA (Ceperly - Alder) и PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof) функционалов соответственно. Расчеты были проведены как с учетом, так и без учета спин-орбитального взаимодействия (COB).

## 2.2 Электронная структура объема $\text{KNa}_2\text{Bi}$

Данное соединение имеет кубическую кристаллическую структуру с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  и представляет собой четыре гранецентрированные подрешетки сдвинутые друг относительно друга вдоль главного диагонали (Рис. 4).

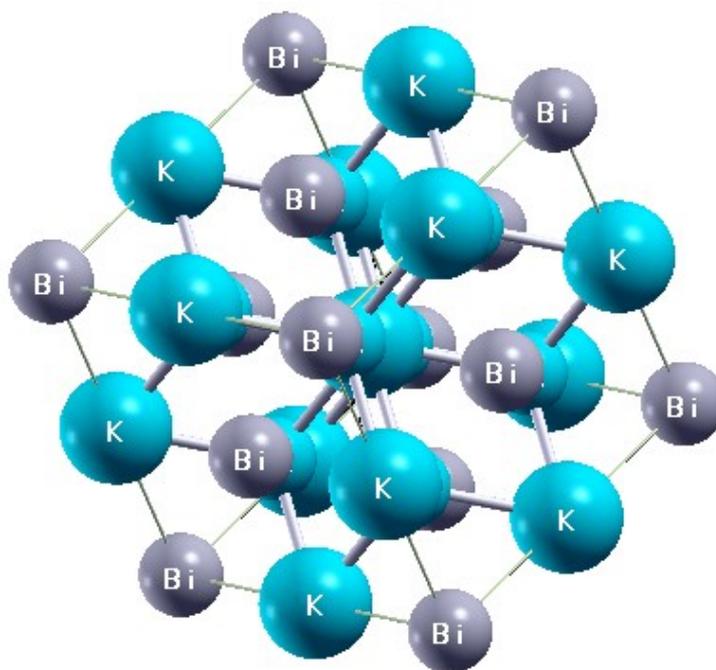


Рис.4. Структура твердого тела.

Без учета COB как при экспериментальных, так и оптимизированных параметрах решетки (Таблица 1) электронный спектр  $KNa_2Bi$  представляет собой полуметалл с нулевой щелью (Рис. 5).

	$a(\text{Å})$	
эксперимент	7,896	
	COB	Без COB
GGA	8,01	7,97
LDA	7,71	7,68

Таблица 1. Параметр решетки( $a$ )  $KNa_2Bi$

Из рисунка 5 видно, что выбор обменно - корреляционного функционала слабо влияет на дисперсию объемных состояний, что объясняется слабой вариацией электронной плотности ввиду отсутствия Ван Дер Ваальсовских промежутков в кристаллической структуре как это имеет место, например, в соединениях  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Sb_2Te_3$  [20]. За счет того, что нетривиальные свойства  $KNa_2Bi$  связаны с окрестностью центра зоны Бриллюэна (точка  $\Gamma$ ) именно эта область вблизи уровня Ферми представляет особый интерес (Рис. 5 зоны, отмеченные цифрами 1-3). Так состояние в валентной зоне, отмеченное цифрой 1, образовано с состояниями K и Na. Зоны под номером 2 и 3 вырождены на уровне Ферми в  $\Gamma$  точке и сформированы p и s состояниями, соответственно. Такое вырождение состояний связано с особенностями кубической симметрии этого соединения. Отметим, что наличие симметрии кристаллического поля, приводит к снятию вырождения  $p_x$  и  $p_y$  состояний Bi вдоль K-X направления (Рис. 5). Те же особенности наблюдаются и в случае с оптимизированным параметром решетки. Разность энергий между p и s состояниями в  $\Gamma$  точке ( $\Delta E$ ) показана в таблице 2. Видно, что при экспериментальных параметрах решетки значение  $\Delta E$  для GGA приближения ниже на 0.09 eV по сравнению с LDA. В случае же с оптимизированными параметрами решетки ситуация меняется. Прежде всего щель между p и s состояниями в GGA становится

шире на 0.06 eV, по сравнению с LDA. Причем величина этой щели в результате оптимизации в GGA не меняется по сравнению со случаем экспериментальных параметров, в то время как для LDA эта щель становится почти в 3 раза уже. Такая модификация спектра напрямую связана с параметрами решетки: в случае LDA параметр  $a$  недооценивается на  $\sim 3\%$ , в то время как для GGA наоборот происходит переоценка на  $\sim 1\%$ .

$\Delta E (eV)$	Без COB		COB	
	exp	rel	exp	rel
GGA	0,14	0,14	0,63	0,66
LDA	0,23	0,08	0,72	0,46

Таблица 2. Энергетическая разница ( $\Delta E$ ) между состояниями  $p$  и  $s$  (зоны, отмеченные номерами 1 и 2)

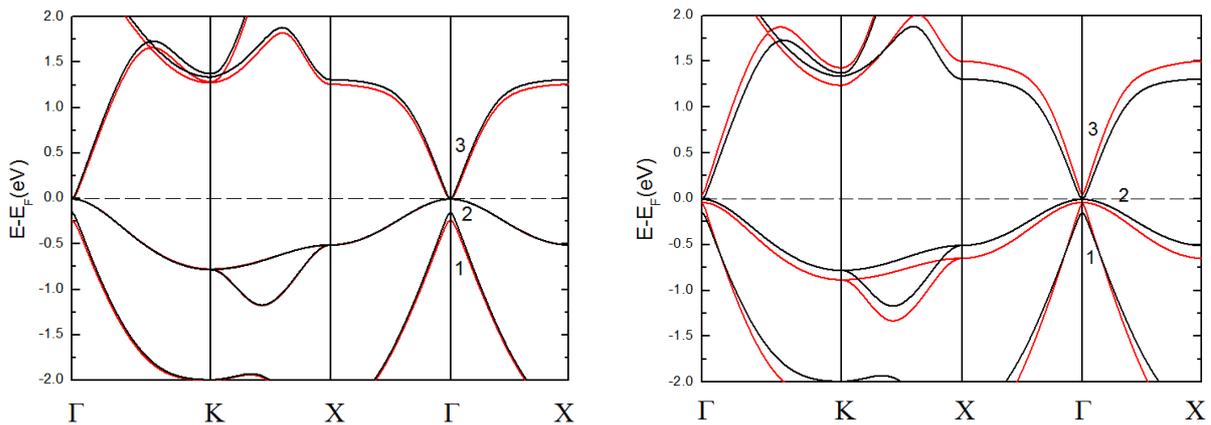


Рис.5. Электронные спектры  $KNa_2Bi$ , полученные в рамках LDA (красный цвет) и GGA (черный цвет) без учета COB. Левый (правый) график получен с использованием экспериментального (оптимизированного) параметра решетки « $a$ »

С включением COB электронная структура объема также представляет собой полуметалл с нулевой щелью. Вырождение вблизи уровня Ферми в  $\Gamma$  точке также сохраняется за счет кубической симметрии. Однако, учет COB приводит к существенной модификации валентных состояний. Три вырожденные зоны (Рис. 5 под номером 2 и 3) в  $\Gamma$  точке теперь расщепляются, приводя к формированию двух вырожденных зон в  $\Gamma$  точке в окрестности уровня Ферми (Рис. 6 зоны 2 и 3, причем зона 2 - полностью  $p$  симметрии, в то время как зона 3 имеет  $p$  симметрию в малой окрестности

$\Gamma$  точки) и отдельной зоны при  $\sim -1.6$  eV (2b на рисунке 6) p симметрии. Зона 1 (Рис. 6) теперь имеет s симметрию лишь в окрестности  $\Gamma$  точки (при удалении от  $\Gamma$  точки зона характеризуется p состояниями) и располагается между зонами 2 и 2b с p симметрией. С помощью варьирования константы спин-орбитального взаимодействия можно проследить процесс модификации зонной структуры в результате учета СОВ.

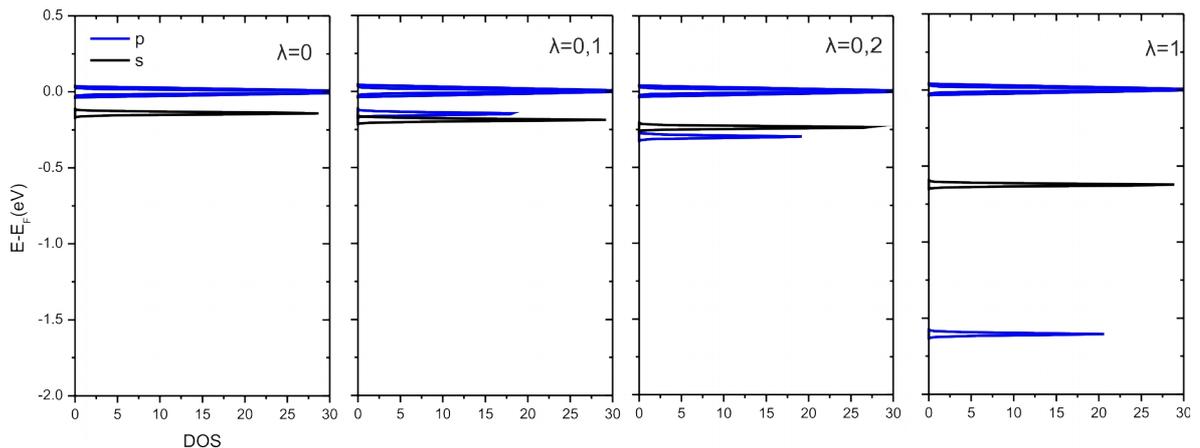


Рис. 7. Зависимость плотности состояний от величины константы СОВ ( $\lambda$ ) в  $\Gamma$  точке.

Из рисунка 7 видно, что уже при  $\lambda = 0.2$  p состояние смещается ниже по энергии чем s состояние в  $\Gamma$  точке. Дальнейшее увеличение  $\lambda$  приводит лишь к увеличению энергетической щели между описанными состояниями. Такая особенность расположения энергетических зон является признаком инвертирования. Действительно, согласно нормальному заполнению край валентной зоны должен быть сформирован p состояниями  $V_i$ , а край зоны проводимости - s состояниями. В случае же  $KNa_2Bi$ , как видно из рисунка 6, s состояние лежит ниже p состояния. Это также было обнаружено в [4]. Стоит отметить, что описанные особенности расположения зон не зависят ни от структурных параметров, ни от обмена и корреляции. Также как и в случае без СОВ дисперсия объемных состояний слабо зависит от этих параметров. Причем для зависимости величины щели между s и p

состояниями от структурных параметров и обменно-корреляционной энергии характерны те же особенности, что и в случае без учета СОВ.

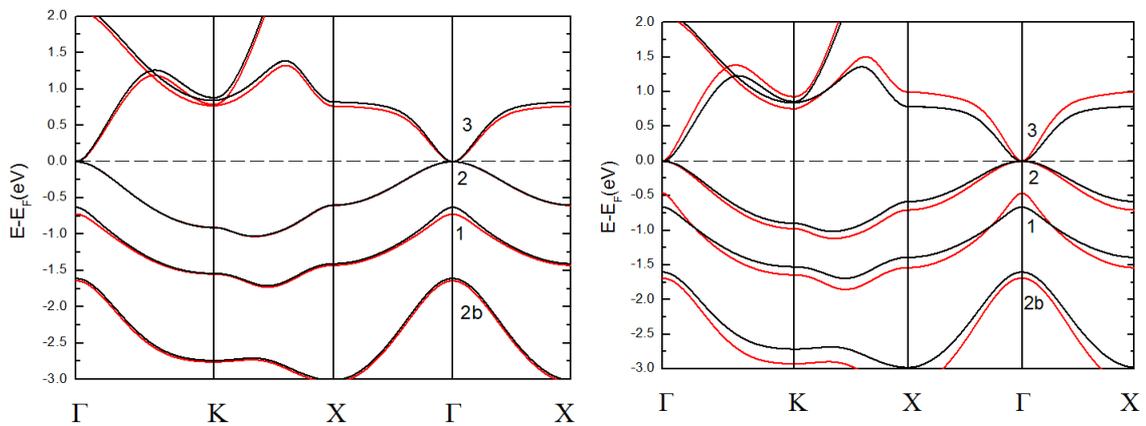


Рис.6. Электронные спектры  $KNa_2Bi$ , полученные в рамках LDA (красный цвет) и GGA (черный цвет) без учета СОВ. Левый (правый) график получен с использованием экспериментального (оптимизированного) параметра решетки «a»

## Часть III

### 3.1 Введение

В предыдущей главе было показано, что соединение  $KNa_2Bi$  относится к классу топологических изоляторов вследствие наличия симметрии по обращению времени, а также инвертирования зон в области точки  $\Gamma$  трехмерной зоны Бриллюэна. Полученные особенности электронной структуры имеют качественное сходство с более ранними работами, в которых исследовались соединения  $Na_3Bi$  и  $Cd_3As_2$  [21,22]. Для данных соединений было показано, что инвертирование зон приводит к возникновению на границе с вакуумом поверхностных топологических состояний, защищенных от рассеяния на дефектах или примесях, что согласуется с теорией.

Поверхностная электронная структура как  $KNa_2Bi$ , так и  $Na_3Bi$  [21] и  $Cd_3As_2$  [22] была исследована ранее только в рамках метода сильной связи. Данный метод имеет важный недостаток, заключающийся в отсутствии учёта дополнительных релаксационных эффектов таких как приповерхностный изгиб потенциала. Данный недостаток приводит к двум следствиям при исследовании электронной структуры поверхностей. Во-первых, в рамках метода сильной связи не учитываются эффекты поверхностной релаксации, влияющие на дисперсию топологического состояния. Учёт указанных эффектов приводит к смещению точки Дирака как по энергии, так и по квазиимпульсу и, таким образом, к модификации дисперсии дираковского конуса. Вторым фактором является возможное появление дополнительных топологически тривиальных состояний таких как состояния оборванной связи.[23] Данные состояния не защищены от рассеяния на примесях и отсутствуют вследствие дефектов поверхности, как например это было обнаружено для ТИ  $TlBiTe_2$ .

Использование метода сильной связи при исследовании поверхностной электронной структуры  $KNa_2Bi$ , так и  $Na_3Bi$  и  $Cd_3As_2$  было обусловлено его успехом при исследовании одних из первых найденных ТИ:  $Bi_2Te_3$ ,  $Bi_2Se_3$  и  $Sb_2Te_3$  [20]. Однако последние обладают важной структурной особенностью — наличием промежутков со слабыми связями Ван-дер-Ваальса, вдоль которых происходит скол поверхности. Как следствие, дополнительные поверхностные эффекты в этом случае довольно слабы и, как правило, приводят к небольшому смещению точки Дирака поверхностных топологических состояний по энергии.

В исследуемом в данной работе соединении  $KNa_2Bi$  наряду с отсутствием промежутков Ван-дер-Ваальса, поверхность материала заканчивается химически активными атомами щелочных металлов К и Na,

что может являться некоторым признаком дополнительных эффектов на поверхности.

Таким образом, актуальной задачей является исследование поверхностной электронной структуры  $KNa_2Bi$  методом функционала электронной плотности, который в случае данного соединения обладает важным преимуществом по сравнению с методом сильной связи. Данное преимущество заключается в том, что электронная структура поверхности в этом случае рассчитывается на основе конфигурации электронной плотности, полученной в ходе процедуры самосогласования. Таким образом, данный метод из первых принципов учитывает дополнительные эффекты на поверхности соединений.

## 3.2 Поверхность с окончанием, содержащим атомы K и Bi

Как было отмечено ранее, исследование поверхностной электронной структуры было проведено в рамках теории функционала электронной плотности и метода проекционных присоединенных волн. В рамках данного метода было выбрано наиболее широко используемое на практике обобщенное градиентное приближение. Результаты, рассматриваемые в данной главе, были получены при выборе сетки  $7 \times 7 \times 1$  для интегрирования по зоне Бриллюэна. Тестовые расчеты показали отсутствие изменений в получаемых результатах при увеличении плотности сетки. В расчетах базис включал в себя количество плоских волн, соответствующих энергии обрезания 300 eV.

Как уже отмечалось ранее, кристаллическая структура  $KNa_2Bi$  характеризуется кубической симметрией, а ячейка содержит четыре атома. В случае исследования поверхности  $KNa_2Bi$  имеет смысл перейти к

эквивалентной тетрагональной ячейке, содержащей восемь атомов. Отметим, что обе соответствуют одной и той же структуре и ячейка с меньшим числом атомов может быть получена редуцированием Нигли. Это позволяет в дальнейшем исследовать эффекты растяжения и сжатия по оси  $z$ , а также сравнивать результаты данного исследования результаты с таковыми, полученными в рамках приближения сильной связи.

На основе тетрагональной ячейки были построены две возможные поверхности с разным окончанием, которые соответствуют индексам (001). Первое окончание образовано атомами  $Vi$  и  $K$  (в дальнейшем мы будем обозначать его как  $Vi\&K$ ). Оно изображено на Рис. 8 (б). Второе возможное окончание характеризуется наличием атомов  $Na$ . Данное окончание изображено на Рис. 9 (б). Для исследования применялся метод повторяющихся плёнок. Таким образом, элементарная ячейка в случае первого окончания содержала 56 атомов, что соответствует тонкой плёнке, содержащей 28 атомных слоёв. Натриевое окончание содержит 52 атома, что соответствует 26 атомным слоям. Вакуумный промежуток между слоями составлял 10 Ангстрем.

Результаты расчёта электронной структуры вдоль направлений  $\Gamma-X-\Gamma$  двумерной зоны Бриллюэна в случае  $Vi\&K$ -поверхности отражены на Рис. 8 (а). Величина вклада атомов  $Vi$  и  $K$  самого верхнего к вакууму слоя отражена в размере синих кружков. Прежде всего рассмотрим объёмоподобные состояния, которые на рисунке выделяются дисперсией с малым или нулевым вкладом ближайших к границе с вакуумом атомов. Дисперсия данных состояний полностью согласуется с полученной для объёмного  $KNa_2Bi$  в рамках обобщённого градиентного приближения. Отличие, вызванное наличием небольшой запрещённой щели в центре зоны Бриллюэна, объясняется эффектом конечной толщины плёнки. В наших расчетах было проанализировано влияние данного эффекта. Так, при увеличении толщины плёнки величина запрещённой щели уменьшается. Это

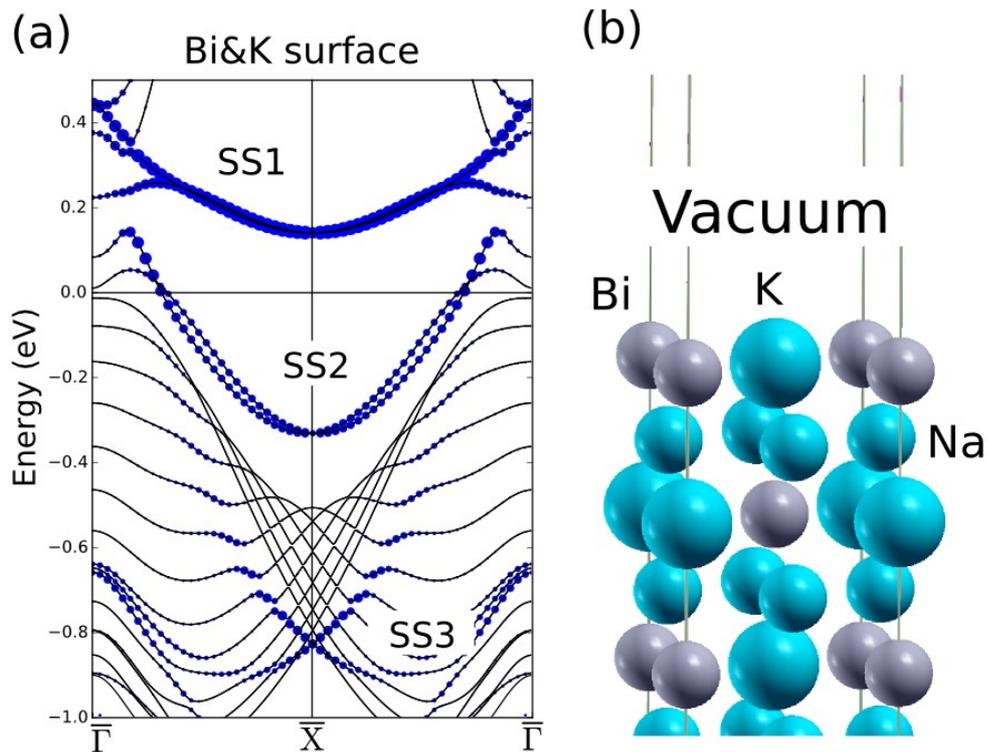


Рис.8.(a) – Дисперсионные соотношения для слоя в случае Bi&K: черным отмечены объемные состояния слоя, синим- поверхностные. (b) — Структура рассматриваемого слоя в методе тонких пленок

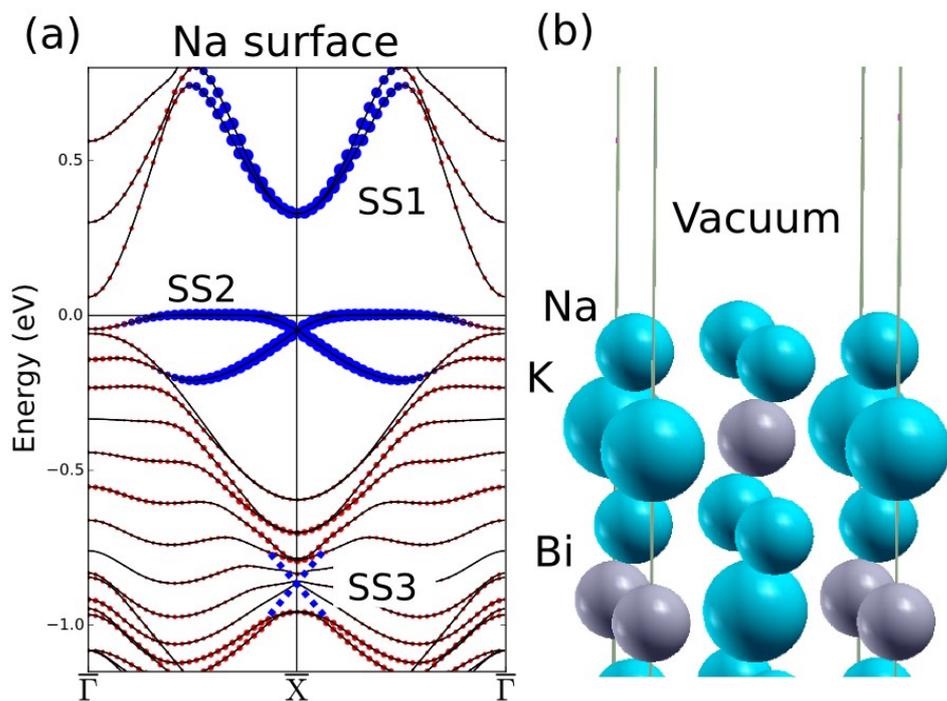


Рис.9.(a) – Дисперсионные соотношения для слоя в случае Na: черным отмечены объемные состояния слоя, синим- поверхностные. (b) — Структура рассматриваемого слоя в методе тонких пленок

позволяет сделать вывод, что в пределе бесконечной толщины плёнки запрещённая щель отсутствует.

Рассмотрим особенности электронной структуры, которые связаны с поверхностными состояниями. В спектре выделяются три поверхностных состояния, которые условно отмечены как SS1, SS2 и SS3. Первое из них (SS1), располагается в незанятой части спектра 0.2 эВ выше уровня Ферми. Оно имеет слабую параболическую дисперсию с минимумом в точке X двумерной зоны Бриллюэна. Также данное состояние образовано двумя зонами со слабым спиновым расщеплением. Рассмотрение пространственной локализации показало, что оно соответствует исключительно верхнему слою и не проникает в более глубокие слои плёнки. Следующее наблюдаемое поверхностное состояние (SS2) расположено в занятой части электронного спектра и в отличие от первого имеет значительную параболическую дисперсию и спиновое расщепление. Данное состояние локализовано в основном в самом верхнем слое плёнки, как было получено из нашего анализа, затрагивает и следующий слой, содержащий атомы натрия.

Рассмотренная выше локализация поверхностных состояний SS1 и SS2 в первых двух слоях, а также в целом слабая дисперсия позволяет сделать вывод о том, что они являются состояниями оборванной связи. Отметим, что состояния оборванной связи могут быть получены и в рамках метода сильной связи, однако в рамках данного метода они не наблюдаются для данного соединения. Такое отличие свидетельствует о перестроении химических связей на поверхности  $KNa_2Bi$  по отношению таковым в объёме, что соответствует перераспределению электронной плотности в ходе процесса релаксации.

Наконец, на спектре имеет место поверхностное состояние SS3, которое находится в области объёмных состояний, то есть наблюдается как поверхностный резонанс. В прямом пространстве оно слабо затухает, проникая глубоко вглубь плёнки. Из его дисперсии видно, что оно является

топологическим поверхностным состоянием, соединяя зоны, которые инвертированы в объёмном соединении. Таким образом, данное состояние является конусом с точкой Дирака в X точке двумерной зоны Бриллюэна. Отметим отличие конфигурации конуса Дирака, получаемое нами в рамках теории функционала плотности и приближения сильной связи. Результаты первопринципного расчета электронного спектра поверхности свидетельствуют, что точка Дирака располагается  $-0.8$  эВ по отношению к уровню Ферми, тогда как в модельном расчёте  $\sim -0.02$  эВ. Что ещё более важно, оно имеет разное расположение, поскольку в рамках модельного метода было получено её положение в точке  $\Gamma$  двумерной зоны Бриллюэна. На основании данного отличия можно сделать вывод, что кроме изменения химических свойств, на поверхности имеет место дополнительный электростатический потенциал, что приводит к значительному отличию дисперсий топологического состояний, полученных в рамках теории функционала плотности и приближении сильной связи.

### **3.3 Поверхность с окончанием, содержащим атомы Na.**

Рассмотрим электронную структуру поверхности (001)  $KNa_2Bi$  с натриевым окончанием, которая приведена на Рис. 9 (а). Величина запрещенной щели спектра объёмоподобных состояний несколько выше по сравнению с результатами, полученными для  $Bi\&K$  поверхности, что является следствием меньшего количества слоёв при расчете плёнки. Также как и в случае обсуждаемой выше поверхности, при увеличении их количества происходит уменьшение величины запрещенной щели.

Особенности электронной структуры, связанные с поверхностными состояниями, выделяются вкладами атомов, принадлежащих ближайшему к вакууму слою. Величина вклада также как и в случае предыдущего

рассмотренного окончания отмечается диаметром синего кружка. Однако существуют дополнительные детали электронной структуры, которые образованы вкладом подповерхностных слоёв, которые выделены красными кружками.

Как и в случае предыдущего окончания, электронная структура поверхности Na характеризуется наличием трёх поверхностных состояний в окрестности уровня Ферми, обозначенных на рисунке как SS1, SS2 и SS3. Самое высокое по энергии поверхностное состояние (SS1) [0.4-0.9 эВ] имеет значительную параболическую дисперсию с минимумом в точке X двумерной зоны Бриллюэна, однако, как и в случае Vi&K поверхности, слабое спиновое расщепление. Состояние SS2, локализованное по энергии в области уровня Ферми, заметно расщеплено по спину с вырождением зон в точке X двумерной зоны Бриллюэна. Данные состояния в целом соответствуют подобным для случая Vi&K, имеют локализацию в прямом пространстве в первых двух верхних слоях и также являются состояниями оборванной связи.

Отличием от Vi&K поверхности, в случае Na окончания имеет место топологическое состояние (SS3), которое локализовано в подповерхностным слоях и крайне слабо затухает вглубь плёнки. Вследствие этого, толщина плёнки, используемая в работе, недостаточна, чтобы явным образом получить конус Дирака. Однако наличие подповерхностных резонансов, которые выделены на графике красным цветом, свидетельствует, что со значительным увеличением толщины плёнки, конус Дирака должен наблюдаться при энергии -0.9 эВ. В нашей работе предполагаемый центр конуса с точкой Дирака выделен прерывистыми синими линиями.

Как и в случае Vi&K поверхности, существует заметное отличие от модельных результатов, полученных в рамках приближения сильных связи. Точка Дирака располагается ниже по энергии и смещена и в точку X двумерной зоны Бриллюэна.

Как результат рассмотрения для данного окончания поверхностных состояний, также можно сделать вывод о значительных релаксационных и электростатических эффектов на границе кристалла и вакуума.

## Заключение

В данной дипломной работе проведено детальное исследование электронной структуры соединения  $KNa_2Bi$ , а также приведены теоретические основы теории топологических изоляторов.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Соединение  $KNa_2Bi$  является топологическим изолятором, содержащим точку касания валентной зоны и зоны проводимости.
2. На поверхности данного материала возникают топологически нетривиальные спин-расщепленные металлические состояния. Также отмечено появление топологически тривиальных состояний «оборванной связи».

# Литература

1. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: topological insulators // *Reviews of Modern Physics*. 2010. Vol. 82. Pp. 3045–3067.
2. Bernevig B. A., Hughes T. L., Zhang S.-C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells // *Science*. 2006. Vol. 314. P. 1757–1761.
3. Konig M., et al. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells // *Science*. 2007. Vol. 318. P. 766–770.
4. Sklyadneva, I. Y. et al. Pressure-induced topological phases of KNa<sub>2</sub>Bi. *Sci. Rep.* 6, 24137; doi: 10.1038/srep24137 (2016).
5. K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance, *Phys. Rev. Lett.* 45, 494 (1980).
6. E. H. Hall On a New Action of the Magnet on Electric Currents, *American Journal of Mathematics* 2, 287 (1879).
7. Murakami S., Nagaosa N., Zhang S.-C. Spin-Hall insulator // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. Pp. 156804–1.
8. Н. Ашкрофт, Н. Мермин. Физика твердого тела. Москва: «Мир» 1979.
9. Беленький А. . Электронные поверхностные состояния в кристаллах // *Успехи физических наук*. 1981. Т. 134. С. 125–147.
10. Прасолов В. В. Наглядная топология — М.:МЦНМО, 1995
11. Moore J. E. The birth of topological insulators // *Nature*. 2010. Vol. 464. Pp. 194–198.
12. Hasan M. Z., Kane C. L. *Rev. Mod. Phys.* 82: 3045, 2010
13. Thouless, D. J., M. Kohmoto, M. P. Nightingale and M. den Nijs, 1982, *Phys. Rev. Lett.* 49, 405.
14. Inhomogeneous Electron Gas //P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.* 136, B864

15. N. V. Richardson, S. Holloway. Handbook of Surface Science Vol.2 Electronic structure. Amsterdam 2000.
16. N. H. March, W. H. Young, S. Sampanthar. Проблема многих тел квантовой механике. Москва «Мир» 1969
17. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – V. 38. – No. 6. – P. 3098–3100
18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. – 1996. – 77, N 18. – P. 3865 – 3868.
19. Blochl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. — Dec. Vol. 50. Pp. 17953–17979.
20. 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<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81. P. 041405.
21. Wang, Z. *et al.* Dirac semimetal and topological phase transitions in A<sub>3</sub>Bi (A = Na, K, Rb). *Phys. Rev. B* **85**, 195320 (2012).
22. Wang, Z., Weng, H., Wu, Q., Dai, X. & Fang, Z. *Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>*. *Phys. Rev. B* **88**, 125427 (2013)
23. Фридрихсберг Д.А Курс коллоидной химии - Санкт-Петербург "Химия", 1995