

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский государственный университет»

На правах рукописи



Русинов Игорь Павлович

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ  
И МАТЕРИАЛОВ С РАСЩЕПЛЕНИЕМ РАШБЫ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант  
доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник  
Чулков Евгений Владимирович

Томск – 2023

## Оглавление

Введение . . . . .	4
1 Топологические изоляторы и теоретические методы их исследования .	16
1.1 Расщепление Рашбы . . . . .	16
1.2 Топологические изоляторы . . . . .	19
1.3 Теория функционала электронной плотности . . . . .	31
1.4 GW-приближение . . . . .	34
2 Электронные свойства тетрадимитоподобных топологических изоляторов . . . . .	39
2.1 Квазичастичная электронная структура соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$ ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}$ ) . . . . .	40
2.2 Квазичастичная электронная структура соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ . . . . .	47
2.3 Выводы по второй главе . . . . .	58
3 Электронные свойства теллуругалогенидов висмута $\text{Bi}_n\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Cl},$ $\text{Br}; n=1$ ) . . . . .	61
3.1 Квазичастичная электронная структура соединений $\text{BiTeX}$ ( $\text{X}=\text{I},$ $\text{Cl}, \text{Br}$ ) . . . . .	62
3.2 Диэлектрические свойства соединений $\text{BiTeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) . . .	71
3.3 Топологические и кристаллические фазовые переходы под давлением в соединениях $\text{BiTeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) . . . . .	78
3.4 Выводы по третьей главе . . . . .	95
4 Электронные свойства теллуругалогенидов висмута $\text{Bi}_n\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br};$ $n=2, 3$ ) . . . . .	98
4.1 Электронная структура соединений $\text{Bi}_2\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) . . . . .	99
4.2 Электронная структура соединений $\text{Bi}_3\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) . . . . .	113
4.3 Выводы по четвертой главе . . . . .	120
5 Электронные свойства топологических изоляторов $\text{A}_3\text{Bi}$ ( $\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$ )	122
5.1 Электронные свойства соединений $\text{A}_3\text{Bi}$ ( $\text{A}=\text{K}, \text{Na}, \text{Rb}$ ) . . . . .	123
5.2 Влияние гидростатического сжатия на электронную структуру соединения $\text{KNa}_2\text{Bi}$ . . . . .	146
5.3 Выводы по пятой главе . . . . .	157
6 Электронные свойства магнитных топологических изоляторов . . . . .	161
6.1 Электронная структура соединений $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)\cdot(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ . . . . .	162

6.2	Электронная структура соединений $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ . . . . .	173
6.3	Выводы по шестой главе . . . . .	182
7	Электронные свойства магнитных доменных стенок на поверхности топологических изоляторов и рашбовских систем . . . . .	184
7.1	Электронная структура магнитных доменных стенок на поверхности магнитных топологических изоляторов . . . . .	186
7.2	Электронная структура магнитных доменных стенок на поверхности рашбовских систем . . . . .	204
7.3	Выводы по седьмой главе . . . . .	224
	Заключение . . . . .	229
	Благодарности . . . . .	233
	Список сокращений . . . . .	234
	Список использованной литературы . . . . .	236

## Введение

**Актуальность работы.** Современное развитие электронной технологии базируется на использовании квантовых эффектов, которые позволяют миниатюризировать компонентную базу новых электронных устройств [1]. Особую актуальность приобретает спинтроника (спиновая электроника) — активно развивающаяся область физики конденсированного состояния, в рамках которой исследуется возможность манипуляции в устройствах нового поколения спиновой степенью свободы электронов [2]. В настоящее время уже существуют первые прототипы устройств спинтроники, к которым можно отнести, например, компьютерную память типа STT-MRAM (Spin Torque Transfer MRAM), а также трековую память [3]. Компьютерная память работает на основе таких эффектов как гигантское магнетосопротивление и перенос спинового момента. Для последующего практического приложения необходимым этапом является поиск кандидатов в материалы спинтроники с последующим исследованием их электронных и транспортных свойств. При решении данных задач широко применяются методы квантовой теории твердого тела, физики полупроводников, а также методы теории групп и топологии.

Существует два основных физических явления, на основе которых появляется возможность манипулировать спином в новых приборах спинтроники: спин-орбитальное взаимодействие и магнетизм. Первое из них связывает спиновый момент электронов с электростатическим потенциалом, что приводит к ряду эффектов в электронной структуре материалов. В соединениях, где нарушена инверсионная симметрия, проявляется так называемый эффект Рашбы. Важным следствием данного эффекта является возникновение прецессии спина, что позволяет управлять этой степенью свободы внешним электрическим полем. Таким образом, для исследователей и инженеров эффект Рашбы является основным при конструировании и исследовании приборов спинтроники [4, 5]. На основе широкого класса двумерных и объемных систем данный эффект позволяет получить важный элемент таких устройств — спиновый транзистор [6].

Другим важным примером, когда спин-орбитальное взаимодействие формирует свойства кристаллических твердых тел, является класс топологических изоляторов. Он представляет собой экзотическое состояние квантовой материи, образующееся вследствие влияния данного взаимодействия

на электронную структуру в окрестности уровня Ферми. За счет этого индуцируется инвертированный характер энергетической щели в полупроводниковых системах, что является причиной формирования бесщелевых поверхностных состояний с линейной дисперсией (состояний конуса Дирака). Эти бесщелевые состояния, защищенные симметрией обращения времени, не разрушаются при слабом атомном беспорядке или в присутствии немагнитных примесей. Указанные особенности электронной структуры делают данные материалы непохожими на привычные полупроводники и также представляют основу для создания ряда устройств спинтроники. Например, на основе топологических изоляторов возможно сконструировать интерконнект с хиральными проводящими каналами [7]. При контакте со сверхпроводниками в таких электронных системах возникают так называемые фермионы Майораны [8], которые являются основой топологического квантового компьютера.

Особенности транспортных свойств систем с эффектом Рашбы (рашбовских систем) и топологических изоляторов напрямую связаны с деталями дисперсии их электронных состояний. При этом в материалах со значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия, как правило, объемный спектр в области уровня Ферми оказывает значительное влияние на формирование поверхностной электронной структуры [9, 10]. Таким образом, актуальной задачей является всестороннее теоретическое исследование состояний краев объемной запрещенной щели, а также поверхностных состояний в данной энергетической области.

Следствием совместного вклада спин-орбитального взаимодействия и магнетизма в электронную структуру является формирование нетривиальной зонной топологии магнитных полупроводников. В рамках теоретического исследования подобных систем ранее был предсказан новый класс топологических соединений — антиферромагнитные топологические изоляторы [11]. В данных системах набор симметрий может приводить к формированию бесщелевого характера электронного спектра поверхностей. При этом направление магнитного момента является удобным параметром, позволяющим управлять деталями топологических поверхностных состояний. Актуальной задачей является поиск материалов, являющихся антиферромагнитными топологическими изоляторами и имеющих как

можно большую температуру магнитного перехода, а также всестороннее теоретическое исследование электронной структуры их объема и поверхности.

Сочетание спин-орбитального взаимодействия и магнетизма формирует картину широкого набора экзотических эффектов в электронной структуре материалов, что также находит свое отражение в электронном транспорте в случае анизотропного магнетосопротивления или индуцированной током спиновой поляризации [12]. Магнетизм в рашбовских системах способствует возникновению спинового взаимодействия Дзялошинского-Мория, что обуславливает формирование неколлинеарных спиновых структур таких как спиновые спирали, скирмионы и магнитные доменные стенки на поверхности объемных материалов или в тонких пленках [13]. В свою очередь, указанные неоднородности являются важным фактором появления недавно предложенного эффекта хиральной орбитальной магнетизации [14]. Также вызванное магнетизацией нарушение симметрии обращения времени в топологических изоляторах является источником квантового аномального эффекта Холла [15, 16], топологического магнетоэлектрического эффекта [11, 17] и фазы аксионного изолятора [18–20] в данных системах. При этом в настоящее время область, посвященная влиянию эффектов неоднородной намагниченности в электронной структуре магнитно допированных рашбовских систем и магнитных топологических изоляторов, является мало изученной.

**Степень разработанности темы исследования.** На сегодняшний день теория топологических изоляторов активно развивается [21], а количество известных соединений, принадлежащих к данному классу, все время растет [21, 22]. основополагающие исследования электронной структуры топологических изоляторов в частности посвящены рассмотрению первых найденных примеров: гетероструктурам HgTe/CdTe [23], тетрадемитоподобным соединениям  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [24]. Указанные соединения характеризуются значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия в дисперсию состояний краев запрещенной щели, что является причиной топологически нетривиального характера их электронной структуры. Описанные свойства находятся в полном согласии с теоретическим описанием топологических изоляторов [25]. В ранних работах [10] на примере соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  было установлено, что важным следствием нетривиальной топологии электронной структуры является изменение в дисперсии состояний краев запрещенной щели, связанное

с квазичастичными поправками, полученными в  $GW$ -приближении. Так, учет обменно-корреляционного взаимодействия в рамках данного метода приводит к уменьшению запрещенной щели, что является следствием инвертированного характера зон вблизи уровня Ферми и качественно отличает топологические изоляторы от хорошо известных тривиальных полупроводников [26].

Поиск материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием привел к обнаружению гигантского расщепления Рашбы объемных и поверхностных состояний в теллуриде висмута  $\text{BiTeI}$  [27]. Позднее схожие свойства были обнаружены в родственных соединениях  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$  [28–30]. Данные материалы являются топологически тривиальными полярными полупроводниками и характеризуются прямой запрещенной щелью с экстремумами в области центра зоны Бриллюэна. При этом особенности вклада спин-орбитального взаимодействия в них приводят к взаимосвязи величины запрещенной щели с параметрами Рашбы зон, образующих ее края [9]. Указанные особенности электронной структуры стимулировали исследователей к поиску возможности индуцирования в них топологического фазового перехода из топологически тривиальной фазы в фазу топологического изолятора за счет приложения внешнего возмущения. Данный переход был предложен для соединения  $\text{BiTeI}$  [31, 32] при его гидростатическом сжатии. Однако в литературе имеются противоречивые данные как на уровне теории [33, 34], так и эксперимента [35, 36].

Результаты широкого поиска примеров топологических изоляторов, показали, что к данному классу относятся целые группы материалов, образующих гомологические ряды [37]. Как правило, они представляют собой повторяющуюся последовательность блоков с ионо-ковалентными химическими связями. Данные блоки связаны слабыми силами Ван дер Ваальса. Примерами таких соединений являются упомянутые тетрадемитоподобные соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Дальнейший поиск и исследования материалов на предмет их нетривиальной зонной топологии привел к обнаружению широкого класса систем с отличающимися от указанных соединений характером химических связей. Так были открыты топологические свойства интерметаллида  $\text{Na}_3\text{Bi}$  [38]. Данное соединение является дираковским полуметаллом и, как и топологический изолятор, характеризуется инвертированным характером зон в области уровня Ферми. При этом в

кристаллической структуре данного соединения отсутствует промежуток Ван дер Ваальса, а химические связи имеют преимущественно полярный характер.

Теоретическое предсказание класса антиферромагнитных топологических изоляторов [11] также стимулировало поиск подобных материалов. Так первым было предложено соединение  $\text{GdPtBi}$  [39]. Однако до сих пор не было представлено экспериментального подтверждения его принадлежности к указанному топологическому классу. Поскольку большое количество известных топологических изоляторов принадлежит к Ван Дер Ваальсовским материалам, дальнейший поиск был сфокусирован в тех семействах соединений данной группы, которые содержат магнитные атомы. Осаждение пленок  $\text{MnSe}$  на поверхность топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  привело к их интеркаляции внутрь верхнего пятислойного блока с формированием упорядоченной гетероструктуры  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [40, 41], что указывало на возможность синтеза соединения, образованного семислойными блоками  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$ . В ранней экспериментальной работе [42] представлены результаты синтеза и исследования родственного соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Позднее данное соединение было предложено в качестве фундамента для устройств на основе квантового эффекта Холла и топологического магнетоэлектрического эффекта [43, 44].

Исследования магнитной морфологии поверхностей топологических систем свидетельствуют о формировании в них разного рода неоднородностей, например доменных стенок [45–47]. При этом связь между формированием мультидоменной структуры и зонной топологии отмечалась в широком спектре экспериментальных и теоретических работ, однако детально не исследовалась [46–58].

**Целью диссертационной работы** является исследование закономерностей в зонной топологии, дисперсии объемных и спин-поляризованных поверхностных состояний вблизи уровня Ферми в топологических изоляторах и полупроводниках с расщеплением Рашбы, а также проведение отбора данных материалов для последующего приложения в устройствах спинтроники.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. На примере гомологических рядов ранее синтезированных топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) и рашбовских

полупроводников  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Cl, Br}$ ) рассмотреть отклик в дисперсии состояний краёв запрещённой щели на квазичастичные поправки в рамках GW-приближения.

2. Установить отклик в электронных и топологических свойствах на изменение концентрации висмута  $n$  в ряду слоистых соединений  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $X=\text{I, Cl, Br, } n=1,2,3$ ).

3. Изучить влияние внешних факторов таких как давление или одноосное сжатие (растяжение) на электронную структуру и топологические свойства материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием. Рассмотреть особенности протекания в них топологического фазового перехода.

4. Выявить роль магнитного порядка в электронной структуре и её топологических свойствах в материалах с сильным спин-орбитальным взаимодействием на примере гомологических рядов соединений  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4 \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  ( $n=0,1,2$ ).

5. Определить влияние формирования магнитных доменных стенок на низкоразмерные электронные свойства в магнитных топологических изоляторах и магнитно-допированных рашбовских полупроводниках.

**Научная новизна работы** заключается в том, что были предложены новые соединения для технологического приложения в приборах спинтроники.

1. Впервые было детально проанализировано влияние квазичастичных поправок на дисперсию состояний краёв запрещенной щели в семействе соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $X=\text{Te, Se, S}$ ). В случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  на основе проведённых поправок было получено, что особенности электронной структуры приводят к возможности приложения данного соединения в устройствах квантовых вычислений.

2. Впервые были проанализированы топологические свойства полупроводников с гигантским спин-орбитальным расщеплением Рашбы  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Cl, Br}$ ) при их гидростатическом сжатии с учетом имеющих место кристаллических фазовых переходов. Среди указанных соединений топологический переход возможен в  $\text{BiTeI}$ , что связано с наименьшей величиной запрещённой щели в нём.

3. Впервые была исследована электронная структура не слоистых соединений  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ . Проанализирована взаимосвязь особенностей химических связей с деталями поверхностной электронной структуры.

Она заключается в формировании на поверхности данных материалов тривиальных состояний и сложной дисперсии топологических состояний. Рассмотрено как гидростатическое сжатие и одноосное сжатие (растяжение) влияет на топологические свойства объема и, соответственно, поверхностную электронную структуру.

4. Впервые было рассмотрено формирование фазы антиферромагнитного топологического изолятора в магнитных соединениях  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4 \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  ( $n = 0, 1, 2$ ). Впервые было найдено, что в тонких плёнках данных соединений индуцируется квантовый аномальный эффект Холла.

5. Впервые установлено формирование одномерных состояний на магнитных доменных стенках в магнитных топологических изоляторах. Учёт данных особенностей электронной структуры позволяет объяснить бесщелевой характер дираковского конуса на поверхности данных материалов.

**Теоретическая и практическая значимость.** Исследование вносит вклад в современный и активно развивающийся раздел физики конденсированного состояния — спинтронику. Найденные в работе детали электронной структуры магнитных и немагнитных топологических изоляторов, а также полупроводников с расщеплением Рашбы демонстрируют разнообразие физических эффектов, связанных с зонной топологией в данных классах соединений. Получены закономерности для эффективного поиска и исследования материалов с сильным вкладом спин-орбитального взаимодействия для дальнейшего приложения в устройствах спинтроники. Данные закономерности связаны с влиянием состава, типа окончания поверхности, а также с особенностями дисперсии зон и орбитальных вкладов в состоянии вблизи уровня Ферми, что также отражается в особенностях зонной топологии соединений. В рамках проделанной работы были разработаны эффективные методы численного расчета электронной структуры поверхностей и магнитных доменных стенок, которые в дальнейшем могут применяться при разработке и исследовании электронного транспорта устройств на основе предложенных в работе материалов.

Полученные результаты исследования могут быть использованы для последующих экспериментов, что позволит исследователям отбирать наиболее подходящие для приложения соединения для их роста и измерения свойств. Также они являются основой при конструировании и химическом синтезе

элементов устройств спинтроники: спинового транзистора, спинового фильтра и квантового компьютера. Предложены условия, связанные с формированием электростатического потенциала и магнитных неоднородностей вблизи границы с вакуумом, которые позволяют сформировать детали электронной структуры для практического приложения исследуемых соединений.

**Методология и методы исследования.** Поскольку объектом исследования является электронная структура объема и поверхности соединений со значительным спин-орбитальным взаимодействием, исследования были проведены как на основе расчетов из первых принципов в рамках теории функционала электронной плотности, так и с использованием модельного метода сильной связи. Первопринципные теоретические расчеты играют предсказательную роль и позволяют исследовать детали электронного спектра. При этом нахождение многочастичных поправок в электронную структуру является способом, позволяющим выработать эмпирические правила ее корректного описания при сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Основные первопринципные расчеты проводились в рамках метода проекционных присоединенных волн, реализованного в программном пакете VASP и ABINIT. Данный метод является эффективным при проведении теоретических исследований электронной структуры, что обусловлено как оптимальным соотношением точности и ресурсоемкости расчетов, так и его широким применением при исследованиях электронной структуры топологических соединений. Также в работе применялись и другие методы такие как метод присоединенных плоских волн (код ELK и FLEUR), а также метод линейной комбинации псевдоатомных орбиталей. Первый позволяет наиболее точно получать детали электронной структуры, тогда как второй позволяет исследовать системы, содержащих большее число атомов.

В работе применялся модельный подход в рамках метода сильной связи, что позволило исследовать низкоэнергетическую электронную структуру поверхности топологических изоляторов и полупроводников с расщеплением Рашбы. Применялось два варианта метода. Первый основан на использовании первопринципных расчетов для получения волновых функций Кона-Шэма в качестве основы для дальнейшего проецирования исходного базиса в компактный базис метода сильной связи (код Wannier90). Такой подход позволяет исследовать полубесконечные поверхности на основе рекурсивного

метода функций Грина, а также зонную топологию объёмных соединений. Другой применяемый в работе подход — регуляризация гамильтониана в рамках  $kr$ -метода, что позволяет получить наиболее простую модель, характеризующую важные для исследования аспекты электронной структуры.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. В отличие от тривиальных полупроводников в топологических изоляторах многочастичные поправки в рамках GW-приближения приводят к уменьшению величины запрещённой щели в области инвертирования и смещению дна зоны проводимости ближе к центру зоны Бриллюэна, что сказывается на спектре поверхностных дираковских состояний. В ряду соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) в случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  точка Дирака поверхностных состояний изолирована от спектра объёмных состояний, а величина запрещённой щели является наибольшей и составляет порядка 0.4 эВ.

2. В рашбовском полупроводнике  $\text{BiTeI}$ , принадлежащем к семейству соединений  $\text{BiTeX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ), за счёт гидростатического сжатия формируется переход в фазу топологического изолятора, причём данный переход происходит через фазу вейлевского полуметалла, реализующуюся в конечном интервале давлений. Данная особенность  $\text{BiTeI}$  является следствием наименьшей величины запрещённой щели в данном ряду материалов.

3. В периодических гетероструктурах на основе слоёв  $\text{BiTeX}$  и бислоев висмута ( $\text{Bi}_2\text{TeX}, \text{Bi}_3\text{TeX}$ ;  $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) реализуются топологически нетривиальные фазы.  $\text{Bi}_2\text{TeX}$  принадлежат к классу слабых топологических изоляторов, в которых поверхностные состояния защищены как симметрией по отношению к обращению времени, так и зеркальной симметрией решетки. Соединения  $\text{Bi}_3\text{TeX}$  являются топологическими металлами.

4. Под воздействием одноосного сжатия в трёхмерных топологических полуметаллах  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  происходит топологический фазовый переход в фазу дираковского полуметалла, тогда как при одноосном растяжении формируется фаза топологического изолятора.

5. Соединения  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  ( $n=0,1,2$ ) являются антиферромагнитными топологическими изоляторами. В тонких пленках  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  реализуется фаза квантового аномального эффекта Холла.

6. На поверхности как магнитных топологических изоляторов, так и магнитно допированных рашбовских изоляторов на магнитных доменных стенках в обменной щели образуются одномерные топологические состояния. В случае топологических изоляторов данные состояния являются источником квантового характера поперечной проводимости в результате приложения продольной разности потенциалов в области поверхности. В случае магнитно допированных рашбовских полупроводников квантования поперечной проводимости не происходит вследствие значительного кинетического вклада в дисперсию состояний Рашбы.

**Степень достоверности** полученных результатов обеспечивается использованием современных и проверенных методов расчета, согласием полученных результатов с результатами экспериментальных работ, а также исследований, проведенных другими научными коллективами; качественным согласием результатов, полученных разными методами, между собой.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 22 работы [59–80], в том числе 20 статей [59–78] в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук и 2 публикации [79, 80] в сборниках материалов международных научных конференций.

**Апробация результатов.** Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: New Trends in Topological Insulators 2015 (Сан-Себастьян, Испания, 2015 г.); Joint Conference of New Trends in Topological Insulators and 17th International Conference on Narrow Gap Systems (Бюрсбург, Германия, 2016 г.); New Trends in Topological Insulators 2017 (Монте Верита, Швейцария, 2017 г.); XXII Уральская международная зимняя школа по физике полупроводников (Екатеринбург, Россия, 2018 г.); Электронные, спиновые и квантовые процессы в молекулярных и кристаллических системах (Уфа, Россия, 2019 г.); Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (Томск, Россия, 2021); Международная конференция «Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения» (Томск, Россия, 2022).

**Личный вклад автора.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Автором сделан определяющий вклад при постановке решаемых задач, разработке путей и методов их решения, проведении непосредственных расчетов, совместном обсуждении и интерпретации полученных результатов. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

В перечне публикаций другие соавторы выполняли исследование отдельных дополнительных аспектов, которые не входят в представляемую на защиту диссертацию. И. Ю. Складнева, Р. Хейд, К.-П. Бонен в рамках теории функционала плотности исследовали фоновые спектры и динамическую стабильность в работах [60, 62, 64, 69]. Т. В. Меньщикова в работах [66, 67, 69, 74, 77, 78] выполняла поиск кристаллической структуры в базах данных соединений, определяла ячейку Ниггли, проводила релаксацию атомных позиций и параметров структуры в рамках первопринципных расчётов с использованием различных схем учёта слабого межатомного взаимодействия. П. Голуб в работах [69, 77] исследовал перенос заряда в рамках схемы Бадера на основе рассмотрения натуральных орбиталей связи. Н. Л. Зайцев в работе [78] исследовал электронные свойства гетероструктур на основе  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  ( $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{BiTeI}$ ). В.Н. Меньшов в работах [76, 80] исследовал пространственные характеристики состояний магнитной доменной стенки в рамках кр-приближения и метода огибающей. Е.К. Петров в работе [64] производил релаксацию атомных позиций соединений  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ . М. Отроков, А. Эрнст, Ф. Хоффман, М. Бланко-Рэй и А. Ю. Вязовская в работах [71–73, 75] исследовали магнитные свойства соединений, а именно величину обменных интегралов, величину магнитных моментов, критическую температуру магнитного перехода, магнитную анизотропию. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев и М. Г. Вергниори в работах [61, 63, 68, 71–73, 75] проводили релаксацию кристаллической структуры, а также расчеты электронной структуры поверхностей на основе теории функционала плотности при использовании различных приближений для обменно-корреляционного функционала. Остальные соавторы являются представителями экспериментальных групп, занимающихся синтезом, ростом,

а также измерением физико-химических, магнитных и электронных свойств выращенных материалов.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений и списка использованной литературы. Полный объем диссертации составляет 272 страницы, включая 84 рисунка и 15 таблиц. Список литературы содержит 433 наименования.

# 1 Топологические изоляторы и теоретические методы их исследования

## 1.1 Расщепление Рашбы

Важность спин-орбитальных эффектов в электронной структуре кристаллических материалов отмечалось уже в ранних работах в физике полупроводников, которые были обобщены в следующей литературе [82, 83]. Результаты исследований свидетельствуют, что учет спин-орбитального взаимодействия (СОВ) необходим для описания тонких деталей дисперсии электронных зон в области уровня Ферми и, в свою очередь, динамики носителей заряда в полупроводниковых системах даже с достаточно легкими элементами в составе [84]. При этом с увеличением порядкового номера элемента ( $Z$ ) величина вклада СОВ возрастает как  $Z^{2.4}$  [85], что делает данный вклад определяющим при формировании электронной структуры материалов с тяжелыми атомами в составе. Спин-орбитальный вклад в Гамильтониан зависит от набора симметрий, которыми обладает исследуемый материал. Здесь примечательным является так называемый вклад Дрессельхаус, который был обнаружен при исследовании систем с сильным спин-орбитальным взаимодействием (СОВ) с  $C_2$  симметрией решетки [86].

Дальнейшие исследования электронной структуры материалов с сильным вкладом СОВ выявили формирование особенностей, которые заключается в нарушении двукратного вырождения зон в отсутствие какого-либо магнитного порядка или внешнего магнитного поля. Наиболее простая модель была изложена в работе [87]. Эффект Рашбы является наиболее простым и примечательным спин-орбитальным эффектом в электронной структуре кристаллических материалов. Исследования, посвященные данному эффекту, суммированы в ряде обзорных работ [2, 5, 88]. Гамильтониан Рашбы имеет следующий вид:

$$H(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \alpha_R [\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}]_z. \quad (1.1)$$

В спектре могут быть определены две основные характеристики расщепления Рашбы: энергия расщепления по шкале энергии  $E_R$  и сдвиг по оси квазиимпульса  $k_R$ . Эти характеристики расщепления определяют степень его

влияния на электронный спектр:  $\alpha_R = 2E_R/k_R$  и связана с величиной градиента эффективного электрического поля ( $\alpha_R \sim \delta_z \mathbf{V}$ ).

В обычных полупроводниковых структурах, в которых впервые был выявлен данный эффект, параметр  $\alpha_R$  был порядка  $10^{-1} \text{ eV}\cdot\text{\AA}$  [89–91]. Однако для практического приложения данного эффекта (при комнатных температурах) необходимо иметь как можно большее значение данного параметра. Это подстегивало поиск и исследование множества систем, в которых данный эффект имеет место. Так было обнаружено, что поверхностные состояния Au(111) обладают расщеплением Рашбы в пять раз большим, чем полупроводниковые гетероструктуры [92–94]. Вдвое меньше чем для Au(111) значение этого параметра наблюдалось в случае поверхностных состояний Bi(111) [95]. Поиск способов управления расщеплением в случае Au(111) привел к такой возможности при напыления на поверхность атомов серебра [96, 97]. Как было показано в работах [98–104], более эффективным способом модификации спинового расщепления поверхностных состояний является легирование поверхностей благородных металлов тяжелыми элементами (Bi, Pb, Sb). В этом случае формируется спин-орбитальное расщепление на один порядок больше, чем в случае полупроводниковых структур. Дальнейший поиск возможности модификации расщепления поверхностных состояний и состояний квантовых ям был продолжен после рассмотрения особенностей удержания электронов в ультратонких пленках металлов. В этом случае было обнаружено, что при наличии как интерфейса, так и полупроводниковой подложки воздействие на расщепление удваивается. В частности, в работе [105] было установлено, что монослой Bi на поверхности Cu(111) совместно со спин-орбитальным расщеплением обеспечивают состояния квантовой ямы в незанятой части электронного спектра, характеризующиеся параметром  $\alpha_R$  близким к полученным для поверхностных сплавов. Однако для продуктивного приложения в спинтронике материалы должны обладать не только большим спин-орбитальным расщеплением, но и формировать состояния Рашбы в широком энергетическом интервале вблизи уровня Ферми.

В случае полупроводниковой подложки (в частности в случае ультратонкого слоя Pb на поверхности Si(111)) состояния квантовой ямы демонстрируют незначительное расщепление Рашбы подобно полупроводниковым структурам [106]. Значительное расщепление на

полупроводниковой подложке можно достичь в интерфейсе тримэра Bi на поверхности Si(111), в котором природа расщепления аналогична случаю сплава Au-Bi на поверхности Au(111) и имеет близкое значение параметра  $\alpha_R$  [107]. Однако такое расщепление двумерных состояний не может быть описано простой моделью Рашбы, в которой параболическая дисперсия с положительной эффективной массой совмещается со спиновым расщеплением с линейной зависимостью от величины квазиимпульса.

Представленные результаты мотивировали активный поиск материалов, а также рассмотрение уже известных систем с значительным вкладом СОВ, в которых возможно формирование величины расщепления для возможного технологического приложения. Такой поиск недавно привел к рассмотрению теллуругалогенидов висмута, в которых спиновое расщепление Рашбы происходит вследствие объемной инверсионной асимметрии потенциала. Так на основе ARPES в спектре соединения BiTeI было открыто гигантское расщепление Рашбы с параметрами  $k_R = 0.005 \text{ \AA}^{-1}$  и  $E_R = 0.113 \text{ eV}$  [9, 27]. В работе [29] на основе результатов расчетов в рамках DFT были исследованы объемные соединения BiTeX (X=I, Cl, Br) и было выявлено, что все упомянутые полярные слоистые полупроводники обладают гигантским объемным расщеплением. Кроме того, как в работе [29], так и [108] было показано, что на их поверхности (0001) в объемной щели возникают поверхностные состояния также обладающие спиновым расщеплением Рашбы. Вследствие слоистой структуры данных соединений их поверхности могут оканчиваться либо слоем теллура, либо слоем галогена. В случае теллуристого окончания поверхностные состояния наследуются от дна зоны проводимости, а в случае окончания галогена — от вершины валентной зоны. Происхождение этих состояний вызвано изменением потенциала [29] вблизи поверхности по отношению к объемному потенциалу, что является следствием сильной ионности. Существование поверхностных состояний в случае BiTeI было экспериментально подтверждено в работах [109, 110]. Зонные структуры поверхности соединений BiTeBr и BiTeCl позднее были исследованы экспериментально в работе [30]. В ней природа спин расщепленных поверхностных состояний в данных соединениях была интерпретирована аналогично случаю BiTeI работы [27].

## 1.2 Топологические изоляторы

Топологические изоляторы (ТИ) — класс материалов, который характеризуется наличием как энергетической щели в объеме и, так и сформированными вблизи границы с вакуумом топологическими поверхностными состояниями (ТПС) [111]. Данные состояния защищены от разрушения набором симметрий и их комбинаций, которыми обладает та или иная система. В случае, когда такой симметрией выступает симметрия по обращению времени или ее комбинация с какой-либо пространственной симметрией, фаза ТИ соответствует индуцированию квантового спинового эффекта Холла [112–114]. При этом за счет ТПС вблизи границы с вакуумом возникают спин-поляризованные токи. Наиболее детальное изложение как концепции, так и примеров ТИ представлено в ряде обзорных публикаций и книг [21, 115–122].

Отметим, что термин «топологический изолятор» характеризует особенности зонной топологии и связанные с ней детали электронной структуры и зарядового транспорта. При этом к данным материалам могут относиться металлические или полуметаллические системы. Например, соединение GaGeTe принадлежит к классу ТИ, но особенности объемной электронной структуры позволяют отнести данный материал к полуметаллическим системам [123]. Поэтому данное соединение в литературе характеризуют как «топологический полуметалл» [123, 124] или « $\mathbb{Z}_2$  топологический полуметалл» [125]. Другой пример ТИ — объемный HgTe, который может быть отнесен к полуметаллам, поскольку уровень Ферми находится на точке касания двух зон с параболической дисперсией [126, 127].

При исследовании топологических свойств материалов важно положение уровня Ферми электронной структуры. Так, при допировании возможен переход системы как в фазу ТИ, так и в фазу тривиального полупроводника или металла. Отсюда к ТИ наиболее часто относят те полупроводники, в которых нетривиальная зонная топология обеспечивается состояниями, формирующими края глобальной запрещенной щели. При этом рассмотрение топологических свойств рассматриваемого материала в области энергии вне запрещенной щели возможно изменяя верхний уровень заполнения, что, например, было сделано при анализе ТИ  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  [128, 129].

В рамках одночастичного описания электронных свойств, топологическим параметром порядка при исследовании зонной топологии материалов в случае наличия в системе симметрии по обращению времени и без учета пространственных симметрий, выступает  $\mathbb{Z}_2$ -инвариант. Методы для вычисления данной величины, а также связь ее значений с физическими свойствами были получены в ходе разработки теории ТИ в работах [25, 112, 130–134].

В случае двумерных (2D) систем с инверсионной симметрией  $\mathbb{Z}_2$ -инвариант определяется единственным числом  $\nu$  [25]. Значение данного инварианта равное единице ( $\nu = 1$ ) свидетельствует, что система находится в фазе ТИ. Таким образом, на любом выбранном крае данной 2D системы формируется нечетное количество защищенных симметрией по обращению времени одномерных (1D) топологических состояний (ТС). На электронном спектре данные состояния соединяют края зоны проводимости и валентной зоны без образования запрещенной щели. В случае же  $\nu = 0$  система находится в топологически-тривиальной фазе, когда ТС не образуются.

Первоначально квантовый спиновый эффект Холла рассматривался для двумерных (тонкопленочных) систем [112, 113]. Однако позднее было произведено обобщение на случай трехмерных систем [131, 133–135]. В последнем случае  $\mathbb{Z}_2$ -инвариант характеризуется уже четырьмя числами  $(\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3)$  [131, 133, 134]. Первое число  $\nu_0$  (сильный индекс) определяет находится ли система в фазе сильного топологического изолятора, Набор  $\nu_{1-3}$  называется слабыми индексами, которые принимают значения  $0, \pm 1$ . В фазе сильного ТИ ( $\nu_0 = 1$ ) на любой выбранной поверхности формируется нечетное количество защищенных симметрией по обращению времени 2D топологических поверхностных состояний (ТПС) [133]. В подавляющем большинстве обнаруженных ТИ  $\mathbb{Z}_2 = (1; 0, 0, 0)$ , что соответствует формированию единственного ТПС в центре ЗБ для любой выбранной поверхности.

Значение  $\nu_0 = 0$  может характеризовать топологически тривиальную фазу, когда все остальные индексы равны нулю ( $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 0)$ ). В этом случае на любой выбранной поверхности ТПС не образуются. Если какой-либо слабый индекс  $\nu_{1-3}$  не равен нулю, то система находится в так называемой фазе слабого топологического изолятора. Тогда числа  $(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$  определяют поверхность, на

которой не происходит образование ТПС. Для перпендикулярных поверхностей образуется четное число ТПС.

Существует несколько способов, которые позволяют привести теоретическое доказательство того, что та или иная система находится в фазе ТИ. В системах с инверсионной симметрией  $\nu$ ,  $\nu_{0-3}$  могут быть найдены на основе исследования четностей волновых функций в точках ЗБ, которые инвариантны относительно операции обращения времени [131], и, следовательно, выполняется условие  $\mathbf{k} = -\mathbf{k} \pmod{\mathbf{G}}$ . В дальнейшем мы будем их называть TRIM-точками (Time-reversal invariant momenta). Данные точки определяются как  $\Lambda_{i=m_1, m_2, m_3} = \frac{1}{2}(m_1\mathbf{G}_1 + m_2\mathbf{G}_2 + m_3\mathbf{G}_3)$ , где  $\mathbf{G}_i$  — вектора трансляции в обратном пространстве, а  $m_i$  принимают значение 0 или 1. Было получено выражение  $(-1)^\nu = \prod_{i=1}^n \delta_i$  ( $n = 4$  в двухмерном случае и  $\nu_0 \equiv \nu$ ,  $n = 8$  — в трехмерном), где  $\delta_i = \prod_n^{\text{occ}} \xi_n(\Lambda_i)$ . В данных выражениях индекс  $i$  нумерует TRIM-точки ( $\Lambda_i$ ),  $n$  — пары занятых состояний.  $\xi_n = \pm 1$  — собственные значения оператора четности. Отметим, что в кристаллических системах существует нескольких неэквивалентных точек в элементарной ячейке, относительно которых система будет инвариантна по отношению к операции инверсии. При этом получаемые значения  $\mathbb{Z}_2$  будут инвариантны относительно калибровки, соответствующей выбору того или иного центра инверсии [136].

Вычисление  $\mathbb{Z}_2$  инварианта в рамках первопринципных расчетов и FLAPW формализма было изложено в работе [137]. Также нахождение четностей волновых функций позволяет утилита VASP2TRACE [138], применяемая на основе первопринципных расчетов в рамках формализма PAW, реализованного в рамках программного пакета VASP [139, 140], а также утилита IrRep [141] также применяемая на основе расчетов в рамках пакетов VASP [139, 140], ABINIT [142–144] и Quantum Espresso [145, 146].

В работе [130] было получено обобщенное выражение, позволяющее находить  $\mathbb{Z}_2$ -инвариант для систем, в которых отсутствует инверсионная симметрия:

$$\mathbb{Z}_2 = \frac{1}{2\pi} \left[ \oint_{dS} \mathbf{A}(\mathbf{k}) dl - \int_S \Omega(\mathbf{k}) dS \right] \pmod{2}. \quad (1.2)$$

Здесь  $\mathbf{A}(\mathbf{k}) = i \sum_{n=1}^{\text{occ}} \langle u_n(\mathbf{k}) | \nabla_{\mathbf{k}} | u_n(\mathbf{k}) \rangle$  — связанность Берри,  $\Omega(\mathbf{k}) = [\nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}(\mathbf{k})]$  — кривизна Берри. Интегралы берутся по половине поверхности ЗБ ( $S$ ) и соответствующему краю ( $dS$ ),  $|u(\mathbf{k})\rangle$  — периодическая

часть блоховской волновой функции. Отметим, что для 2D систем необходимо однократное применение приведенной формулы, тогда как для трехмерных систем необходимо ее применение для каждой из шести граней ЗБ. Детали вычислений можно найти в работе [147]. Представленная формула была реализована в утилите Z2FH [148], являющаяся частью программного пакета OPENMX [149].

На рисунке 1.1.а представлена неприводимая часть ЗБ, которая образована неэквивалентными TRIM-точками и соответствующие проекции на двумерные ЗБ трех перпендикулярных поверхностей. Отметим, что наименования данных точек примере и форма изображенной области ЗБ условны, т.е. в реальных материалах они могут отличаться от приведенных. Координаты в единицах векторов трансляции обратного пространства в данном примере следующие:  $\Gamma = (0, 0, 0)$ ,  $M = (0.5, 0.5, 0.0)$ ,  $X = (0.5, 0.0, 0.0)$ ,  $Y = (0.0, 0.5, 0.0)$ ,  $Z = (0.0, 0.0, 0.5)$ ,  $R = (0.5, 0.5, 0.5)$ ,  $U = (0.5, 0.0, 0.5)$ ,  $T = (0.0, 0.5, 0.5)$ . Согласно приведенным выше выражениям для вычисления индексов  $\mathbb{Z}_2$  инварианта, слабые индексы находятся следующим образом:  $(-1)^{\nu_1} = \delta_M \delta_R \delta_X \delta_U$ ,  $(-1)^{\nu_2} = \delta_Y \delta_M \delta_R \delta_T$ ,  $(-1)^{\nu_3} = \delta_A \delta_T \delta_R \delta_U$ . В случае каждой из представленных примеров поверхностей, две TRIM-точки объемной ЗБ проецируются в одну точку поверхностной ЗБ. При этом удобно ввести величину  $\pi(\bar{\Lambda})$ , которая равна -1 в случае формирования ТПС в области TRIM-точки 2D ЗБ  $\bar{\Lambda}$ . Таким образом, выражения для  $\pi$  в случае трех перпендикулярных поверхностей представлены в таблице 1.1. Также на рисунках 1.1.б–г приведены наиболее часто встречаемые конфигурации четностей и, соответственно, параметров  $\delta(\Lambda), \pi(\bar{\Lambda})$ , которые соответствуют сильным ( $\mathbb{Z}_2 = (1; 0, 0, 0)$ ,  $\mathbb{Z}_2 = (1; 1, 1, 1)$ ) и слабой ( $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ ) фазам 3D ТИ. На рисунке 1.1.д представлен пример более редкой конфигурации  $\mathbb{Z}_2 = (0; 1, 0, 1)$ .

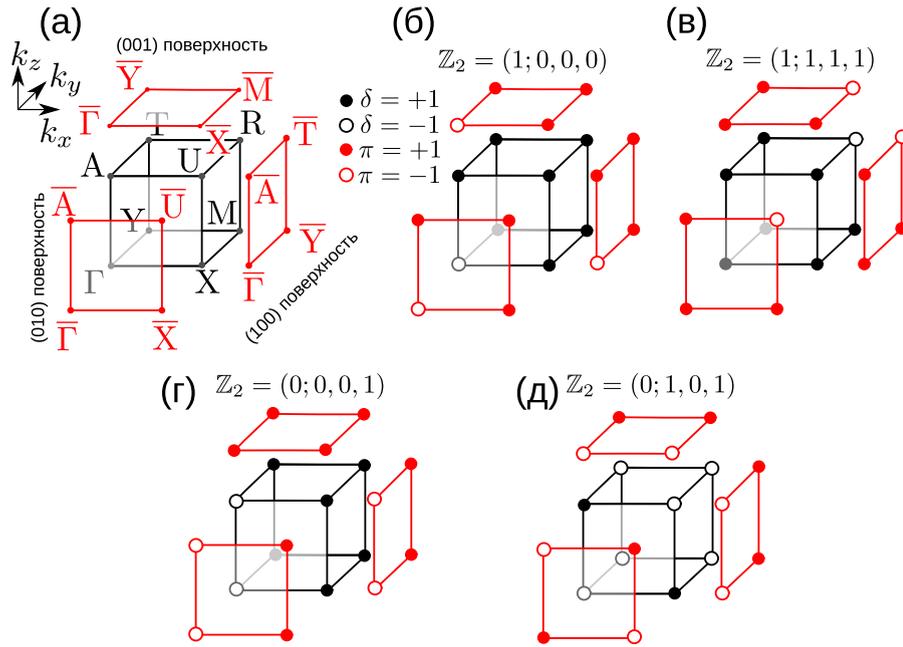
В случае выраженного полупроводникового характера спектра ТИ топологические свойства электронной структуры формируются прежде всего за счет вклада СОВ в электронную структуру. При этом существует связь положения TRIM-точки, в которой знак  $\delta(\Lambda)$  имеет противоположный знак по сравнению с остальными TRIM-точками, и области ЗБ, где наблюдается инверсия состояний краев запрещенной щели [26]. Это позволяет в рамках теоретических расчетов объемного соединения получать указание на то, что то

или иное соединение может принадлежать к классу ТИ, а также на возможное значение  $\mathbb{Z}_2$ -инварианта. В большинстве случаев, если рассматриваемая система принадлежит к классу ТИ, при уменьшении величины вклада СОВ ( $\lambda/\lambda_0 \in [0, 1]$ ,  $\lambda$  ( $\lambda_0$ ) — выбранная (естественная) величина вклада СОВ) будет происходить зануление величины запрещенной щели. Тогда как в топологически тривиальной фазе, наоборот, запрещенная щель изменяется без зануления. В приведенном методе изменение параметра  $\lambda/\lambda_0$  приводит к топологическому фазовому переходу, который, как было показано в работе [132], происходит через металлическую фазу, когда запрещенная щель зануляется. Таким образом, связь величины запрещенной щели и  $\lambda/\lambda_0$  часто применяют при доказательстве топологически нетривиальных свойств того или иного материала, а также дополнительной проверке значения  $\mathbb{Z}_2$ -инварианта [150–153].

Таблица 1.1 – Соотношения, связывающие величины  $\delta(\Lambda)$  для 3D ЗБ и  $\pi(\bar{\Lambda})$  для 2D ЗБ. Приведено выражения для случая трех перпендикулярных поверхностей (рисунок 1.1.а)

(001) поверхность		(100) поверхность		(010) поверхность	
$\pi(\bar{\Gamma}) =$	$\delta_{\Gamma}\delta_A$	$\pi(\bar{\Gamma}) =$	$\delta_{\Gamma}\delta_X$	$\pi(\bar{\Gamma}) =$	$\delta_{\Gamma}\delta_Y$
$\pi(\bar{X}) =$	$\delta_X\delta_U$	$\pi(\bar{A}) =$	$\delta_A\delta_U$	$\pi(\bar{A}) =$	$\delta_A\delta_T$
$\pi(\bar{M}) =$	$\delta_M\delta_R$	$\pi(\bar{Y}) =$	$\delta_Y\delta_M$	$\pi(\bar{X}) =$	$\delta_X\delta_M$
$\pi(\bar{Y}) =$	$\delta_Y\delta_T$	$\pi(\bar{T}) =$	$\delta_T\delta_R$	$\pi(\bar{U}) =$	$\delta_U\delta_R$

Вследствие влияния спин-орбитального взаимодействия в формировании электронной структуры ТИ, подавляющее большинство примеров ТИ содержат тяжелые элементы. Как правило это Bi, Sb, Sn, Tl, Pb, Hg. Отметим, что материалы, образованные более легкими элементами также могут принадлежать к классу ТИ, но в них, как правило, запрещенная щель и, соответственно, энергетическая область формирования ТПС значительно уже. Наибольшее число обнаруженных ТИ принадлежат к классу сильных ТИ. Впервые к ним были отнесены двумерные квантовые ямы HgTe/CdTe, что сперва было показано теоретически [23]. Позднее фаза квантового спинового эффекта Холла была подтверждена на основе исследования их транспортных свойств [154–156]. При этом объемный HgTe сам по себе является сильным ТИ [126, 127].



(а) Схематическое представление неприводимой части трехмерной ЗБ и ее проекции на соответствующие области двумерных ЗБ трех перпендикулярных поверхностей. Также указаны неэквивалентные TRIM-точки. (б,в,г,д)

Конфигурации четностей в случае топологически нетривиальных фаз сильного ТИ с (б)  $\mathbb{Z}_2 = (1; 0, 0, 0)$  и (в)  $\mathbb{Z}_2 = (1; 1, 1, 1)$ , а также слабого ТИ с (г)  $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$  и (д)  $\mathbb{Z}_2 = (0; 1, 0, 1)$

Рисунок 1.1 – Некоторые варианты конфигураций топологических изоляторов

Если принадлежность материалов к классу 2D ТИ подтверждается на основе транспортных экспериментов, то для 3D ТИ, наоборот, такого подтверждения до сих пор не было проведено вследствие малости поверхностных токов. Однако для таких систем подтверждение возможно при использовании техники фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES), позволяющей напрямую исследовать как объемную, так и поверхностную электронную структуру материалов [157–159]. Другой часто применяемый метод при исследовании электронной структуры на поверхности ТИ — сканирующая туннельная микроскопия (scanning tunnel microscopy, STM) [160–164]. Впервые на их основе была исследована и подтверждена принадлежность сплавов Bi(Sb) к классу 3D ТИ ( $\mathbb{Z}_2 = (1; 1, 1, 1)$ , рисунок 1.1.в) [165–167], которые ранее были к нему отнесены в рамках теоретических расчетов [131, 132, 136]. Позднее детальные спектрометрические эксперименты совместно с теоретической поддержкой привели к обнаружению и подтверждению фазы 3D ТИ

в тетрадимитоподобных слоистых полупроводниках  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [24, 168–172] ( $\mathbb{Z}_2 = (1; 0, 0, 0)$ , рисунок 1.1.б), которые имеют длительную историю исследования и практического приложения в качестве эффективных термоэлектрических материалов [173]. Также к тому времени также имелись более ранние экспериментальные свидетельства, указывающие на то, что  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  [174, 175] и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  можно отнести к классу 3D ТИ [174].

В ранних работах также имеются свидетельства того, что соединения и сплавы  $\text{HgTe}$  ( $\text{CdTe}$ ),  $\text{SnTe}$  ( $\text{PbTe}$ ),  $\text{Bi}$  ( $\text{Sb}$ ), а также гетероструктуры на их основе могут относиться к ТИ. Например, при экспериментальном исследовании электронной структуры сплава  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}$  при различных  $x$  было показано, что при некотором значении данного параметра начинает наблюдаться отрицательная запрещенная щель [176, 177]. Также решения для ТПС были получены при решении краевой задачи при исследовании интерфейса  $\text{PbTe}/\text{SnTe}$ , т.е. контакта тривиальный полупроводник/топологический изолятор [178]. Это свидетельствует о том, что ТПС образуются на границе разных топологических фаз, которые характеризуются различными значениями топологического инварианта. Также отрицательная щель наблюдалась при исследовании электронной структуры квантовых ям  $\text{HgTe}/\text{CdTe}$  при изменении ширины ямы [179]. Изменение знака величины запрещенной щели также ранее было зафиксировано при исследовании свойств сплава  $\text{Bi}(\text{Sb})$  [180]. Отрицательная запрещенная щель — это некоторое условное название, и сейчас она понимается как инвертированная щель ТИ.

Открытие топологических свойств указанных материалов с формированием в них интригующей физики поверхности послужило толчком к активному поиску других примеров 3D ТИ. Оказалось, что к данному классу относятся широкий спектр полупроводниковых соединений. Так в работе [37] представлено совместное экспериментальное и теоретическое исследование объемной и поверхностной электронной структуры рядов слоистых соединений  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}-\text{mA}_2^{\text{V}}\text{B}_3^{\text{VI}}$  ( $\text{A}^{\text{IV}}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ;  $\text{B}^{\text{VI}}=\text{Te}, \text{S}$ ;  $\text{A}^{\text{V}}=\text{Bi}, \text{Sb}$ ), которые, как было показано, в большинстве являются 3D ТИ. Стоит отметить, что подавляющее большинство найденных сильных 3D ТИ характеризуется  $\mathbb{Z}_2 = (1; 0, 0, 0)$  (рисунок 1.1.б), что соответствует инвертированию состояний краев запрещенной щели в центре ЗБ. Также были обнаружены топологические

свойства электронной структуры соединений на основе Tl ( $\text{TlBiTe}_2$ ,  $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\text{TlSbX}_2$ ,  $X = \text{Te, Se, S}$ ), которые, как было показано, также являются 3D ТИ [150, 181–183].

Несмотря на то, что в рамках классификации возможно формирование 7 топологически неэквивалентных фаз слабых ТИ, примеры синтезированных и исследованных соединений ограничены только некоторыми из них. Экспериментальное подтверждение в рамках ARPES также ограничено тем, что оно требует проведения фотоэмиссии для нескольких поверхностей, которые могут быть недоступны для исследования вследствие невозможности получения их достаточно чистого скола. Таким образом, количество известных, а тем более экспериментально подтвержденных слабых ТИ значительно меньше такового для сильных ТИ. Первые кандидаты были предложены в семействе соединений  $\text{XYZ}$  ( $X = \text{K, Na, Li}$ ;  $Y = \text{Hg, Cd/Au, Ag}$ ;  $Z = \text{Sb, As, P/Te, Se}$ ) ( $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ ), (рисунок 1.1.г) [184], сверхрешетках  $\text{PbTe/SnTe}$  ( $\mathbb{Z}_2 = (0; 1, 1, 0)$ ) [185], слоистом соединении  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  ( $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ ) [186]. Топология электронной структуры соединения  $\beta\text{-Bi}_4\text{I}_4$  характеризуется фазой слабого ТИ с  $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ , что было также подтверждено экспериментально [187, 188]. Аналогичные топологические свойства также были обнаружены в слоистом материале  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  [128, 129] ( $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ ). В квазиодномерном сверхпроводнике  $\text{TaSe}_3$  фаза слабого ТИ характеризуется  $\mathbb{Z}_2 = (0; 1, 0, 1)$  [189] (рисунок 1.1.д). В целом можно отметить, что довольно часто материалы, принадлежащие к классу слабых ТИ, характеризуются электронным спектром с небольшой запрещенной щелью, либо полиметаллическим или металлическим характером электронной структуры, за счет чего вклад СОВ позволяет произвести инверсию в нескольких TRIM-точках ЗБ.

В рамках теории ТИ было показано, что слабые 3D ТИ являются периодической последовательностью или сверхрешетками слабо взаимодействующих 2D ТИ [133]. Кроме этого, исследование электронной структуры тонких пленок сильных 3D ТИ также продемонстрировало возможность нетривиальной топологии в таких системах. Так, первыми их предложенных 2D ТИ были тонкие пленки Bi и соединения Bi-Sb [114, 151, 190]. Позднее принадлежность к ним были отнесены пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [191, 192].

Практическое приложение ТИ требует поиск топологически нетривиальных полупроводников с рядом дополнительных свойств. Наиболее

важными из них являются наличие как можно большей величины запрещенной щели. В этой связи продолжается поиск кандидатов, в которых данный параметр превышает таковой при сравнении с перечисленными ТИ, которые были впервые обнаружены и отнесены к данному классу. Так, в предложенных соединениях  $\text{PbC}_2\text{X}$  и  $\text{BiC}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{I}$ ) были получены величины запрещенных щелей от 0.79 до 1 eV [193]. В ТИ  $\text{Sr}_2\text{CdBi}_2$  величина щели составляет 556 meV [194]. Еще одним важным свойством необходимым для практического приложения ТИ является высокое объемное сопротивление вследствие положения уровня Ферми в области глобальной запрещенной щели [195]. Это, как правило, может быть достигнуто для полупроводниковых материалов за счет их дополнительного допирования как объема, так и поверхности (исследования ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  [196, 197]).

$$H(\mathbf{k}) = -\nu[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}]_z. \quad (1.3)$$

В отсутствии дополнительных возмущений, ТПС на поверхности 3D ТИ в области TRIM-точки 2D ЗБ наиболее простым способом определяются Гамильтонианом 1.3 с решением, представляющим собой линейный закон дисперсии ( $E(\mathbf{k}) = \nu\mathbf{k}$ ), что представляет собой двумерный конус Дирака [131, 168]. Данный Гамильтониан образован вкладом СОВ величиной  $\nu$ , определяющей наклон конуса. Здесь  $\boldsymbol{\sigma}$  — три матрицы Паули в пространстве спина. Вершину конуса Дирака также называют точкой Дирака [131]. В случае защиты симметрией по обращению времени или ее производными, точка Дирака находится в TRIM точке 2D БЗ. Однако вне данной области в материалах существуют два основных отклонения от линейного закона [198]. Первое — это квадратичное искажение, связанное с массивностью частиц. Это роднит ТПС с рассматриваемыми выше состояниями Рашбы. Однако в отличие от упомянутых состояний в ТПС доминирует именно линейный вклад. Еще одним часто рассматриваемым вкладом является так называемый гексагональный вклад [162, 198–200], связанный с искажениями потенциала в гексагональной структуре (особенно это проявляется в активно исследуемом соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) [161, 162]. Отметим, что в зависимости от особенностей того или иного материала возможны вклады других поворотных элементов точечных групп симметрий [201]. Данные вклады также применимы к модели Бычкова-Рашбы.

Конус Дирака на поверхности 3D ТИ сами по себе являются активно исследуемой системой и часто рассматриваются вне контекста деталей электронной структуры и зонной топологии объемного материала. Так, в ряде теоретических [32, 200, 202–205] и экспериментальных [165, 198, 206–210] работ было исследовано влияние возмущений, связанных с магнитным, кулоновским взаимодействиями, эффектами атомного беспорядка, которые могут возникать вследствие допирования поверхности, а также влиянием температуры.

Список соединений, являющихся ТИ, постоянно расширяется, а широкое описание примеров можно найти в обзорах [21, 22]. Совместно с этим, до сих пор происходит расширение теоретического описания ТИ и, соответственно, усложнение их классификации за счет учета как точечных, так и пространственных симметрий. Впервые возможность защиты ТПС за счет кристаллических симметрий было рассмотрено в работе [211] и был введен термин «кристаллиновый топологический изолятор» (crystalline topological insulator, КТИ). Позднее была рассмотрена возможность существования топологически нетривиальной фазы для объемных систем даже без вклада спин-орбитального взаимодействия [212]. Также было показано, что даже в примерах известных ТИ одновременно происходит защита ТПС не только симметрией по обращению времени, но также и зеркальной симметрией решетки [136, 200]. Детальное описание свойств и примеров КТИ можно найти в обзоре [213].

Первыми найденные примерами систем, где как теоретически, так и экспериментально была подтверждена фаза КТИ, были сплавы  $\text{SnTe}(\text{PbTe})$  [214, 215] и  $\text{SnSe}(\text{PbSe})$  [216], а также соединение  $\text{Bi}_4\text{Te}_3$  [217], на поверхности которых ТПС защищено зеркальной симметрией решетки. Исследование  $\text{SnTe}(\text{PbTe})$  показало, что зонная топология характеризуется не только ранее рассмотренным  $\mathbb{Z}_2$  инвариантом, а также числом Черна ( $\mathbb{Z}$ -инвариант), которое может быть получено на основе рассчитанных волновых функций на плоскости отражения вследствие имеющей место зеркальной симметрией решетки [218]. Позднее защита данной симметрией ТПС была обнаружена для соединений, принадлежащих к классу слабых ТИ:  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  [61, 219] (Главы 4) и  $\text{BiTe}$  [220]. При этом был также предложен термин «дуальные топологические изоляторы» [220]. Рассмотрение пространственных симметрий, включающих также нецелые трансляции и их совместное действие

с симметриями точечной группы, привело к обнаружению на краевых поверхностях слабого ТИ  $\text{KHgSb}$  [221–223] ТПС с экзотической дисперсией, локализованных вдоль направления края ЗБ, что отличает их от подобных для ранее рассматриваемых ТИ.

Появление изложенных примеров соединений, одновременно являющихся как слабыми ТИ, так и КТИ, потребовало расширение классификации зонной топологии трехмерных материалов. Исследование моделей, учитывающих не только симметрию по обращению времени, но и ее действия с пространственными симметриями, также привело к обнаружению низкоразмерных состояний на гранях, так и на вершинах объемного соединения [224], что также было найдено экспериментально в более раннем экспериментальном исследовании ступеней сплава  $\text{Pb(Sn)Se}$  [225]. Соответствующее усложнение классификации также привело к появлению термина «топологический изолятор высшего порядка». Была проведена классификация зонной топологии на основе всех возможных пространственных [226, 227] и магнитных [228] групп. Были введены так называемые  $\mathbb{Z}_n$  индикаторы симметрии (выбор  $n = 2, 3, 4, 6, 8, 12$  зависит от набора симметрий в той или иной пространственной группы), который в дополнение к рассмотренной  $\mathbb{Z}_2$  классификации ТИ характеризуют фазы высшего порядка. В рамках излагаемого подхода была переосмысленная зонная топология  $\text{Bi}$  [229–231] и  $\alpha\text{-Bi}_4\text{Br}_4$  [231], а также исследованы  $\text{LaSbTe}$  [232],  $\text{SrPb}$  [233].

Кроме учета пространственных симметрий, исследование топологически нетривиальных фаз в ТИ было расширено влиянием магнитного порядка. Так, теоретически были предложены класс антиферромагнитных ТИ [11] и кандидат, принадлежащий к данному классу —  $\text{GdPtBi}$  [234]. Однако экспериментального подтверждения принадлежности данного соединения к данному классу до сих пор не было сделано. Значительно позже были предложены и экспериментально подтверждены другие кандидаты: семейство соединений  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot n(\text{Bi}_2\text{Te}_3)$  ( $n=1-6$ ) [43, 71, 73, 235] (Глава 6) и  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  [236–238]. В случае антиферромагнитного порядка и инверсионной симметрии основным является  $\mathbb{Z}_4$  индикатор (инвариант). Он может быть найден следующим образом [239]:  $\mathbb{Z}_4 = \sum_{\alpha}^{\text{TRIM}} (n^+(\Lambda_{\alpha}) - n^-(\Lambda_{\alpha})) / 2 \pmod{4}$ , где  $n^{\pm}$  — количество четных (+) и нечетных (−) состояний в TRIM-точках,  $\Lambda_{\alpha}$ . Здесь  $\mathbb{Z}_4 = 1, 3$  ( $\mathbb{Z}_4 = 2, 4$ )

характеризует бесщелевую (щелевую) фазу объемного соединения. При этом  $\mathbb{Z}_4 = 2$  определяет фазу ТИ высшего порядка с образованием низкоразмерных состояний на границах объемного кристалла.

Наиболее полная математическая теория, обобщающая описание топологических фаз квантовых систем, была построена на основе гомотопической теории групп, алгебр Клиффорда, К-теории и нелинейных сигма-моделей. Ее описание было изложено в ряде работ [240–243] и суммировано в обзоре [244]. При этом приведенные в работе классификации включают в себя не только симметрию по обращению времени, но и другие вигнеровские симметрии — электрон-дырочную симметрию и киральную симметрию (комбинацию симметрии по обращению времени и электрон-дырочной симметрии), а также обобщение за пределами трехмерных систем [243]. При этом параметрами гамильтониана, формирующими размерность системы выше трех, могут выступать конкретные физические параметры систем, такие как величина гидростатического сжатия или направление легкой оси магнитного момента.

Отметим, что исследования представленных примеров и классов ТИ проводятся в основном ограничены одночастичным описанием электронной структуры, не учитывающего богатство и сложность многочастичных эффектов. Подобные эффекты ярко проявляются в сильно коррелированных системах, в которых область вблизи уровня Ферми образована состояниями тяжелых фермионов ( $f$ -состояния в материалах или плоские зоны в материалах). Исследование сильно коррелированных систем возможно в рамках приближения среднего поля («mean-field approximation») на основе которого сохраняется зонное описание электронной структуры. При использовании данного приближения широко исследуется класс так называемых топологических изоляторов Кондо («topological Kondo insulators») [245], в которых многочастичные эффекты приводят к ренормализации электронной структуры таким образом, что в материале инвертирование запрещенной щели [246]. Ярким примером такой системы, например, является широко исследуемый материал  $\text{SmB}_6$  [247–249]. В тоже время в настоящее время не существует теории, позволяющей исследовать ТИ, когда зонная теория слабо применима или не применима. Например, при исследовании сплава  $\text{PbTe}(\text{SnTe})$  в рамках приближения когерентного кристалла и метода ККР

имеющее место разупорядочение позволяет отнести рассмотренные системы к ТИ лишь в рамках рассмотрения деталей спектральной функции, связанных с величиной запрещенной щели или образованием ТПС [250, 251]. В связи с этим в настоящий момент происходит дальнейшее развитие теории ТИ на основе описания электронной структуры при использовании не эрмитовых гамильтонианов («non-hermitian topological insulators») [252, 253].

### 1.3 Теория функционала электронной плотности

В настоящее время основным инструментом теоретического исследования электронной структуры топологически нетривиальных систем являются методы теории функционала электронной плотности (DFT). Успех данной теории вызван относительной простотой его применения, а также возможность первопринципного описания свойств широкого класса материалов и геометрий: полупроводниковые структуры, металлы и полуметаллы в случае объема, поверхности и квантовые ямы.

В рамках DFT полная энергия системы  $E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i(\mathbf{r})\}]$  атомов и электронов представляет собой функционал, зависящий от атомных позиций  $\{\mathbf{R}\}$  и, что наиболее важно, электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  [254]. При этом электронная плотность, соответствующая минимуму полной энергии системы, определяет основное состояние системы. Данная величина может быть на основе одночастичных волновых функций занятых состояний ( $n(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ ).

Энергетический функционал представляет собой сумму компонент:

$$E[\{\mathbf{R}\}, \{\psi_i(\mathbf{r})\}] = E_{\text{kin}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{H}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{xc}}[\{\psi_i\}] + E_{\text{ext}}[\{\mathbf{R}, \{\psi_i\}\}] + E_{\text{ion}}[\{\mathbf{R}\}], \quad (1.4)$$

где  $E_{\text{kin}}$  — кинетический вклад невзаимодействующих электронов,  $E_{\text{H}}$  — энергия Хартри (кулоновская электрон-электронного взаимодействия),  $E_{\text{xc}}$  — обменно-корреляционная энергия, которая включает в себя вклад, имеющий место вследствие принципа Паули (обменная часть) и компоненты, соответствующей кулоновскому отталкиванию электронов, а также вклада в кинетическую энергию взаимодействующих электронов. Также выполняется условие нормировки волновых функций  $\int d\mathbf{r} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1$ .

Центральным уравнением теории является уравнение Кона-Шэма:

$$\hat{H}[n]\psi_i[n] = \epsilon_i[n]\psi_i[n], \quad (1.5)$$

в котором все величины зависят от электронной плотности  $n$ . Гамильтониан в данном выражении представляет собой сумму соответствующих компонент:

$$[\hat{T}_0 + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{H}} + \hat{V}_{\text{xc}}]\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}). \quad (1.6)$$

Более детально компоненты имеют следующий вид:

$$\text{Кинетическая компонента:} \quad -\frac{\hbar}{2m}\Delta_{\mathbf{r}} \quad (1.7)$$

$$\text{Внешний потенциал:} \quad V_{\text{ext}}(\{\mathbf{R}\}, \mathbf{r}) = \sum_{\nu} \frac{e^2 Z_{\nu}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}|} \quad (1.8)$$

$$\text{Потенциал Хартри:} \quad \Delta_{\mathbf{r}} V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = 4\pi n e^2 \quad (1.9)$$

Обменно-корреляционный потенциал:

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}')). \quad (1.10)$$

Здесь  $\mathbf{R}_{\nu}$  — положения центров атомов в пространстве.

В работе [255] была предложена итерационная схема, позволяющая минимизировать функционал энергии. Компоненты  $V_{\text{H}}[n]$  и  $V_{\text{xc}}[n]$  являются локальными потенциалами и зависят от электронной плотности  $n$  также как полный гамильтониан  $\hat{H}[n]$  и волновые функции  $\psi_i[n, \mathbf{r}]$ . Учитывая соотношение, связывающее электронную плотность с одночастичными волновыми функциями, приходим к выводу, что получение волновых функций возможно на основе итерационного решения (процедура самосогласования) с выбором начальной электронной плотности. Таким образом, количество итераций самосогласования зависит от точности вычислений и от выбора начальной электронной плотности.

Наиболее интересен вклад обменно-корреляционного взаимодействия, определяемый следующим выражением:

$$v_{\text{xc}}[n](\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[n]}{\delta n}. \quad (1.11)$$

Учет данного вклада и позволяет исследовать электронную структуру широкого класса материалов. Его точная аналитическая форма в рамках данной теории неизвестна. Однако существует ряд приближений, позволяющих

все же произвести ее вычисление. Выбор приближения определяет точность вычисления основного состояния исследуемой системы также называют “химической точностью” [256].

Наиболее простое приближение для обменной энергии — локальное приближение плотности (LDA). Данное приближение устанавливает, что значение обменно-корреляционного энергетического функционала задается обменно-корреляционной энергией однородного электронного газа и электронной плотностью:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{HEG}(n(\mathbf{r})). \quad (1.12)$$

В данном выражении  $\epsilon_{xc}^{HEG}(n(\mathbf{r}))$  — обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон однородного электронного газа (HEG). Данная величина также является функцией электронной плотности. Обменный вклад  $\epsilon_x^{HEG}(n)$  был вычислен аналитически в работе [257]:

$$\epsilon_x^{LDA}(n) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{2/3} \frac{1}{r_s}, \quad (1.13)$$

где величина  $r_s = (\frac{3}{4}\pi n)^{1/3}$  — радиус сферы, которая содержит заряд одного электрона. Вклад корреляции в  $\epsilon_{xc}^{HEG}(n(\mathbf{r}))$  обычно находится путем аппроксимации вычислений в рамках метода Монте-Карло [258, 259].

Следующее приближение — обобщенное градиентное приближение (GGA). В настоящее время оно является наиболее широко применяемым при исследовании электронной структуры материалов.

$$E_{xc}^{GGA} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (1.14)$$

Из данной формулы видно, что приближение характеризуется функциональной зависимостью от градиента плотности  $\nabla n(\mathbf{r})$  в бесконечно-малой окрестности точки  $\mathbf{r}$ . Функция  $\epsilon_{xc}^{GGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$ , также как и  $\epsilon_{xc}^{HEG}(n(\mathbf{r}))$ , также вычисляются при использовании метода Монте-Карло.

Следующая ступень в лестничной диаграмме соответствует meta-GGA (mGGA) приближению:

$$E_{xc}^{mGGA} = \int d\mathbf{r} \epsilon_{xc}^{mGGA}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \Delta n(\mathbf{r}), \tau(\mathbf{r})). \quad (1.15)$$

В рамках данного приближения в дополнение к плотности и его градиенту в зависимость обменно-корреляционного функционала добавлены лапласиан электронной плотности  $\nabla^2$  и плотность кинетической энергии  $\tau(\mathbf{r})$ , которая определяется как:

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_{i \in occ} |\Delta\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.16)$$

Некоторые функционалы, такие как Тао-Пердю-Староверов-Скусерия (TPSS) [260], могут не содержать в зависимости лапласиан плотности.

## 1.4 GW-приближение

В любом спектроскопическом эксперименте образец возбуждают внешним электромагнитным возмущением с последующим наблюдением отклика. В случае процесса прямой фотоэмиссии образец поглощает фотон с энергией  $\hbar\omega$ , а затем испускает электрон с измеряемой энергией  $E_k$ , что позволяет измерить энергии занятых состояний в том или ином материале. По аналогии, обратная фотоэмиссия позволяет извлекать информацию о незанятых состояниях образца. В целом схема абсорбционных экспериментов выглядит как сумма прямой и обратной фотоэмиссии. Возбужденный электрон остается в образце и переходит из занятого состояния в незанятое. При этом электрон, рассеянный в незанятое состояние, взаимодействует с образцом. Важным следствием указанных процессов является то, что в рамках теории недостаточно производить исследование основного состояния исследуемых систем.

Интерпретация спектров фотоэмиссии как информации о занятых и незанятых состояниях связана с картиной невзаимодействующих электронов, которые занимают некоторые точно определенные энергетические состояния в системе. Но в реальных системах электроны взаимодействуют, что приводит к релаксационным процессам внутри системы при рассеянии электронов. Таким образом, необходимо принимать во внимание вклад энергии релаксации в изменение полной энергии образца при этом процессе. Таким образом, при фотоэмиссии энергия одноэлектронных состояний меняется при добавлении или изъятии электрона. Данная проблемы была решена сохраняя картину одночастичных состояний и введением понятий “квазиэлектроны” и “квазидырки” (квазичастицы), энергия которых учитывает многочастичные эффекты присутствия других частиц в системе. Впервые

понятие “квазичастицы” было введено Ландау в теории Ферми-жидкости для простых металлов [261–263]. Квазичастицы могут рассматриваться как комбинация “реальных” частиц (электронов, дырок) и окружающего их облака виртуальных электронно-дырочных пар. Вследствие многочастичной природы взаимодействия квазичастиц одни квазичастицы могут распадаться на другие, что ведет к их конечному времени жизни.

Квазичастицы могут быть описаны при добавлении в одночастичный гамильтониан некоторого эффективного потенциала, отражающего многочастичные взаимодействия. Такой подход был описан в разделе 1.3. Другой подход заключается в решении уравнения Шредингера, в котором в качестве базисных функции выступают многочастичные волновые функции. Однако прямое решение этого уравнения в случае описания реальных систем невозможно ввиду его громоздкости. Описание квазичастиц с некоторой точностью возможно в случае применения техники вторичного квантования, квантовой теории поля, а также формализма функций Грина [264–268]. Для ряда систем использование указанных методик позволило с большой точностью описать спектр состояний взаимодействующих частиц, а также объяснить экспериментальные результаты. К таким системам относятся системы бозонов и фермионов. В частности, электронные системы и нуклоны, взаимодействующие в ядрах.

Свойства квазичастиц могут быть исследованы при решении замкнутой системы интегральных уравнений Хедина. Впервые они были получены в работе [269] на основе гамильтониана в случае спин-независимого кулоновского взаимодействия. В работе [270] уравнения Хедина были обобщены для спин-зависимого взаимодействия, что позволило использовать данный формализм для построения первопринципной схем, учитывающей спин-орбитальное взаимодействие в работе [271].

Уравнения Хедина связывают электронную собственную энергию  $\Sigma$  с функциями Грина  $G$  и экранированным взаимодействием  $W$  через функцию

поляризации  $P$  и вершинную функцию  $\Lambda$ :

$$\Sigma_{\alpha\beta}(1, 2) = -\sigma_{\alpha\eta}^I(1, 4)\Lambda_{\gamma\beta}^J(4, 2, 5)W_{JI}(5, 1), \quad (1.17)$$

$$W_{IJ}(1, 2) = V_{IJ}(1, 2) + V_{IK}(1, 3)P_{KL}(3, 4)W_{LJ}(4, 2), \quad (1.18)$$

$$P_{IJ}(1, 2) = \sigma_{\alpha\beta}^I G_{\beta\gamma}(1, 3)\Lambda_{\gamma\eta}^J(3, 4, 2)G_{\eta\alpha}(4, 1^+), \quad (1.19)$$

$$\Lambda_{\alpha\beta}^I(1, 2, 3) = \delta(1-2)\delta(2-3)\sigma_{\alpha\beta}^I + \frac{\delta\Sigma_{\alpha\beta}(1, 2)}{\delta G_{\gamma\eta}(4, 5)} \times \quad (1.20)$$

$$\times G_{\eta\eta'}(4, 6)\Lambda_{\eta'\kappa}^I(6, 7, 3)G_{\kappa\gamma}(7, 5). \quad (1.21)$$

Уравнение Дайсона связывает одночастичные функции Грина взаимодействующих  $G_{\alpha,\beta}(1, 2)$  и невзаимодействующих электронов  $G_{\alpha\beta}^0(1, 2)$ :

$$G_{\alpha\beta}(1, 2) = G_{\alpha\beta}^0(1, 2) + G_{\alpha\gamma}^0(1, 3)\Sigma_{\gamma\eta}(3, 4)G_{\eta\beta}(4, 2). \quad (1.22)$$

Экранированный потенциал не зависит от спина и находится через диэлектрическую функцию  $\epsilon$ :

$$W_{IJ}(1, 2) = \epsilon_{IK}^{-1}(1, 3)V_{KJ}(3, 2), \quad (1.23)$$

которая может быть найдена через поляризационную функцию:

$$\epsilon_{IJ}^{-1} = \delta(1-2)\delta_{IJ} + V_{IK}(1, 3)P_{KL}(3, 4)\epsilon_{LJ}^{-1}(4, 2). \quad (1.24)$$

Зная собственную энергию  $\Sigma$  можно найти волновые функции и энергии квазичастиц  $f_{\mathbf{k}n}^\alpha$  и  $E_{\mathbf{k},n}$  [271]:

$$\int d\mathbf{r}' \sum_{\beta} [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') [h_{\alpha\beta}^0(\mathbf{r}) + V^H(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta}] + \Sigma_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{\mathbf{k},n})] f_{\mathbf{k}n}^\beta(\mathbf{r}') = E_{\mathbf{k},n} f_{\mathbf{k}n}^\alpha(\mathbf{r}). \quad (1.25)$$

Здесь  $h_{\alpha\beta}^0$  — одночастичная часть гамильтониана, включающая кристаллический потенциал и спин-зависимую компоненту, которая соответствует спин-орбитальному взаимодействию.

На практике волновые функции квазичастиц приравнивают к орбиталям, полученным при решении уравнения Кона-Шэма:  $f_{\mathbf{k}n}^\alpha = \psi_{\mathbf{k}n}^\alpha$ . Энергия квазичастиц в этом случае может быть найдена следующим образом:

$$E_{\mathbf{k}n} = \epsilon_{\mathbf{k}n} + \langle \psi_{\mathbf{k}n}^\alpha | \Sigma_{\alpha\beta}(E_{\mathbf{k}n}) - v^{\text{xc}} \delta_{\alpha\beta} | \psi_{\mathbf{k}n}^\beta \rangle. \quad (1.26)$$

В данном выражении  $v^{xc}$  — обменно-корреляционный потенциал в рамках формализма теории функционала электронной плотности. Энергии квазичастиц  $E_{kn}$  имеют мнимую часть, которая характеризует их время жизни вследствие неупругого электрон-электронного рассеяния.

Большой успех при описании широкого класса систем показало  $G_0W_0$  приближение, в котором вершинная функция  $\Lambda$  упрощается при начальном условии  $\Sigma = 0$ :

$$\Lambda_{\alpha\beta}^I(1, 2, 3) = \delta(1 - 2)\delta(2 - 3)\sigma_{\alpha\beta}^I. \quad (1.27)$$

В этом случае собственная энергия квазичастицы  $\Sigma$  в результате первой итерации при решении уравнений Хедина представляет собой произведение функции Грина невзаимодействующих частиц  $G_0$  и динамически экранированного кулоновского взаимодействия  $W_0$ :

$$\Sigma_{\alpha\beta}^{GW}(1, 2) = i\sigma_{\alpha\gamma}^I W_{IJ}^0(1, 2)G_{\gamma\eta}^0(1, 2)\sigma_{\eta\beta}^J. \quad (1.28)$$

Поляризационный оператор  $P$ , необходимый для расчета экранированного кулоновского взаимодействия  $W$ , получают в рамках приближения хаотических фаз (ПХФ):

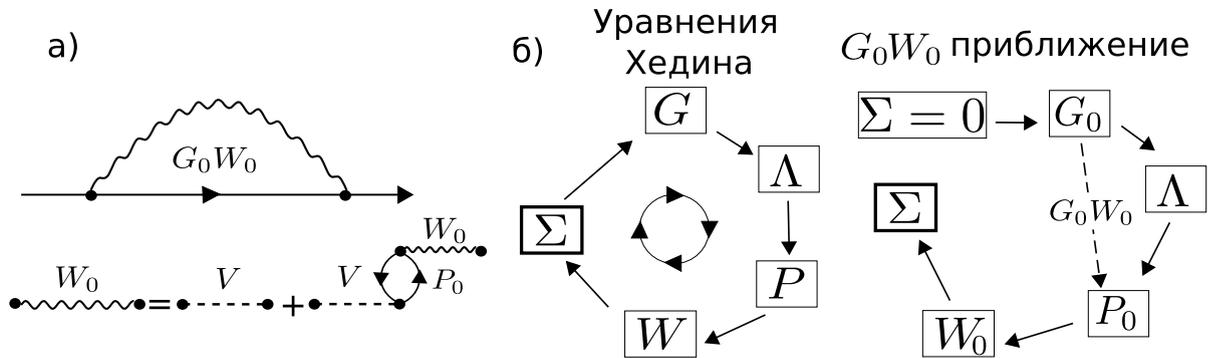
$$P_{IJ}^0(1, 2) = -i\sigma_{\kappa\eta}^I G_{\eta\mu}^0(1, 2)\sigma_{\mu\nu}^J G_{\nu\kappa}^0(2, 1^+). \quad (1.29)$$

Данное приближение может рассматриваться как первое слагаемое в разложении собственной энергии по степеням экранированного потенциала [268].

В  $G_0W_0$ -приближении собственная энергия  $\Sigma$  интерпретируется как энергия взаимодействия квазичастицы с полем поляризации, производимым этой же частицей. На рисунке 1.2.а представлена диаграммы Фейнмана для собственной энергии и поляризационного оператора, характеризующие рассматриваемое приближение, а также схематические представления решений системы уравнений Хедина в общем случае и в случае  $G_0W_0$ -приближения. На рисунке 1.2.б представлена связь  $G_0W_0$ -приближения с уравнениями Хедина.

Данное приближение хорошо проявило себя при исследовании энергетического спектра широкого класса материалов [271–273]. Однако ввиду вычислительной сложности его применение ограничено в случае первопринципного описания таких комплексных систем как поверхности

топологические изоляторы, полупроводниковые гетероструктуры, а также сложные органические молекулы.



(а) Диаграммы для собственной энергии и поляризационного оператора в рамках  $G_0W_0$  метода. Сплошные линии со стрелками соответствуют функциям Грина нулевого порядка  $G_0$ . Штриховые линии — голое кулоновское взаимодействие  $V$ . Волнистые сплошные линии — экранированное кулоновское взаимодействие  $W_0$ . (б) Схематическое представление решение системы уравнений Хедина в общем случае, а также в случае  $G_0W_0$  приближения

Рисунок 1.2 – Схематическое представление  $G_0W_0$  метода

## 2 Электронные свойства тетрадимитоподобных топологических изоляторов

Современные исследования объемной и поверхностной электронной структуры ТИ, как правило, проводятся в рамках DFT. Получаемые в таких исследованиях первопринципные энергетические спектры поверхностей находятся в качественном согласии с экспериментом [171, 274]. При этом обычно предполагается, что известная проблема описания энергетической щели в рамках DFT выражается в недооценке ее ширины и сказывается в основном на положении конуса Дирака относительно проекции объемных состояний. Однако, как показано в работе [10], в случае ТИ многочастичные поправки в рамках *GW*-приближения значительно изменяют дисперсию состояний краев запрещенной щели. Это, в свою очередь, может привести к модификации как дисперсии поверхностных состояний, так и вклада объемных состояний при энергии точки Дирака.

Одним из способов улучшения свойств ТИ является изменение химического состава. В рамках поиска новых ТИ среди тройных соединений на основе бинарных халькогенидов со слоистой тетрадемитоподобной структурой было обнаружено соединение  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , которое, как было теоретически предсказано и подтверждена экспериментально, принадлежит к классу ТИ [209, 275–279]. Важным результатом поиска явилось то, что данное соединение выгодным образом отличается от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с точки зрения исследования топологически защищенных поверхностных состояний. Изменение химического состава привело к значительному увеличению объемной энергетической щели, где расположен практически идеальный конус Дирака, и существенному уменьшению вклада объемных электронов в зарядовый транспорт на поверхности ТИ. В разделе 2.1 излагаются детали электронной структуры, полученной в рамках DFT и при использовании *GW*-приближения как объемного исходного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , так и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ .

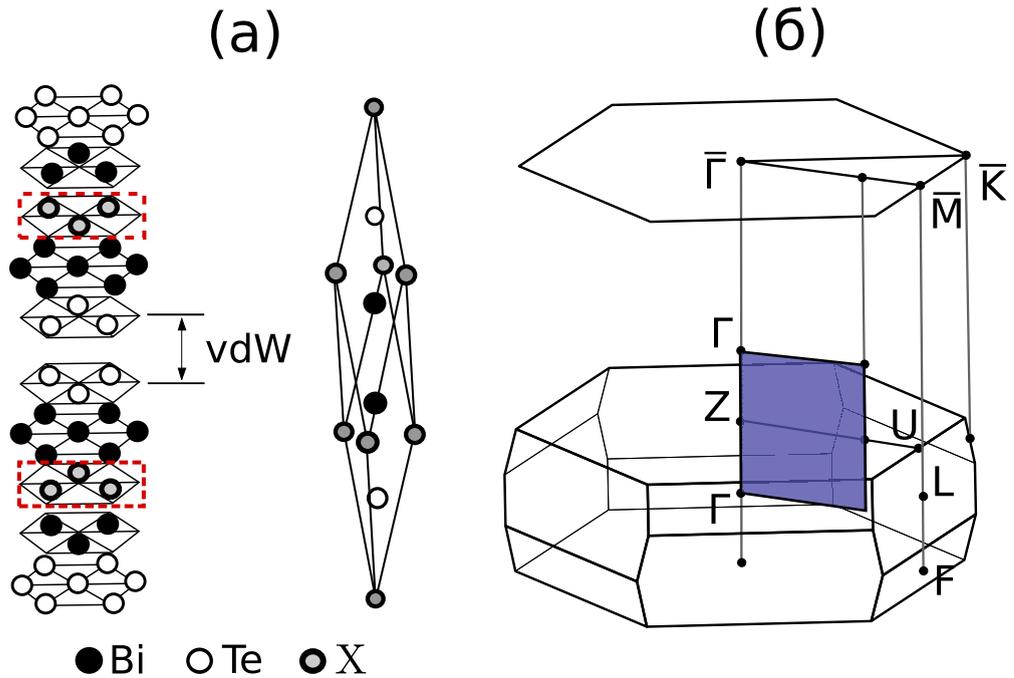
Следующим в семействе тройных соединений на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученным заменой центрального атома Te на более легкий халькоген, является  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  — теоретически предсказанный ТИ [278, 280, 281]. В этом соединении, как и в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , ожидается высокое объемное удельное сопротивление по сравнению с бинарным халькогенидом, что также указывает на перспективность этого материала в контексте его использования в различных

устройствах спинтроники. К сожалению, существует сложность получения чистых образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , однако недавно было получен родственный твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  [68], который близок  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Раздел 2.2 посвящен результатам исследования объемной и поверхностной электронной структуры ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и производного  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ . Выводы по главе изложены в разделе 2.3.

Результаты изложенных ниже исследований нашли отражения в следующих публикациях автора [68, 282].

## 2.1 Квазичастичная электронная структура соединений $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$ ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}$ )

Первопринципные расчеты исходной для  $GW$  поправок одноэлектронной зонной структуры топологических изоляторов проводились в рамках DFT с помощью полнопотенциального метода линейаризованных присоединенных плоских волн (FLAPW), реализованного в программном коде FLEUR. При самосогласованном нахождении электронной плотности использовался обменно-корреляционный функционал обобщенного градиентного приближения (GGA) работы [283] и сетка  $\mathbf{k}$ -точек ЗБ размерностью  $7 \times 7 \times 7$ . Разложение волновой функции в muffin-tin (MT) сфере ограничивалось максимальным орбитальным моментом  $l_{max} = 10$ , в межсферной области размер базиса плосковолнового разложения ограничивался значением  $k_{max} = 4.0 \text{ bohr}^{-1}$ . Для параметров кристаллической структуры (представлена на рисунке 2.1.a) рассматриваемых соединений использовались экспериментальные значения работ [284] ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и [285] ( $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ). Во всех расчетах полуостовные  $d$ -состояния висмута, теллура и селена рассматривались как валентные с помощью локальных орбиталей [286, 287]. Для более точного описания высоколежащих незанятых состояний и уменьшения ошибки линейаризации [288, 289] для каждого атома использовалось по одной локальной орбитали на орбитальный момент вплоть до  $l = 3$ . Значения энергий для таких локальных орбиталей выбирались равными “центрам масс” соответствующих парциальных плотностей незанятых состояний в энергетическом интервале  $\sim 100$  эВ над уровнем Ферми.



(а) Слева: два пятислойных блока, разделенных промежутком, где преобладает взаимодействие Ван дер Ваальса. Красными прямоугольниками выделены центральные слои. Справа: атомная структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}$ ) в ромбоэдрическом базисе. (б) Соответствующая ромбоэдрической элементарной ячейке объемная (снизу) и двумерная зона Бриллюэна. Синим прямоугольником выделена рассматриваемая часть плоскости отражения объемной ЗБ

Рисунок 2.1 – Кристаллическая структура соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $X=\text{Te}, \text{Se}$ )

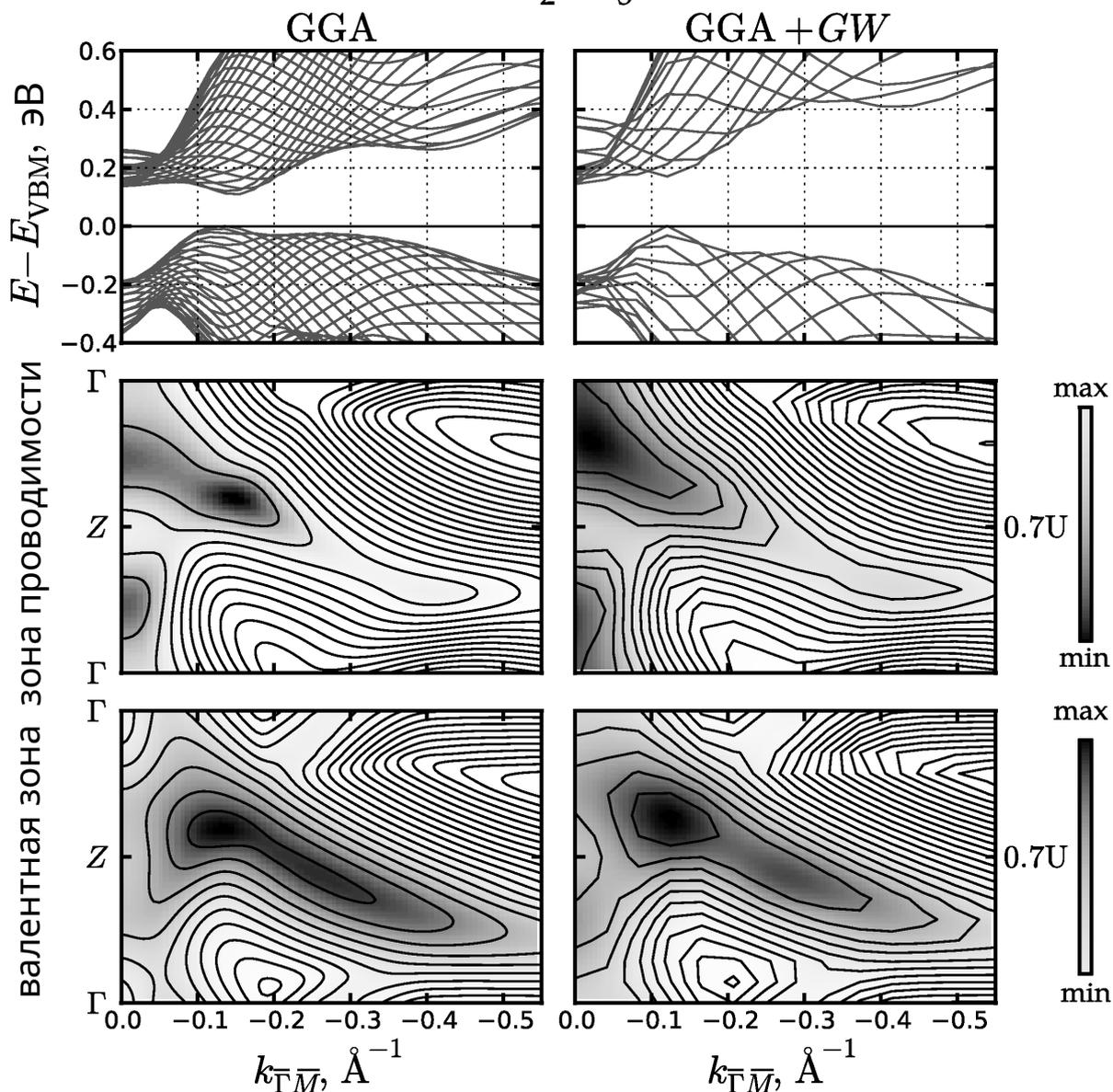
Многочастичные поправки к GGA-состояниям вычислялись в рамках так называемого one-shot  $GW$ -приближения, реализованного в программном коде SPEX [271]. При вычислении экранированного взаимодействия в рамках приближения хаотических фаз и функции Грина использовался набор из 450 GGA-состояний для каждой  $\mathbf{k}$ -точки сетки размерностью  $5 \times 5 \times 5$ . Размер так называемого смешанного product-базиса [289–291], позволяющего оптимизировать расчет экранированного взаимодействия, ограничивался орбитальным моментом  $l = 4$  для волновых функций МТ-сфер и  $k = 3.5 \text{ bohr}^{-1}$  для плоских волн межсферной области. В силу учета спин-орбитального взаимодействия уже на уровне DFT зонной структуры не только функция Грина, но и сама собственно-энергетическая часть имела ненулевые недиагональные по спину матричные элементы, что в конечном итоге привело к многочастичной ренормализации COB. Для выявления характера экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, а также типа запрещенной щели

исследовалось поведение указанных зон в плоскости отражения ЗБ (точнее в той ее части, которая показана на рисунке 2.1.б синим прямоугольником), покрытой плотной сеткой из 225  $\mathbf{k}$ -точек (900 в случае DFT-расчетов). Для каждой точки проводился отдельный  $GW$  расчет вместо использования Ванье-интерполяции.

На рисунке 2.2 представлены результаты расчетов, проведенных как в рамках DFT, так и в  $GW$ -приближении для теллурида висмута. Из рисунка видно, что в GGA-расчете в согласии с DFT-расчетами, представленными, например, в работах [171, 292], зона проводимости характеризуется минимумом (CBM), расположенным довольно близко к точке Z в плоскости отражения и вне симметричных линий ЗБ (таблица 2.1). Этот минимум достаточно ярко выражен и “свисает” практически над максимумом валентной зоны (VBM). Последний, в свою очередь, лишь на 24 мэВ выше расположенного рядом протяженного по  $\mathbf{k}$  локального максимума. Энергетическая щель, образуемая CBM и VBM в GGA-расчете, составляет  $E_g = 0.11$  эВ (таблица 2.1), что заметно меньше ее экспериментальных значений (0.15-0.22 эВ) [293–296].

В сравнении с DFT результат расчета квазичастичного спектра, представленный на рисунке 2.2 как GGA+ $GW$ , выражается в смещении CBM из плоскости отражения на  $\Gamma$ –Z линию. При этом, как хорошо видно из контурных графиков, дисперсия зоны проводимости в целом изменяется слабо, за исключением небольшой окрестности указанной линии (ближе к точке  $\Gamma$ ) и той области, где ранее (в GGA-расчете) находился CBM. В случае валентной зоны наблюдается лишь незначительное смещение максимума валентной зоны (таблица 2.1), но он становится более “выпуклым” по сравнению с GGA-расчетом. На удалении от  $\Gamma$ –Z линии и за пределами окрестности VBM, так же, как и зона проводимости, валентная зона не претерпевает значительных изменений. Энергетическая щель, получаемая в  $GW$  расчете, составляет 0.15 эВ, что приближает теоретический результат к экспериментально наблюдаемым значениям. При этом профили проекций валентной зоны и зоны проводимости хорошо воспроизводят экспериментально наблюдаемые профили, полученные в работе [297] с помощью фотоэмиссионной спектроскопии с угловым разрешением.

# Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>



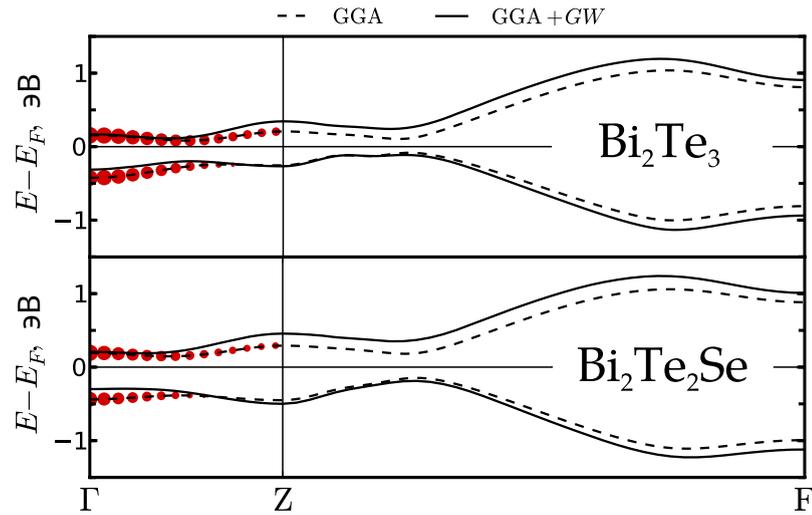
Проекция наинизшей зоны проводимости и наивысшей валентной зоны объемного Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> в плоскости отражения на  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направление двумерной ЗБ (верхний ряд), а также соответствующие контурные графики указанных зон (зона проводимости – средний ряд, валентная зона – нижний ряд) в случае GGA (левый столбец) и GGA+GW (правый столбец) расчетов.

Энергетический интервал между контурными линиями составляет 60 мэВ  
 Рисунок 2.2 – Дисперсия состояний, образующих края запрещенной щели, в соединении Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Таблица 2.1 – Положение минимума зоны проводимости (CBM) и максимума валентной зоны (VBM) в  $\mathbf{k}$ -пространстве (представлено в векторах обратной решетки), а также ширина энергетической щели  $E_g$  (в эВ), полученные в рамках GGA и GGA+GW расчетов для рассматриваемых соединений

	CBM	VBM	$E_g$
Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>			
GGA	(0.67,0.58,0.58)	(0.66,0.59,0.59)	0.11
GGA+GW	(0.82,0.82,0.82)	(0.67,0.60,0.60)	0.15
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> Se			
GGA	(0.70,0.61,0.61)	(0.68,0.58,0.58)	0.26
GGA+GW	(0.86,0.86,0.86)	(0.71,0.62,0.62)	0.34

Представленная ситуация указывает на то, что, как и в случае обычных полупроводников, многочастичные поправки к состояниям Кона-Шема приводят к увеличению значения  $E_g$ , существенным образом улучшая согласие теории и эксперимента. Однако, в силу наличия инверсии зон в окрестности точки  $\Gamma$  такой исход применения GW приближения не очевиден. Действительно (работы [10, 298, 299]), “удаление” друг от друга по энергии зоны проводимости и валентной зоны приводит к уменьшению их “проникновения” друг в друга в окрестности центра ЗБ и, следовательно, сужению области инверсии в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Это может никак не отразиться на значении  $E_g$  или, как, например, в селениде висмута, привести даже к его заметному уменьшению. Согласно данным, представленным на рисунке 2.3, в теллуриде висмута рассматриваемые зоны удаляются друг от друга. За счет инверсии энергетическая щель в окрестности  $\Gamma$ -точки уменьшается, но при этом щель вдоль  $\Gamma$ -Z-F линии, как и “фундаментальная” щель, увеличивается со 186 мэВ до 230 мэВ. Таким образом, мы можем сделать вывод, что *a priori* нельзя с уверенностью сказать к какому результату по ширине энергетической щели приведет учет многочастичных поправок для конкретного топологического изолятора. Индивидуальность проявляется на уровне поведения матричных элементов СОВ, что определяет также и положение экстремумов рассматриваемых зон в  $\mathbf{k}$ -пространстве.



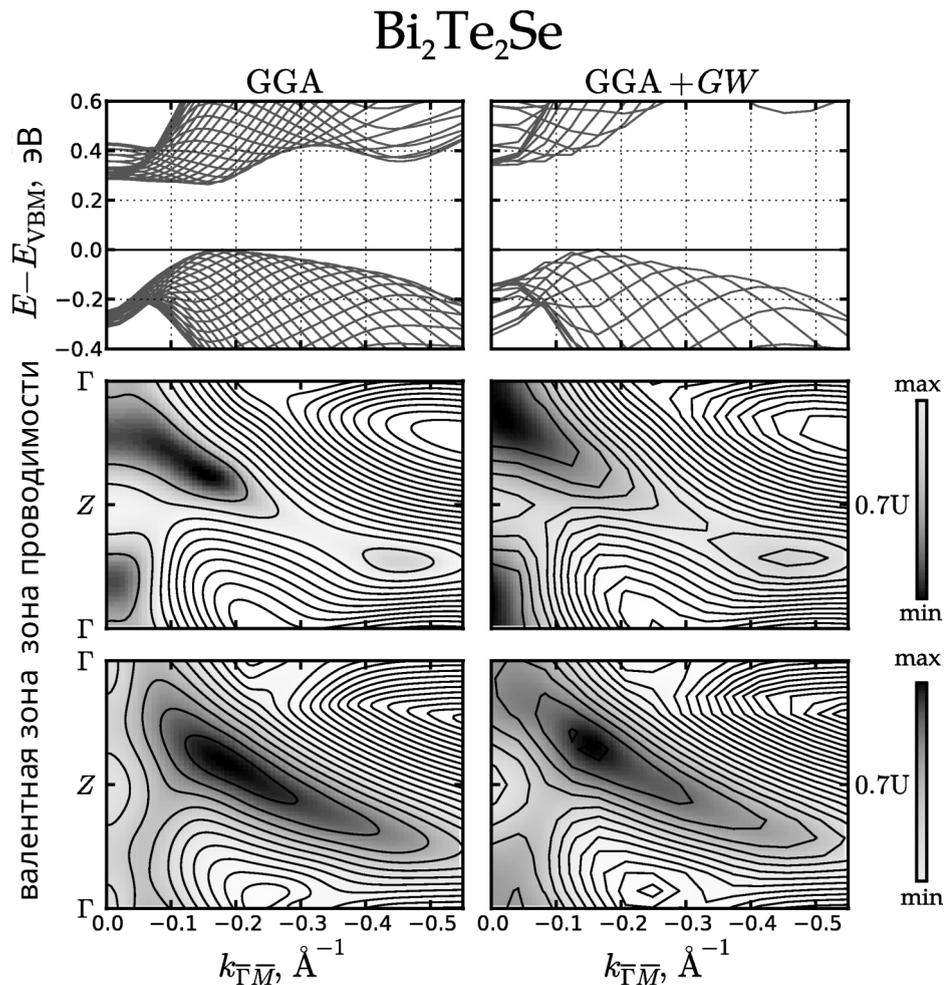
Дисперсия наивысшей валентной зоны и наинизшей зоны проводимости в случае GGA (штриховая линия) и GGA+GW расчетов (сплошная линия) для соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2X$  ( $X = \text{Te}, \text{Se}$ ). Для оценки области инверсии в  $\Gamma$ -Z  $\mathbf{k}$ -интервале для валентной зоны (зоны проводимости) сплошными кружками представлена разность  $p$ -вкладов висмута (теллура), полученных в GGA-расчетах с учетом и без учета СОВ. Радиус кружков пропорционален величине указанной разницы

Рисунок 2.3 – Дисперсия зон, образующих края запрещенной щели, в соединениях  $\text{Bi}_2\text{Te}_2X$  ( $X = \text{Te}, \text{Se}$ )

Переход к тройным соединениям на основе бинарного халькогенида  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  реализуется заменой центральных атомов теллура в пятислойниках (рисунок 2.1.a) атомами селена или серы. Из литературы известно, что атомы центрального слоя не принимают участие в формировании инвертированных зон в окрестности центра ЗБ (работы [37, 300]). Это означает, что для всего семейства рассматриваемых в работе соединений следует ожидать схожего результата учета многочастичных поправок, а именно увеличения энергетической щели и, возможно, сдвига СВМ на  $\Gamma$ -Z линию.

Результаты GGA-расчетов, полученные для  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , представлены на рисунке 2.4. Положения СВМ и VBM в этом соединении близки к их положениям в бинарном халькогениде (таблица 2.1). Однако по сравнению с последним зона проводимости модифицировалась таким образом, что ее минимум стал менее выпуклый. Валентная зона тоже претерпела изменения и уже представлена здесь одним протяженным максимумом. Образованная этими экстремумами энергетическая щель составляет  $E_g = 0.26$  эВ, что почти в два с половиной раза больше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , но заметно меньше

своего экспериментального значения (работы [209, 276, 277, 279], где нижней оценкой ширины щели является  $E_g \approx 0.3$  эВ). В целом зонная структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  характеризуется большим энергетическим расстоянием между зоной проводимости и валентной зоной, причем, включая окрестность точки  $\Gamma$  (рисунок 2.3, где представлена дисперсия обсуждаемых зон в направлении  $\Gamma$ -Z-F, согласующаяся с результатами работы [275]). Таким образом, приведшая к уменьшению равновесного объема элементарной ячейки соединения [285] (селен характеризуется атомным радиусом, меньшим, чем у теллура) замена центрального атома, не участвующего в формировании инвертированных зон, косвенно повлияла и на поведение зон в области инверсии.



Тоже, что и на рисунке 2.2, но для  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Рисунок 2.4 – Дисперсия зон, образующих края запрещенной щели, в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

Расчет в рамках  $GW$  приближения показал (рисунок 2.4), что в рассматриваемом тройном соединении результирующий квазичастичный спектр демонстрирует аналогичные отличия от  $GGA$  зонной структурой,

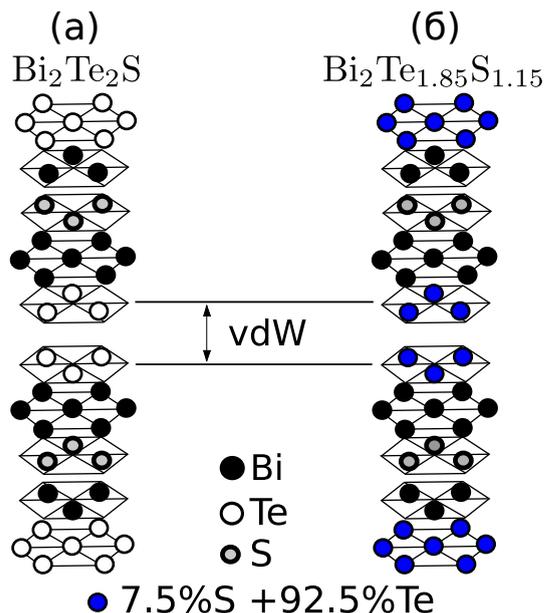
как и в случае теллурида висмута. Действительно, CBM также смещается из плоскости отражения на  $\Gamma$ -Z линию (правда, как хорошо видно на рисунке 2.3, на этой линии минимум находится ближе к  $\Gamma$ , чем в бинарном халькогениде), а VBM также становится более “выпуклым” (однако в случае тройного соединения изменение положения максимума уже существенное). Анализ спектра, представленного на рисунке 2.3, также указывает на общую тенденцию, выраженную в том, что зона проводимости удаляется на энергетической шкале от валентной зоны, исключая область инверсии в окрестности точки  $\Gamma$ . Хорошо видно, что щель в этой точке меньше в квазичастичном спектре, нежели в зонной структуре на основе DFT. Тем не менее, в направлении  $\Gamma$ -Z-F энергетическая щель увеличилась с 294 мэВ до 375 мэВ. Наконец, фундаментальная щель, образуемая CBM и VBM квазичастичного спектра составляет уже 0.34 эВ (таблица 2.1), что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, упомянутыми выше. Следует отметить, что по сравнению с бинарным халькогенидом в процентном отношении учет многочастичных поправок в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  привел к чуть меньшему увеличению энергетической щели (36% в теллуриде висмута против 31% в тройном соединении), полученной в рамках DFT.

## 2.2 Квазичастичная электронная структура соединения $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ и твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$

Представлены результаты исследования электронной структуры соединения упорядоченного соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , и а также твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ . Данный раствор отличается от представленного соединения наличием избытка серы на 7.5% в слоях теллура. При этом атомные сорта в данных слоях распределены случайным образом (рисунок 2.5). Центральные слои серы, а также висмутовые слои являются полностью упорядоченными.

Электронная структура была рассчитана с использованием двух подходов в рамках DFT [FLAPW и PAW], а также на основе  $GW$ -приближения. Прежде всего, основное состояние были рассчитано на основе метода FLAPW. Результаты расчета затем служили основой для проведения квазичастичных поправок в рамках  $GW$ -приближения. Параметрами расчета были выбраны такими же, что и при исследовании соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}$ ) в

разделе 2.1, что позволяет в едином ключе проследить дальнейшее изменения электронных свойств при замене атома халькогена в центральном слое в ряду соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ). Параметры кристаллической структуры в рамках FLAPW-расчета были взяты из работы [285].



Два пятислойных блока, разделенных промежуток, где преобладает взаимодействие Ван дер Ваальса (а) соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и (б) твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$

Рисунок 2.5 – Кристаллическая структура соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$

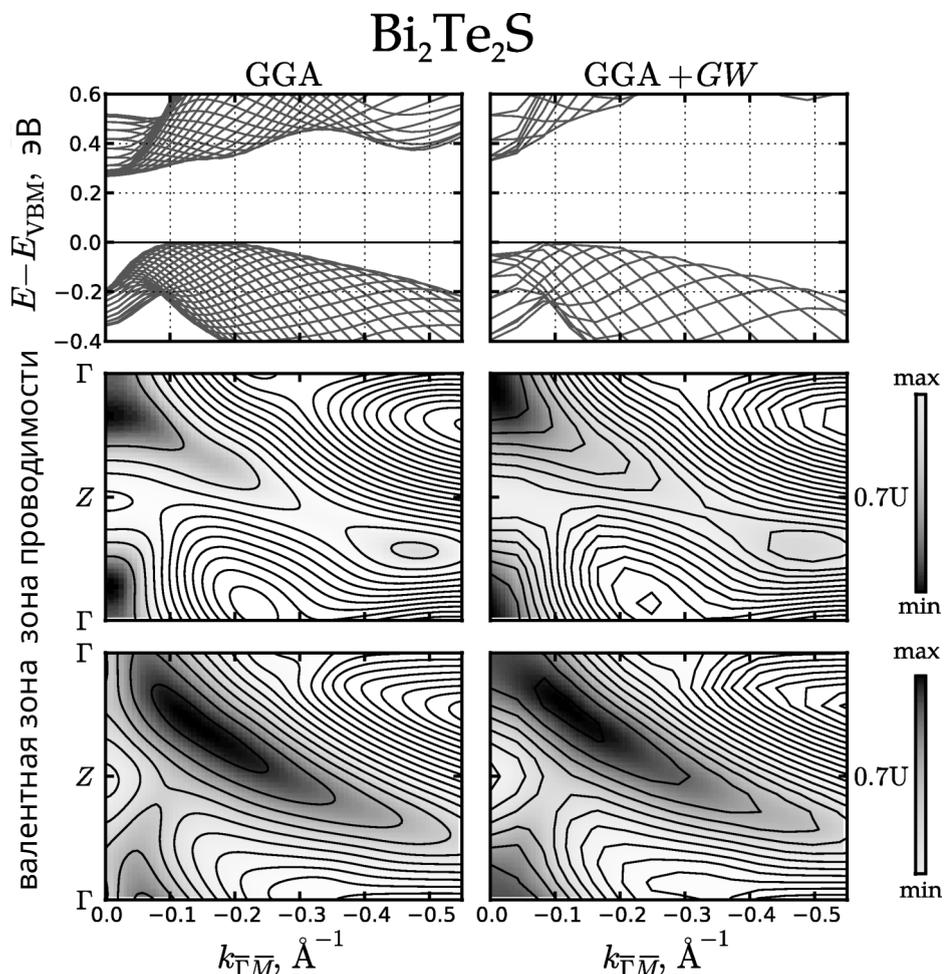
Также данное соединение исследовалось при использовании метода PAW, реализованного в программном пакете VASP [139, 140]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось при использовании GGA PBE [283] функционала с использованием схемы DFT-D3 для коррекции Ван дер Ваальсовских взаимодействий в исследуемой системе [301]. Также в расчетах было учтено спин-орбитальное взаимодействие. Для интегрирования в зоне Бриллюэна была выбрана  $\Gamma$ -центрированная сетка точек размерностью  $7 \times 7 \times 7$ . С использованием представленных параметров был произведена полная оптимизация параметров кристаллической структуры соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , которые затем были использованы в ходе исследования электронной структуры твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  ( $a = 4.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 29.149 \text{ \AA}$ ).

Квазичастичные поправки в рамках  $GW$ -приближения в спектр электронных состояний были проведены на основе *a posteriori* подхода при учета спин-орбитального взаимодействия. Так, в рамках данного метода вклад

спин-орбитального взаимодействия был взят из результатов предварительных первопринципных расчетов в рамках GGA (PAW). Объемный электронный спектр квазичастичных состояний исследовался на основе собственных значений гамильтониана сильной связи, полученный с использованием кода WANNIER90 [302]. В рамках данного метода базис был выбран  $|p_x^\uparrow\rangle$ ,  $|p_y^\uparrow\rangle$ ,  $|p_z^\uparrow\rangle$ ,  $|p_x^\downarrow\rangle$ ,  $|p_y^\downarrow\rangle$ ,  $|p_z^\downarrow\rangle$  для каждого сорта атомов. При этом в рамках данного подхода лежащие много ниже по энергии s-состояния не учитывались. Модель поверхности была построена на основе таковой объемного соединения, но предварительно для учета эффекта изгиба зон были проведены первопринципные расчеты поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Эффект изгиба зон для твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  учитывался при использовании тех же параметров, что и для соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ . Для того, чтобы исследовать твердый раствор  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ , были получены квазичастичные гамильтонианы в методе сильной связи двух соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Затем гамильтониан твердого раствора вычислялся в рамках VCA как линейная комбинация двух упорядоченных соединений следующим образом:  $\hat{H}_{\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}} = 0.925\hat{H}_{\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}} + 0.075\hat{H}_{\text{Bi}_2\text{S}_3}$ . Данный метод применим для исследования разупорядочения в твердых растворах, где смешиваются два типа атомов, принадлежащих одной группе таблицы Менделеева.

Перейдем к рассмотрению электронной структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , полученной в рамках FLAPW. Из GGA-результатов, представленных на рисунке 2.6, следует, что сера, заменив селен в центральном слое пятислойника (результаты исследования электронной структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  (X=Te, Se) приведены в разделе 2.1), обеспечила дальнейшую модификацию зоны проводимости, приведшую в конечном итоге к расположению CBM на линии  $\Gamma$ -Z (причем достаточно близко к центру ЗБ) уже на уровне DFT. Максимум валентной зоны стал более плоским и также сдвинулся по направлению к точке  $\Gamma$  (таблицы 2.1 и 2.2). Указанные изменения обусловлены как сменой центрального атома (переходом к более легкому элементу в рамках группы халькогенов), так и сопутствующим некоторым увеличением равновесного объема элементарной ячейки [285], несмотря на то, что у серы атомный радиус меньше, чем у селена. При этом результирующая фундаментальная энергетическая щель, формируемая указанными CBM и VBM составляет  $E_g = 0.27$  эВ, что

практически не отличается от соответствующей щели в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , полученной в рамках GGA-расчетов (работы [280, 281]).



Проекция наименьшей зоны проводимости и наивысшей валентной зоны объемного  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  в плоскости отражения на  $\bar{\Gamma}\text{-}\bar{M}$  направление двумерной ЗБ (верхний ряд), а также соответствующие контурные графики указанных зон (зона проводимости — средний ряд, валентная зона — нижний ряд) в случае GGA (левый столбец) и GGA+GW (правый столбец) расчетов.

Энергетический интервал между контурными линиями составляет 60 мэВ.

Представленные результаты получены в рамках FLAPW подхода на этапе расчета электронной структуры основного состояния

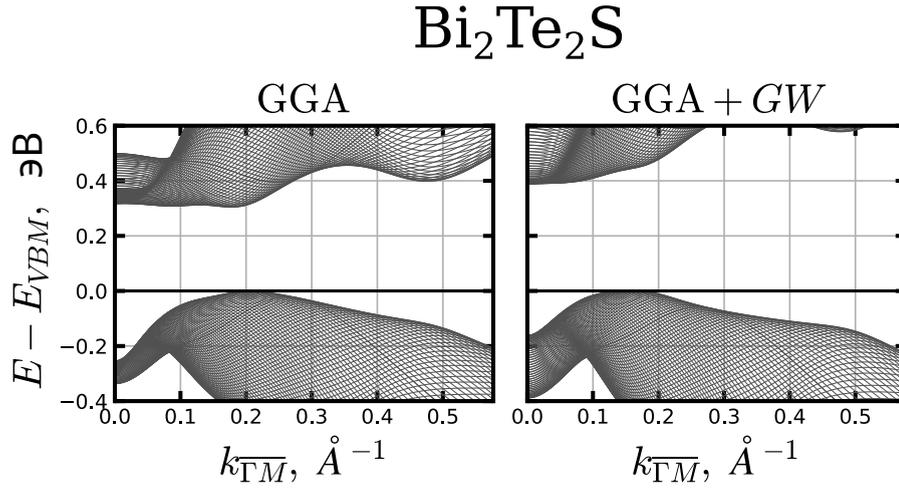
Рисунок 2.6 – Дисперсия состояний, образующих края запрещенной щели, в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  (FLAPW-метод)

Отметим, что в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  на энергетической шкале зона проводимости и валентная зона в целом еще больше разнесены, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ , за исключением окрестности точки  $\Gamma$  (рисунок 2.4). В этой окрестности GGA-щель меньше, чем в рассмотренных выше соединениях, что является следствием уменьшения “проникновения” зон друг в друга и сужения области инверсии в данном

тройном соединении. Таким образом, снова наблюдается косвенное влияние на инвертирование зон атомных характеристик центрального слоя пятислойника.

Квазичастичный спектр  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , представленный на рисунке 2.6, демонстрирует наличие достаточно плоского СВМ в точке  $\Gamma$ . Что касается VBM, то в рамках  $GW$  приближения он еще больше сместился к точке  $\Gamma$  по сравнению с DFT результатами, приняв более острые очертания. Окончательно для фундаментальной щели  $GGA+GW$ -расчет дает  $E_g = 0.33$  эВ, что на  $\sim 22\%$  больше, чем в  $GGA$ -расчете (на данный момент доступными экспериментальными данными не располагаем) и лишь на 0.01 эВ меньше, чем  $GGA+GW$  щель в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Величина энергетической щели в направлении  $\Gamma$ -Z-F как в DFT расчете, так и в квазичастичном спектре также близка к таковой в случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  ( $GGA$ -расчет дает 286 мэВ, а  $GGA+GW$ -расчет характеризуется шириной в 382 мэВ). Однако следует отметить поведение рассматриваемых зон в окрестности точки  $\Gamma$  в  $GGA+GW$ -расчете. В этой окрестности обе зоны имеют достаточно протяженные плоские (бездисперсные) участки, идущие параллельно друг другу. Это является отражением сохраненной, но заметно уменьшенной области инверсии зон (меньшей, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ) в центре ЗБ.

Перейдем теперь к рассмотрению электронной структуры соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  при использовании PAW (DFT-D3) и оптимизированных параметров кристаллической структуры. На рисунке 2.7 представлена проекция состояний краев запрещенной щели данного соединения на  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$ -направление двумерной ЗБ. Также в таблице 2.2 содержатся обобщенные результаты исследования деталей электронной структуры материалов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ . Результаты свидетельствуют о наличии непрямоугольной запрещенной щели величиной  $\sim 300$  мэВ, что незначительно (на  $\sim 30$  мэВ) шире таковой в рамках FLAPW. Качественное отличие заключается в положении СВМ экстремума: в рамках данного подхода он смещен от центра зоны Бриллюэна вдоль  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направления. Расположение VBM находится в согласии с представленными ранее результатами, полученными в рамках FLAPW. При этом дисперсия края валентной зоны практически не меняется, отметим лишь более выраженный характер вершины данной зоны, а сам экстремум смещен чуть дальше  $\Gamma$ -Z направления трехмерной ЗБ.



Проекция наинизшей зоны проводимости и наивысшей валентной зоны объемного Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S в плоскости отражения на  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направление двумерной ЗБ в случае GGA (левый столбец) и GGA+GW (правый столбец) расчетов. Представленные результаты получены в рамках PAW (DFT-D3) подхода на этапе расчета электронной структуры основного состояния

Рисунок 2.7 – Дисперсия состояний, образующих края запрещенной щели, в соединении Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S (PAW-метод)

Найденные отличия вызваны, прежде всего, использованием различных параметров кристаллической структуры (таблицу 2.2) нежели применением двух подходов в рамках DFT. Отметим, что различия выражаются в частности в небольшом уменьшении объема элементарной ячейки с  $1.08 \cdot 10^3$  а.е.<sup>3</sup> ([285]) до  $1.03 \cdot 10^3$  а.е.<sup>3</sup> и величины промежутка ван дер Ваальса,  $z_{QL}$ , с  $2.72 \text{ \AA}$  до  $2.67 \text{ \AA}$ , соответственно.

Квазичастичные поправки в спектр электронных состояний, полученный в рамках DFT, также приводит к ренормализации электронной структуры, что, в частности, выражается в изменении характера дисперсии краев запрещенной щели. В целом качественные особенности ренормализации не отличаются как для данного соединения в рамках FLAPW, так и представленных в разделе 2.1 для соединений Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>X (X=Te, Se). Также как и в рассмотренных случаях, увеличивается величина запрещенной щели,  $E_g$ , с 300 мэВ до 410 мэВ. Это сопровождается смещением CBM в центр трехмерной ЗБ. В целом дно зоны проводимости становится заметно более выраженным в отличие от DFT-результатов. Квазичастичная ренормализация дисперсии валентной зоны менее заметна, происходит некоторое смещение VBM ближе к  $\Gamma$ -Z направлению трехмерной ЗБ. Также отметим, что квазичастичные поправки прежде всего

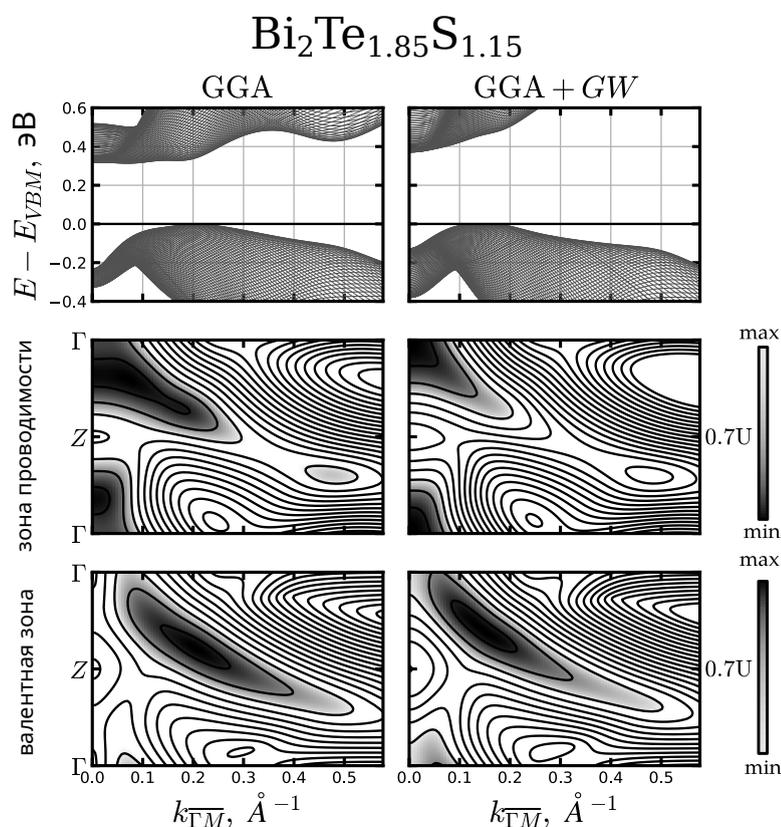
затрагивают область инвертирования краев запрещенной щели в окрестности центра ЗБ. Так наклон края валентной зоны в данной области становится меньшим, что приводит, наоборот, к сужению прямой запрещенной щели в центре ЗБ с 571 мэВ на 551 мэВ. Данный отклик на квазичастичные поправки качественно отличает ТИ от топологически тривиальных полупроводников. Отметим, что по мере отдалении от центра ЗБ в рассматриваемом соединении поправки приводят к увеличению щели между валентной и проводящей зонами, как это и наблюдается для всей ЗБ в топологически тривиальных полупроводниках.

Таблица 2.2 – Положение CBM и VBM в  $\mathbf{k}$ -пространстве (представлено в векторах обратной решетки), а также ширина энергетической щели  $E_g$  (в эВ), полученные в рамках GGA и GGA+GW расчетов для рассматриваемых соединений

Соединение	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> S	Bi <sub>2</sub> Te <sub>1.85</sub> S <sub>1.15</sub>
Метод	FLAPW	PAW (DFT-D3)	PAW (DFT-D3)
Параметры структуры, Å	$a = 4.26$ $c = 30.01$ [285]	$a = 4.26,$ $c = 29.149$	$a = 4.26,$ $c = 29.149$
$E_g$ , эВ (GGA)	0.27	0.30	0.31
$E_g$ , эВ (GGA+GW)	0.33	0.41	0.38
CBM (GGA)	(0.84,0.84,0.84)	(0.70,0.59,0.59)	(0.82,0.78,0.78)
CBM (GGA+GW)	(0.00,0.00,0.00)	(0.07,0.07,0.07)	(0.00,0.00,0.00)
VBM (GGA)	(0.79,0.72,0.72)	(0.68,0.56,0.56)	(0.68,0.56,0.56)
VBM (GGA+GW)	(0.90,0.86,0.86)	(0.73,0.64,0.64)	(0.76,0.66,0.66)

На практике соединение Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>S является сложным для синтеза. Однако возможно синтезировать родственный твердый раствор Bi<sub>2</sub>Te<sub>1.85</sub>S<sub>1.15</sub>, содержащий избыток серы в теллуровых слоях, что и было сделано в работе [68]. Обратимся теперь к соответствующим особенностям электронной структуры данного раствора (рисунок 2.8). Действительно, согласно представленным данным электронная структура раствора слабо отличается от таковой соединения как в рамках DFT, так и в случае квазичастичного спектра. Единственное качественное отличие заключается в положении CBM в рамках

DFT, который находится чуть ближе к  $\Gamma$ -Z направлению трехмерной ЗБ, что объясняется в целом плоским характером дисперсии данной зоны вблизи центра ЗБ. Отметим также, что частичное замещение теллуровых слоев в пятислойных блоках на более легкий атом серы сказывается на эффективном вкладе спин-орбитального взаимодействия, что сказывается в небольшом увеличении  $E_g$  в рамках DFT и, наоборот, ее уменьшение в квазичастичном спектре. При этом прямая запрещенная щель в центре ЗБ систематически уменьшается с 571 мэВ до 550 мэВ (GGA) и с 554 до 498 (GGA+GW).

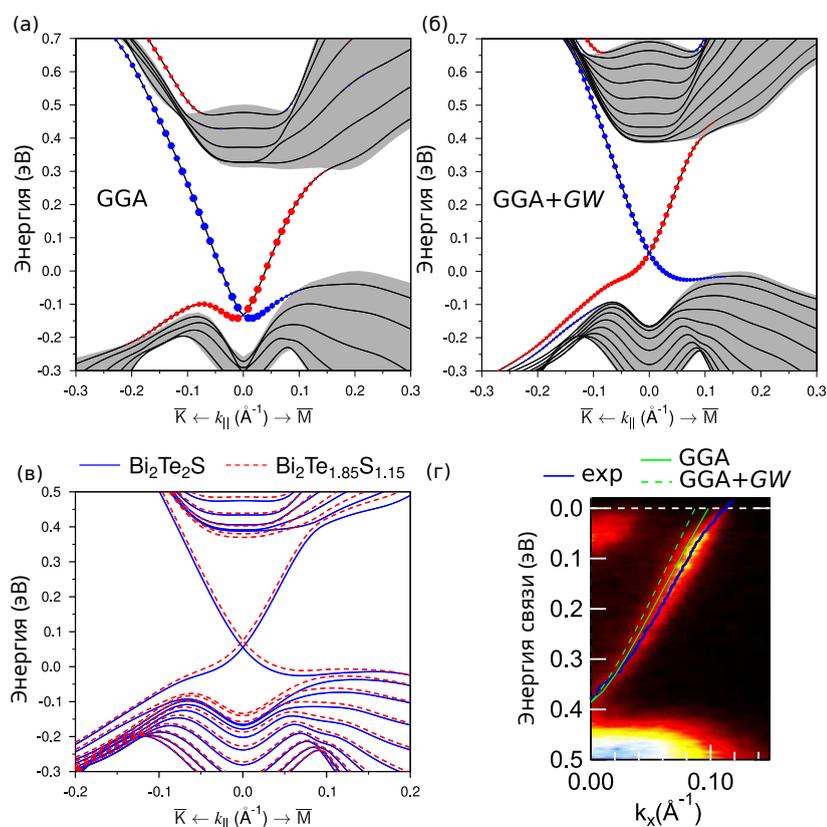


Тоже, что и на рисунке 2.6, но для случая твердого раствора Bi<sub>2</sub>Te<sub>1.85</sub>S<sub>1.15</sub>. Представленные результаты получены в рамках PAW (DFT-D3) подхода на этапе расчета электронной структуры основного состояния

Рисунок 2.8 – Дисперсия состояний, образующих края запрещенной щели, в твердом растворе Bi<sub>2</sub>Te<sub>1.85</sub>S<sub>1.15</sub> (PAW+DFT-D3-метод)

Квазичастичные поправки (рисунок 2.9.б) приводят к значительной перестройке поверхностной электронной структуры в окрестности уровня Ферми. Это выражается в смещении положения точки Дирака на  $\sim 72$  мэВ выше по энергии относительно края валентной зоны в центре ЗБ. Также поправки приводят к тому, что точка Дирака становится выше VBM на  $\sim 74$  мэВ. Также происходит увеличение групповой скорости носителей заряда. В тоже время

изменение стехиометрии в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  (рисунок 2.9.в) практически не меняет дисперсию поверхностных состояний и выражается только в небольшом смещении точки Дирака вверх по энергии на 19 мэВ. В целом, данный результат свидетельствует о пренебрежимо малых отличиях электронных свойств между твердым раствором и соединением, что, в свою очередь, ведет к принципиальной возможности последующих исследований  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  на основе результатов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , т.е. без использования методов учета атомного разупорядочения.



Электронная структура поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  в случае (а) GGA и (б) GGA+GW. Положительные и отрицательные компоненты спина в плоскости отмечены красными и синими кружками, соответственно. (в) Сравнение электронных спектров поверхности соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  для случая GGA+GW. (г) Фотоэмиссионная карта вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  направления двумерной ЗБ поверхности твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  [68]. Дополнительно представлены экспериментальная дисперсия поверхностных состояний (сплошная синяя линия) и соответствующие теоретические спектры для случая GGA (сплошная зеленая кривая) и GGA+GW (штрихпунктирная зеленая кривая)

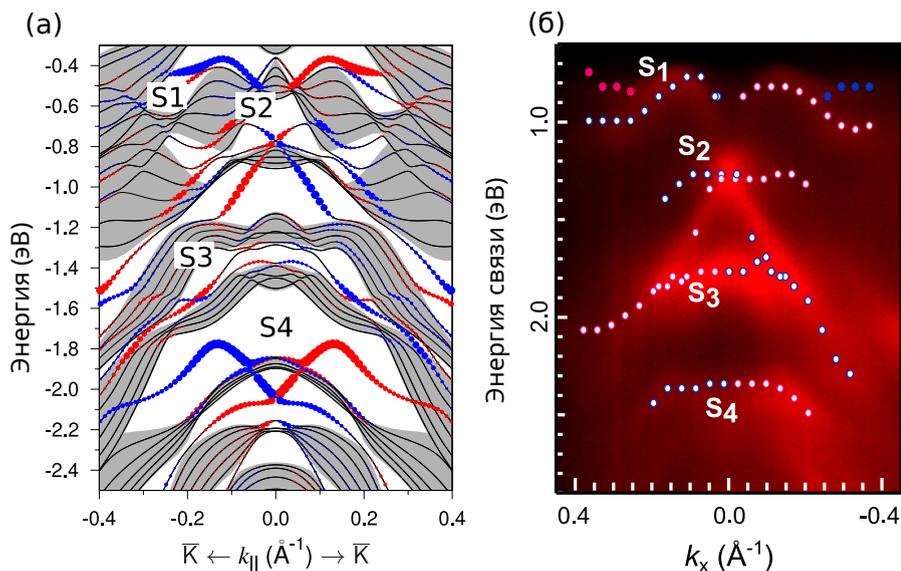
Рисунок 2.9 – Электронная структура поверхности соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$

Рассмотрим теперь как квазичастичные поправки и частичное разупорядочение теллуровых слоев влияют поверхностную электронную структуру в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ . На рисунке 2.9.а переставлена поверхностная электронная структура соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$ , полученная в рамках GGA-подхода [PAW (DFT-D3)]. Из спектра видно, что данное соединение является топологическим изолятором на что указывает наличие бесщелевого поверхностного состояния конуса Дирака с вырождением (точкой Дирака) в центре ЗБ. В полном согласии с теорией ТИ, данное состояние обладает спиновой поляризацией и при его рассмотрении вдоль симметричных направлений ЗБ наблюдаются две ветви с противоположным направлением спина в плоскости. Точка Дирака расположена на  $\sim 0.13$  эВ выше края валентной зоны в точке  $\Gamma$  и на  $\sim 0.1$  эВ ниже VBM.

На рисунке 2.9.г представлена дисперсия Дираковского конуса вдоль  $\bar{\Gamma}$ – $\bar{K}$ -направления двумерной ЗБ в  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ , полученная как в рамках теории, так и эксперимента. Из рисунка видно, что результаты теоретических расчетов систематически переоценивают экспериментально измеренный наклон конуса Дирака (групповая скорость,  $v = 3.2$  эВ·Å). При этом данная переоценка более существенна в квазичастичном спектре ( $v = 3.9$  эВ·Å) нежели в спектре основного состояния ( $v = 3.5$  эВ·Å). Это свидетельствует о необходимости дальнейшего *a priori* учета как спин-орбитального взаимодействия, так и электронной релаксации (эффекта изгиба зон) вблизи поверхности. Еще одним возможным способом улучшения согласия между теорией и эксперимента является использования поправок высших порядков и самосогласованного *GW*-подхода на этапе расчета квазичастичного спектра.

Что касается более низкоэнергетической области электронного спектра, в широком диапазоне энергий не наблюдается заметных отличий между рассматриваемым соединением и соответствующим твердым раствором как на спектрах основного состояния, так и в рамках квазичастичных поправок. На рисунке 2.10 представлена сравнение теоретической электронной структуры (рисунок 2.10.а) с результатами фотоэмиссионных экспериментов (рисунок 2.10.б). Как в теории так и эксперименте наблюдаются четыре особенности в спектре, которые обозначены как S1–S4, которые являются поляризованными по спину и имеют локализацию в области поверхности рассматриваемого материала. Состояние S1 имеет спин-орбитальное

расщепление Рашбы и располагается вблизи вершины локальной запрещенной щели, что характерно для тетрадимитоподобных ТИ [303]. Данное состояние имеет резонансный характер в области центра ЗБ за счет гибридизации с объемными состояниями.



(а) Теоретически рассчитанная электронная структура поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  в рамках GGA (DFT-D3) схемы. (б) Фотоэмиссионная карта в широком диапазоне энергий ниже уровня Ферми вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  направления двумерной ЗБ поверхности твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  [68]. Положительные и отрицательные компоненты спина в плоскости отмечены красными и синими кружками, соответственно

Рисунок 2.10 – Электронная структура соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  и твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  в широком интервале энергий

Состояние S2 также является поляризованным по спину и расположено во второй локальной щели валентной области спектра при  $\sim -0.5$  эВ (рисунок 2.10.a). Оно имеет топологическую природу за счет гибридизации второй и четвертой зон валентной области спектра. На это указывает то, что ветви данных состояний при отдалении от центра ЗБ гибридизируются с данными зонами, где их особенность как поверхностных состояний затухает. Состояние S3 имеет форму арки, слабую спиновую поляризацию вследствие достаточно глубокой локализации в подповерхностной области. Данное состояние является состоянием оборванной связи вследствие нарушения слабой гибридизации орбиталей, принадлежащих разным пятислойным блокам вследствие формирования поверхности. Наиболее низкая по энергии S4 зона

имеет топологическую природу вследствие инвертирования пятой и седьмой зон в области центра ЗБ, но вследствие явного квадратичного вклада в данной области может рассматриваться как расщепление Рашбы с параметрами Рашбы  $E_R = 265$  мэВ и  $k_R = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 2.3 Выводы по второй главе

Квазичастичный спектр рассмотренных ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  характеризуется минимумом зоны проводимости, лежащим на  $\Gamma$ -Z направлении ЗБ, причем чем легче элемент, замещающий теллур в центральном слое пятислойника, тем ближе этот минимум к точке  $\Gamma$ . Что касается максимума валентной зоны, то при последовательном переходе от более тяжелого Te к более легкому Se в группе халькогенов этот максимум, будучи расположенным во всех соединениях в плоскости отражения ЗБ, удаляется от Z-U линии, смещаясь также в направлении центра ЗБ.

Наравне с ожидаемым на уровне DFT увеличением расстояния на энергетической щели между валентной зоной и зоной проводимости, при уменьшении номера периода таблицы Менделеева, в котором расположен атом центрального слоя в пределах группы халькогенов, нарастает и многочастичная поправка, которая еще больше раздвигает по энергии указанные зоны. Однако, из-за наличия инвертированных зон в окрестности центра ЗБ, это не приводит к пропорциональному увеличению величины энергетической щели в точке  $\Gamma$ . Действительно, при переходе от  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  к  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  щель в этой точке немного увеличивается. Важно, что в отличие от обычных полупроводников в рассмотренных ТИ  $GW$ -расчет всегда приводит к уменьшению щели в  $\Gamma$ -точке по сравнению с DFT-расчетами. Фундаментальная щель квазичастичного спектра, образованная экстремумами зоны проводимости и валентной зоны, минимальна в бинарном халькогениде ( $E_g = 0.15$  эВ), тогда как в тройном соединении она практически одинакова ( $E_g = 0.34$  эВ в  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ ) и в  $\sim 2.2$  раза больше, чем в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . В целом, для рассматриваемых соединений  $GW$  приближение дает непрямую энергетическую щель в спектре квазичастиц, расчетная величина которой находится в очень хорошем согласии с доступными экспериментальными данными.

Расчет электронной структуры как основного состояния, так и квазичастичного спектра материалов  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{S}$  свидетельствует о продолжении описанных тенденций при модификации состояний краев запрещенной щели по мере замены слоя центрального халькогена на более легкий в ряду соединений  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ). При такой замене происходит увеличение не прямой запрещенной щели и, наоборот, ее уменьшение в области инвертирования состояний краев запрещенной щели (область центра ЗБ). Для всех соединений  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) квазичастичные поправки наиболее сильно влияют на дисперсию наинизшей зоны проводимости в области инвертирования тогда как для наивысшей валентной зоны происходит смещение экстремума, наиболее слабое для случая  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  и ее уплощение в области инвертирования ЗБ. Для всех рассматриваемых соединений в ряду было получено хорошее согласие между теорией и экспериментом для объемных квазичастичных спектров, однако случай  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{S}$  свидетельствует о возможности дальнейшего развития методов исследования квазичастичной поверхностной электронной структуры топологических изоляторов. Как для случая объема, так и для поверхности не было обнаружено существенных отличий в электронной структуре основного состояния и квазичастичном зонном спектре между соединением  $\text{Vi}_1\text{Te}_2\text{S}$  и твердым раствором  $\text{Vi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$ . Единственным исключением является несущественная модификация дна зоны проводимости ввиду ее плоского характера на уровне результатов DFT-расчетов. Тем не менее данные результаты позволяют обозначать  $\text{Vi}_2\text{Te}_{1.85}\text{S}_{1.15}$  как  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{S}$  в дальнейших исследованиях. Исследование занятой части зонного спектра  $\text{Vi}_2\text{Te}_2\text{S}$  в широком интервале энергии свидетельствуют о наличии ряда спин-поляризованных особенностей некоторые из которых имеют топологический характер. Теоретические спектры хорошо согласуются с экспериментом как на уровне DFT, так и в рамках GW-приближения. Можно заключить, что исследование занятой области спектра в широком интервале можно в дальнейшем проводить с использованием наиболее выгодной с вычислительной точки зрения DFT.

Изложенное исследование, включающее значительный объем вычислений, важно не только методологически, но также имеет практическое значение. Результаты свидетельствуют, что в случае ТИ следует ожидать достаточно сильный температурный эффект, который затрагивает характеристики

запрещенной щели и расположение в ней топологически защищенного поверхностного состояния. Незначительные изменения в параметрах решетки могут привести к существенному изменению количества электронных и дырочных карманов при значительном допировании.

### 3 Электронные свойства теллуругалогенидов висмута $\text{Bi}_n\text{TeX}$ ( $X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}; n=1$ )

Поиск материалов, в которых вклад спин-орбитального взаимодействия в электронную структуру позволяет задействовать их в устройствах спинтроники, привел к обнаружению гигантского расщепления Рашбы состояний в области уровня Ферми в полярном полупроводнике  $\text{BiTeI}$  [27]. При этом был обозначен объемный характер расщепленных по спину состояний. Однако дальнейшие первопринципные исследования как данного материала, так и родственного ему  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$ , свидетельствуют о сложном характере расщепленных по спину состояний, которые могут индуцироваться не только в объеме, но также в слое накопления и изгиба зон [29, 108, 304]. Для  $\text{BiTeI}$  это было также экспериментально обнаружено в работах [109, 110, 305]. На момент проведения исследования оставался вопрос действительно ли состояния, измеренные в рамках ARPES в работе [27], имеют поверхностную природу? Ответ на него осложняется тем, что параметры расщепления, полученные в рамках ARPES, не согласуются с таковыми для рассчитанных поверхностных состояний. При этом в соединениях  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$  экспериментальные значения параметров расщепления Рашбы для зоны проводимости на тот момент были недостаточно теоретически изучены.

Отметим, что при сопоставлении экспериментальных данных по ARPES с расчетными данными, полученными в рамках DFT, необходимо учитывать, что энергии в рамках DFT не могут быть интерпретированы как энергии квазичастичных возбуждений, что подтверждается факт недооценки ширины щели в данной теории. Отсюда следует, что полученная при ее использовании дисперсия зон может быть искажена. Однако одночастичное описание может быть сохранено, если произвести расчет собственной энергии электронов, заключающей в себе обменно-корреляционные эффекты. В разделе 3.1 представлены результаты первопринципных исследований электронной структуры объемных теллуругалогенидов висмута  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), с учетом многочастичных поправок на основе  $GW$ -приближения.

Собственная энергия, в свою очередь, зависит от диэлектрических свойств материала. При этом на момент проведения исследования рассмотрение таких свойств проводилось в низкоэнергетической области, которые соответствовали внутризонным и межзонным оптическим переходам

электронов соответствующих состояниям расщепления Рашбы (вплоть до  $\sim 1-2$  эВ) [35, 36, 306–309], тогда как электронные переходы больших энергий, определяющие важные оптические свойства таких систем, ранее не рассматривались. В разделе 3.2 представлены результаты исследования диэлектрических (оптических свойств) соединений  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) в рамках TDDFT в рамках LDA и GGA приближений для ОКФ и в области оптических переходов вплоть до энергий  $\sim 30$  эВ.

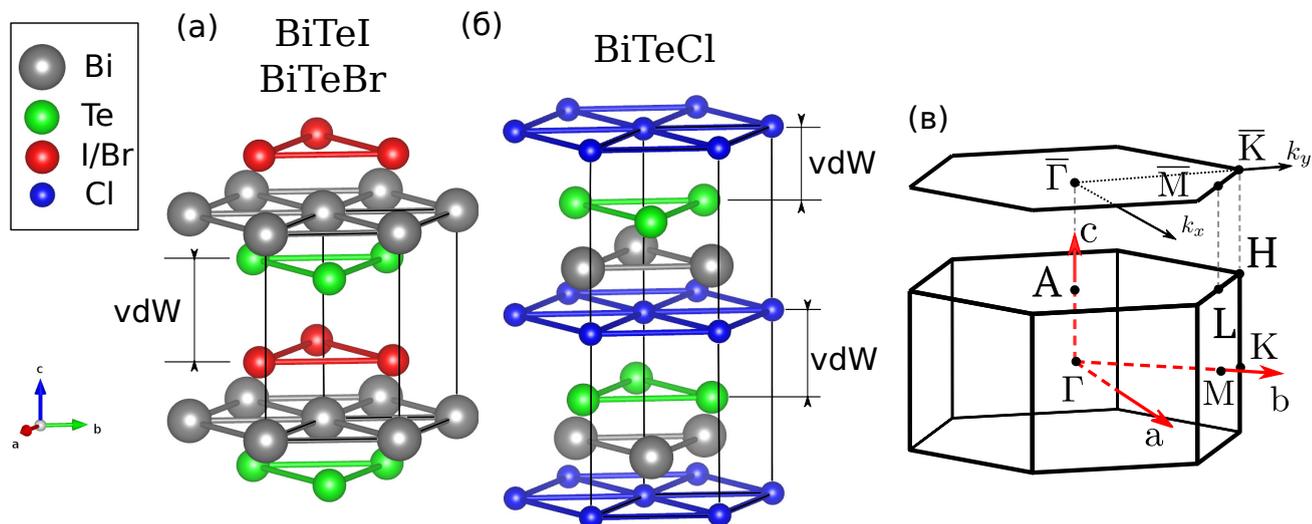
В случае соединения  $\text{BiTeI}$  была также обнаружена возможность топологического фазового перехода (ТФП) под воздействием гидростатического сжатия [31, 32], что было затем экспериментально подтверждено на основе инфракрасной спектроскопии [310] и измерений осцилляций Шубникова-де Гааза [311]. Особенности электронного данного топологического перехода, который, как было получено, сопровождается фазой вейлевского полупроводника [33], для данного материала не были изучены на момент проведения исследования. Кроме того, не был рассмотрен вопрос, касающийся возможности индуцирования ТФП в родственных соединениях  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$ . Для ответа на данный вопрос необходимо дополнительное рассмотрение давления кристаллического фазового перехода (КФП), который было экспериментально зафиксирован для  $\text{BiTeI}$  [312] и  $\text{BiTeBr}$  [313]. В разделе 3.3 излагаются результаты исследования ТФП и КФП в соединениях  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ).

Результаты изложенных ниже исследований нашли отражения в следующих публикациях автора [59, 60, 63, 74, 282].

### **3.1 Квазичастичная электронная структура соединений $\text{BiTeX}$ ( $X=\text{I, Cl, Br}$ )**

Теллуругалогениды висмута имеют гексагональную структуру [30, 314] и характеризуются значительным переносом заряда от висмута к галогену и атомному слою теллура. Кристаллическая структура этих соединений состоит из последовательности повторяющихся вдоль гексагональной оси слоев  $\text{Te-Bi-X}$  ( $X=\text{I, Cl, Br}$ ) (рисунок 3.1). Каждые три слоя формируют трехслойные блоки, расстояние между которыми приблизительно в полтора раза больше расстояния между атомами внутри блока. Поскольку трехслойная структура

нарушает инверсионную симметрию объемного кристаллического потенциала, это ведет к расщеплению Рашбы объемных состояний [27]. Существует различие в кристаллической структуре между рассматриваемыми соединениями. Бесконечная структура  $\text{BiTeI}$  может быть получена трансляцией трехатомных слоев, тогда как структура  $\text{BiTeCl}$  — шести. Поэтому элементарная ячейка  $\text{BiTeI}/\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$  содержит 3 и 6 атомов, соответственно.



(а, б) Дополнительно отмечены элементарные ячейки и Ван дер Ваальсовские промежутки между трехслойными блоками. (в) Трехмерная ЗБ объемных соединений и ее проекция на двумерную ЗБ, соответствующая поверхности (0001)

Рисунок 3.1 – Кристаллическая структура соединений  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )

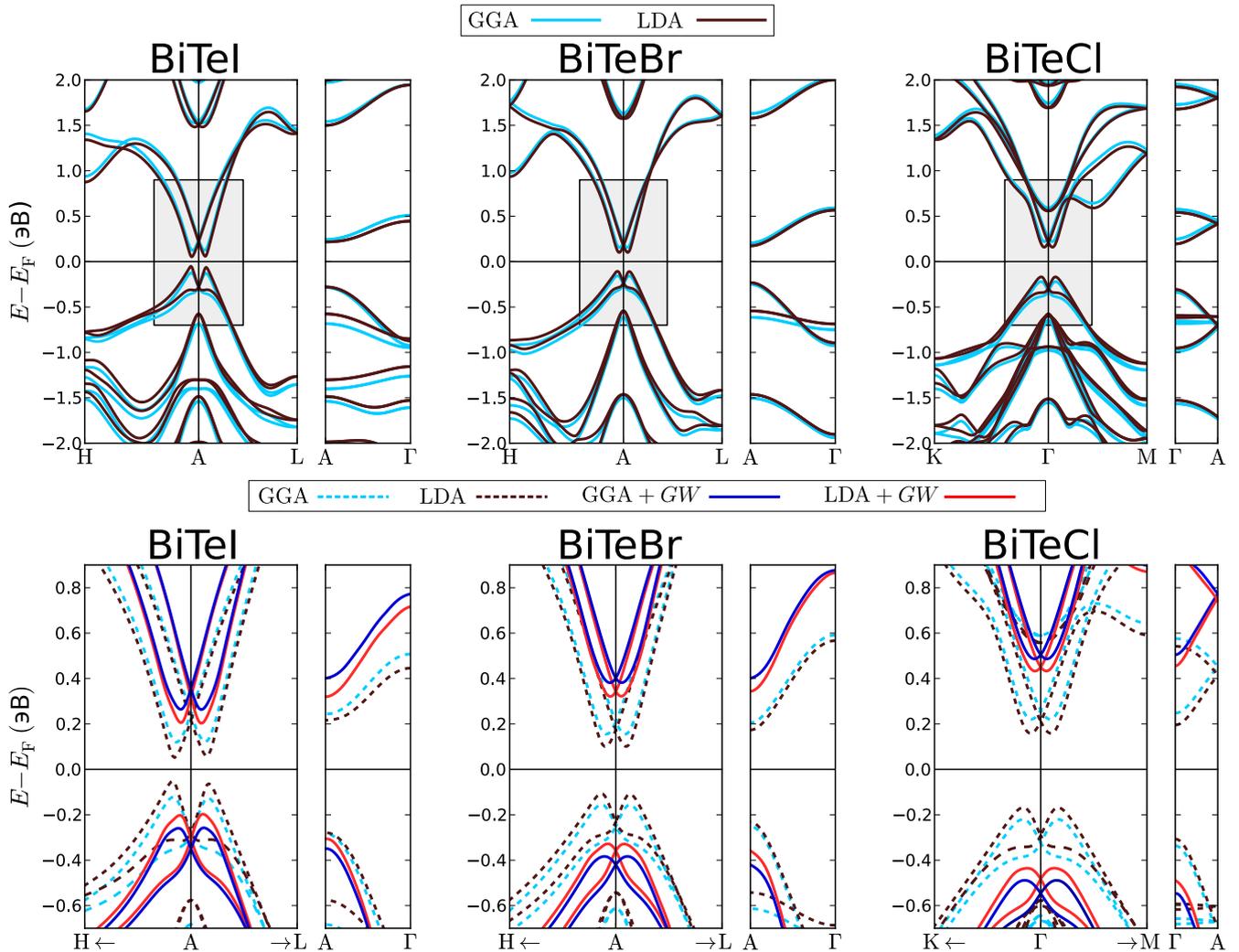
Расчет упорядоченных теллуругалогенидов висмута  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) был выполнен при использовании метода FLAPW, реализованного в коде FLEUR. Учет многочастичных эффектов производился на основе как LDA [258, 315], так и GGA [283] приближений для обменно-корреляционного функционала. Эти приближения далее были применены для того, чтобы получить представление о влиянии одночастичной зонной структуры на результаты, полученные в рамках  $G_0W_0$ -приближения, которое реализовано в коде SPEX [271]. Размер плосковолнового базиса в рамках FLAPW соответствовал величине волнового вектора, равного  $4.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Разложение плоских волн по сферическим гармоникам внутри “muffin tin”-сферы проводилось вплоть до углового момента  $l=12$ . Размерность гамма-центрированной сетки  $k$ -точек была составляла  $7 \times 7 \times 7$ . Для учета полуостовных  $d$ -состояний, а также высоко-лежащих незанятых состояний

базис в рамках метода FLAPW был расширен локальными орбиталями вплоть до углового момента  $l=4$ . При этом окно энергий валентных состояний было расширено вплоть до  $-1.2$  Ha, что в расчете соответствовало 42 валентным электронам. Для описания незанятых состояний энергии линеаризации локальных орбиталей для каждого углового момента были выбраны соответствующими их “центрам масс” в плотностях электронных состояний вплоть до 90 эВ выше уровня Ферми. Это соответствует расчету 350 зон. Для суммирования по ЗБ сетка  $k$ -точек выбрана равной  $5 \times 5 \times 5$ . Смешанный базис (“mixed product basis”) для представления диэлектрической матрицы приближения хаотических фаз ограничивался угловым моментом  $l=4$  внутри МТ-сферы, а за ее пределами плоскими волнами вплоть до волнового вектора  $k_{max} = 3.5$  а.е.<sup>-1</sup>. При расчете собственной энергии обменное слагаемое было найдено аналитически, а слагаемое корреляционной части было получено при контурном интегрировании на комплексной плоскости. Спин-орбитальное взаимодействие в рамках  $GW$ -приближения учитывалось *a priori*. При этом не только функции Грина, но и собственная энергия содержит ненулевые недиагональные элементы, что ведет к многочастичной перенормализации спин-орбитального взаимодействия, явлению, которое в противном случае отсутствует.

Электронная структура рассматриваемых соединений, полученная в рамках LDA, представлена на рисунке 3.2 (верхний ряд). Из рисунка следует, что по нормали к  $\Gamma$ -А линии трехмерной ЗБ, т.е. вдоль пути H-A-L (в случае  $\text{BiTeCl}$  — K- $\Gamma$ -M), наблюдается спин-орбитальное расщепление зон по типу Рашбы. При этом вдоль  $\Gamma$ -А направления зоны вырожденны и обладают меньшей дисперсией, что отражает их квазидвумерный характер вследствие слоистого характера кристаллической структуры.

В случае  $\text{BiTeI}$  и  $\text{BiTeBr}$  запрещенная щель сформирована CBM и VBM в области точки А трехмерной ЗБ. Параметры расщепления Рашбы вдоль направления A-L в случае данных соединений представлены в таблицах 3.1 и 3.2 соответственно. Значения параметров Рашбы, а также величина ширины запрещенной щели  $E_{\text{gap}}$  значительно варьируются в зависимости от приближения для обменно-корреляционного функционала. Результаты в рамках LDA систематически ведут к большей величине параметров Рашбы  $k_R$ ,  $E_R$  и  $\alpha_R = 2E_R/k_R$  и, соответственно, меньшему значению ширины щели  $E_{\text{gap}}$  по

сравнению с соответствующими величинами в GGA приближении. Выявленная связь между шириной запрещенной щели  $E_{\text{gap}}$  и величиной расщепления  $\alpha_R$  также была отмечена в работе [9].



Первый ряд: зонная структура объемных теллуригалогенидов висмута, рассчитанная в рамках DFT при использовании различных (LDA и GGA) обменно-корреляционных приближений. Затемненная область графика указывает зону по энергии-квазиимпульса, которая представлена во втором ряду графиков. Второй ряд: квазичастичные спектры, полученные в рамках  $GW$ -приближения с параметрами сходимости  $N_{\mathbf{k}=5}$  и  $N_b = 350$  (для BiTeCl количество рассчитанных зон  $N_b = 580$ )

Рисунок 3.2 – Объемная электронная структура объемных галогенидов висмута

Таблица 3.1 – Параметры Рашбы ( $k_R$ ,  $E_R$ ,  $\alpha_R$ ) для спин-орбитального расщепления состояний дна зоны проводимости и ширина запрещенной щели ( $E_{\text{gap}}$ ) для BiTeI, которые были получены в рамках DFT (LDA и GGA) и с учетом многочастичных поправок (LDA+GW и GGA+GW) в рамках GW-приближения при различных значениях параметров сходимости  $N_k$  и  $N_b$ . В таблице также представлены измеренные параметры Рашбы поверхностных состояний, взятые из работы [30]. Дополнительно в круглых скобках указана точность измерений соответствующих величин

$N_k/N_b$	$E_{\text{gap}}$ , мэВ	$E_R$ , мэВ	$k_R$ , $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha_R$ , $\text{\AA} \cdot \text{эВ}$
<b>GGA</b>				
	242	122	50	4.8
<b>GGA+GW</b>				
5/350	520	93	37	5.1
5/500	512	93	37	5.1
6/350	501	93	37	5.1
<b>LDA</b>				
	104	159	56	5.6
<b>LDA+GW</b>				
5/350	400	117	37	6.3
<i>Оценка</i>		92	45	4.2
<b>Эксперимент</b>				
	380 [27]	100 [27]	52 [27]	3.85 [27]
		108(13) [30]	50(10) [30]	4.3(9) [30]

В случае соединения BiTeI величина  $k_R$ , рассчитанная в LDA и GGA приближениях, имеет хорошее согласие с экспериментально измеренной [27, 30]. Хорошее согласие с экспериментом также демонстрирует величина  $E_R$ , которая получена в GGA приближении. При этом величина  $\alpha_R$ , которая чувствительна к небольшим изменениям  $k_R$  и  $E_R$ , в рамках GGA находится в интервале погрешности эксперимента  $4.3 \pm 0.9 \text{ \AA} \cdot \text{эВ}$ . Отметим, что данный интервал был вычислен в работе [30] на основе соответствующих погрешностей для  $k_R$  и  $E_R$ .

Таблица 3.2 – Тоже что и в таблице 3.1, но для BiTeBr

$N_k/N_b$	$E_{\text{gap}}$ , мэВ	$E_R$ , мэВ	$k_R$ , $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha_R$ , $\text{\AA} \cdot \text{эВ}$
<b>GGA</b>				
	310	55	34	3.3
<b>GGA+GW</b>				
5/350	765	20	21	1.9
5/500	760	20	21	1.9
6/350	752	20	21	1.9
<b>LDA</b>				
	207	73	37	4.0
<b>LDA+GW</b>				
5/350	650	22	19	2.2
<i>Оценка</i>		17	27	1.3
<b>Эксперимент</b>				
		42(10) [30]	43(10) [30]	2.0(7) [30]

Для BiTeBr DFT расчеты приводят к значениям параметров расщепления, среди которых только  $k_R$  лежит в интервале эксперимента (таблица 3.2). В случае BiTeCl (таблица 3.3), в котором VBM и CBM локализованы вблизи Г-точки ЗБ (рисунок 3.2), значения параметров Рашбы в случае LDA выше по сравнению со случаем GGA. В последнем полученные параметры находятся ближе к эксперименту, но только  $k_R$  и  $E_R$  попадают в погрешность эксперимента.

Расчет квазичастичных поправок производился при различных значениях параметров сходимости  $N_k$  (сетка  $k$ -точке) и  $N_b$  (количество учитываемых зон). В таблице 3.4 представлены рассчитанные диэлектрические константы  $\epsilon_\infty$  при различных значениях данных параметров, что дает представление о сходимости экранирующих свойств. Как видно из таблицы 3.4, в рамках GGA увеличение  $N_b$  при фиксированном  $N_k$ , практически не влияет на  $\epsilon_\infty$ . В случае BiTeBr величина  $\epsilon_\infty$  не испытывает значительных изменений при увеличении  $N_k$  при

фиксированном  $N_b$ . Однако увеличение  $N_k$  при фиксированном  $N_b$  производит значительный эффект для  $\text{BiTeI}$  и  $\text{BiTeCl}$ : диэлектрическая константа растет на  $\sim 9\%$  и  $\sim 5\%$  соответственно. Аналогичная ситуация наблюдается также в LDA. Анализ показал, что в случае  $\text{BiTeI}$  величина диэлектрической константы  $\epsilon_\infty$  увеличивается на  $\sim 5\%$  в рамках RPA для спектра на основе LDA и с параметрами  $N_k = 7$  и  $N_b = 350$ . В целом, квазичастичный спектр гораздо менее чувствителен к изменениям  $N_k$  и  $N_b$ , и факт того, что диэлектрическая константа не полностью сошлась по отношению к величине сетки  $k$ -точек (за исключением случая  $\text{BiTeBr}$ ), не влияет на выводы, сделанные на основании полученных результатов.

Таблица 3.3 – Тоже что и в таблице 3.1, но для  $\text{BiTeCl}$

$N_k/N_b$	$E_{\text{gap}}$ , мэВ	$E_R$ , мэВ	$k_R$ , $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$	$\alpha_R$ , $\text{ \AA} \cdot \text{эВ}$
<b>GGA</b>				
	441	41	33	2.5
<b>GGA+GW</b>				
5/580	975	18	22	1.6
5/820	984	17	22	1.6
6/580	966	18	22	1.6
<b>LDA</b>				
	327	53	36	2.9
<b>LDA+GW</b>				
5/580	868	18	20	1.8
<i>Оценка</i>		15	26	1.2
<b>Эксперимент</b>				
		25(10) [30]	26(8) [30]	1.9(10) [30]

Таблица 3.4 – Диэлектрическая константа  $\epsilon_\infty$  ( $E \perp c$ ), полученная в рамках RPA для рассматриваемых полупроводников (для BiTeCl величина  $N_b$  отражена в круглых скобках). Экспериментальное значение  $\epsilon_\infty$  для BiTeI взято из работы [316]

XC	$N_k$	$N_b$	BiTeI	BiTeBr	BiTeCl
GGA	5	350 (580)	16.2	14.7	15.1
GGA	5	500 (820)	16.5	14.7	15.1
GGA	6	350 (580)	17.6	14.8	14.4
LDA	5	350 (580)	18.6	16.5	17.0
LDA	6	350 (580)	19.9	16.5	16.2
Эксперимент			$19 \pm 2$		

Перейдем к рассмотрению результатов, которые получены при использовании  $GW$ -приближения на основе спектра основного состояния в рамках LDA и GGA (LDA+ $GW$  и GGA+ $GW$ , соответственно). В нижнем ряду рисунка 3.2 представлены квазичастичные электронные спектры, полученные при параметрах  $N_k = 5$  и  $N_b = 350$  ( $N_b = 580$  в случае BiTeCl). Отметим, что изменения  $N_k$  и  $N_b$  практически не оказывают эффект на квазичастичный спектр, что отражено в таблицах 3.1–3.3. Как следует из рисунка, квазичастичные поправки ведут к увеличению ширины запрещенной щели,  $E_{\text{gap}}$ , уменьшению расщепления по оси квазиимпульса  $k_R$  и более значительной дисперсии вдоль  $\Gamma$ -А направления. Из таблиц 3.1–3.3 видно, что многочастичные поправки значительно увеличивают значение  $E_{\text{gap}}$  по сравнению с DFT-результатами и, в целом, приводят к согласию между теорией и экспериментом. В случае BiTeI поправки к GGA спектру несколько завышают значения  $E_{\text{gap}}$ , а LDA+ $GW$  результаты находятся вблизи верхней границы диапазона экспериментальной точности. Поскольку приведенные в таблицах GGA+ $GW$  результаты являются хорошо согласованными, то LDA+ $GW$  поправки были выполнены при параметрах  $N_k=5$  и  $N_b=350(580)$ . Различия между величинами расщеплений  $E_R$  и  $k_R$  менее значительны после проведенных квазичастичных поправок по сравнению с полученными в рамках DFT при использовании GGA и LDA. Можно заключить, что учет квазичастичных поправок к зонной структуре в рамках DFT ведет к

уменьшению  $k_R$  и  $E_R$ . Величина  $\alpha_R$  также демонстрирует уменьшение за исключением случая  $\text{BiTeI}$ .

В случае  $\text{BiTeI}$   $GW$ -результаты слабо согласуются с экспериментальными данными. Вследствие этого, интерпретация в работе [27], где была предположена объемная природа расщепленных по спину состояний, является неверной в свете излагаемых квазичастичных поправок. В случае  $\text{BiTeCl}$   $GW$ -правки приводят к хорошему согласию полученных параметров Рашбы с экспериментами измеренными. Случай соединения  $\text{BiTeBr}$  является несколько особенным. Параметры  $E_R$  и  $k_R$  в этом случае недооцениваются по сравнению с экспериментом примерно с одним и тем же фактором, поэтому их отношение, наоборот, приводит к хорошему согласию  $\alpha_R$  к соответствующему экспериментальному значению.

До сих пор квазичастичные свойства поверхностных состояний рассматриваемых соединений не были рассчитаны напрямую, поскольку это является сложной проблемой, требующей значительных вычислительных ресурсов. Однако представленные результаты могут служить основой для предсказания квазичастичного спектра поверхности. Действительно, экспериментально было установлено [110], что величина  $k_R$  для поверхностного состояния  $\text{BiTeI}$  зоны проводимости на 20% больше такового в случае объемного состояния. Подобная модификация была также теоретически зафиксирована в работе [108]. Другие проведенные в рамках DFT исследования [29, 108], выявили, что соотношение между параметром  $\alpha_R$  поверхностных состояний и соответствующих объемных состояний составляет величину 0.66. В случае  $\text{BiTeCl}$  данное соотношение идентично случаю  $\text{BiTeI}$ , а для  $\text{BiTeBr}$  оно составляет величину 0.57. Для сравнения, аналогичное соотношение для величины расщепления  $E_R$  составляет 0.79. Учитывая представленные соотношения, была произведена оценка параметров Рашбы поверхностных состояний  $\text{BiTeI}$  (0001). Предполагая параметры в случае  $\text{LDA}+GW$  в качестве основы и увеличивая, таким образом,  $k_R$  на 20%, а также умножая  $E_R$  и  $k_R$  на 0.79 и 0.66 соответственно, получаем значения, отраженные в таблице 3.1 в строке “Оценка”. Данные значения восстанавливают согласие с экспериментом, которого не было потеряно после проведения многочастичных поправок. Таким образом, данный результат может быть интерпретирован

в пользу поверхностной природы экспериментально рассматриваемых в работах [27] и [30] состояний.

Наряду с  $\epsilon_\infty$  и  $E_{\text{gap}}$ , оценка параметров Рашбы для поверхностных состояний  $\text{BiTeI}$  свидетельствует, что на уровне DFT, как правило, расчеты в рамках GGA дают более точные результаты для зонной структуры по сравнению с LDA результатами. Однако в случае квазичастичных поправок последнее приближение является более предпочтительным. Используя результаты, опубликованные в работах [29, 108] была выполнена аналогичная оценка расщепления состояний, локализованных на поверхности (0001), для  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$ . Как видно из таблиц 3.2 и 3.3, полученные величины  $k_R$ ,  $E_R$  и  $\alpha_R$  не приводят к изменению ситуации: в случае  $\text{BiTeCl}$  оценка приводит к значениям величин в области ошибок эксперимента, а в случае  $\text{BiTeBr}$  расхождение с экспериментом остается. Последнее может быть связано с тем фактом, что для расчетов были использованы параметры решетки  $a$  и  $c$ , измеренные в работе [314] для разупорядоченного  $\text{BiTeBr}$ , в котором атомы теллура и брома случайным образом распределены по слоям, прилегающим к висмуту, в концентрации 50%/50%. Упорядоченная модификация данного соединения была выращена в работе [30]. Однако в ней не представлена информация о параметрах решетки и атомных позициях, которая в дальнейшем позволит убрать выявленное несоответствие оцененных параметров расщепления с экспериментальными измерениями.

### 3.2 Диэлектрические свойства соединений $\text{BiTeX}$ ( $X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ )

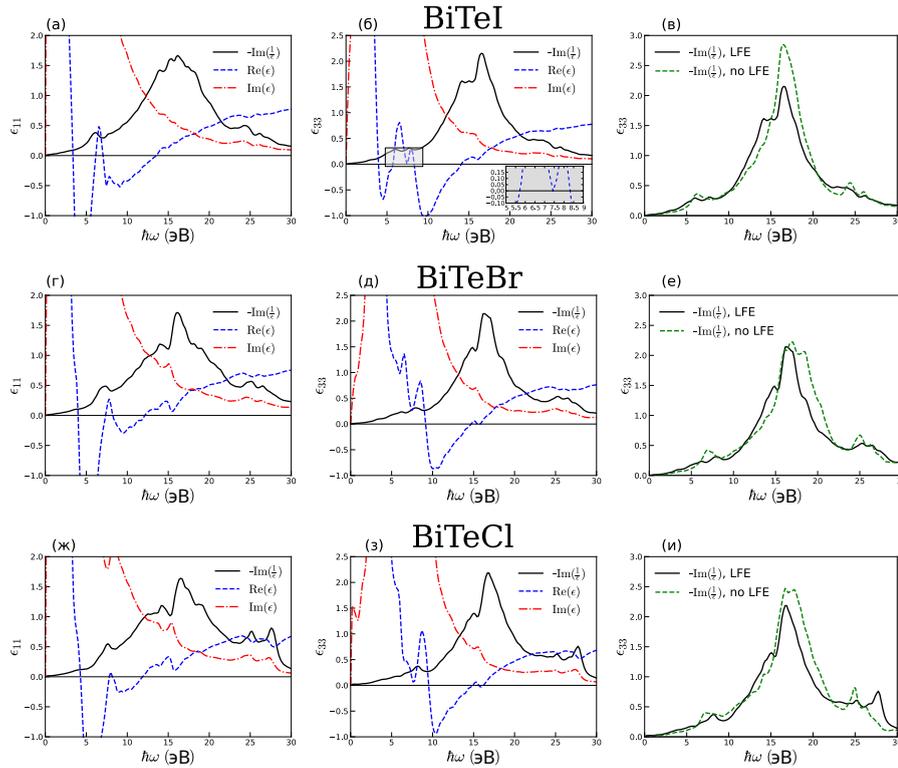
Теоретическая часть работы была выполнена при помощи программного кода ELK. Оптические и диэлектрические свойства исследуемых в работе соединений были получены в рамках нестационарной теории функционала электронной плотности с ядром, соответствующим приближению хаотических фаз [317] (RPA-ядром), а также с bootstrap-ядром, которое позволяет точно исследовать экситонные эффекты в широком спектре материалов [318]. Энергетический спектр состояний был получен на основе FLAPW. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в рамках LDA [319] и GGA [283]. Количество плоских волн в базисе соответствовал величине волнового вектора  $3.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Разложение плоских волн по сферическим гармоникам внутри

“muffin tin”-сферы выполнялось вплоть до углового момента  $l=12$ . Гамма-центрированная сетка  $\mathbf{k}$ -точек имела размерность  $8 \times 8 \times 8$  для  $\text{BiTeI}$  и  $8 \times 8 \times 4$  для  $\text{BiTeCl}$ . FLAPW базис также содержал локальные орбитали для учета полуустовных  $d$ -состояний, а также высоко-лежащие незанятые состояния всех атомов вплоть до углового момента  $l=3$ . Таким образом, валентной области соответствовало 48 ( $\text{BiTeI}$ ,  $\text{BiTeBr}$ ) и 96 электронов ( $\text{BiTeCl}$ ) на элементарную ячейку. Расчеты диэлектрической функции (ДФ) были выполнены при учете незанятых состояний вплоть до энергии 40 эВ выше уровня Ферми. В рамках тестовых расчетов было получено, что увеличение набора состояний в незанятой области не сказывается на получаемых результатах в исследуемой области энергии.

Исследуемые диэлектрические (оптические) характеристики напрямую связаны с особенностями кристаллической структуры  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ), которые формируют трехслойные блоки вдоль оси  $c^*$  (рисунок 3.1), разделенные промежутками со связями Ван дер Ваальса. В данных соединениях кристаллическая анизотропия выделяет два направления в плоскости ( $a^*$ ,  $b^*$ ) и направление, перпендикулярное плоскости ( $c^*$ ). На рисунке 3.3 приведены диэлектрические характеристики соединений  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) в энергетической области до 30 эВ. В функциях потерь (ФП) для данных соединений можно выделить три области, в которых наблюдаются резонансные пики: 5–7 эВ (соответствуют  $\pi$  плазмонам), 16–17 эВ (соответствуют  $\sigma+\pi$  плазмонам) и 24–26 эВ. Наиболее низкие по энергии  $\pi$ -плазмоны являются наименее широкими по энергии, что обусловлено бóльшей производной действительной части ДФ в соответствующем интервале. Отметим, что в случае  $\text{BiTeI}$  учет ЭЛП приводит к возникновению двойного пика  $\pi$ -плазмонов (рисунок 3.3.б), а для  $\text{BiTeBr}$  данная особенность в ФП наименее выражена (рисунок 3.3.д). Резонансы, соответствующие  $\sigma+\pi$  плазмонам, имеют значительную протяженность в диапазоне энергий порядка 5 эВ на уровне половины высоты пика.

Также отметим, что поведение обеих частей ДФ при энергиях выше  $\sigma+\pi$  плазмонов соответствуют случаю свободного электронного газа, т.е. действительная часть в пределе стремится к единице, а мнимая спадает до нуля. Отклонения от данного поведения наблюдается в области 24–26 эВ вследствие оптических переходов с полуустовных состояний атомов (5d

состояния висмута, 4d состояния теллура и йода, 3d состояния брома). Данный эффект влияния полуостовных электронов также наблюдался при исследовании диэлектрических характеристик свинца [320]. Отметим, что свет с энергией, соответствующей энергии  $\pi$  плазмонов, а также большей  $\sigma+\pi$  резонансов свободно проходит сквозь образец.



Основные диэлектрические характеристики соединений  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) в области энергий до 30 эВ. (а) Черная сплошная линия соответствует функции потерь, синяя штриховая и красная штрих-пунктирная линии — действительной и мнимой части диэлектрической функции. Результаты представлены для случая  $\text{BiTeI}$  и  $a^*$  направления. В расчете учтены эффекты локального поля. (б) Тоже самое, что и (а), только для соответствующих величин вдоль  $c^*$  направления. Дополнительной вставкой выделена окрестность  $\pi$ -плазмонов. (в) Черная сплошная линия соответствует ФП с учетом ЭЛП (обозначено как LFE), зеленая штриховая — без учета ЭЛП (обозначено как no LFE) вдоль  $c^*$  направления. (г-е) Тоже самое, что и (а-в), только для  $\text{BiTeBr}$ . (ж-и) Тоже самое, что и (а-в), только для  $\text{BiTeCl}$ . Рисунок 3.3 – Диэлектрические свойства  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) в зависимости от энергии фотона

Энергия  $\pi$  плазмонов вдоль направления  $c^*$  выше по сравнению с направлениями в плоскости (таблица 3.5) за исключением случая  $\text{BiTeCl}$  без

учета ЭЛП. Положение  $\sigma+\pi$  пиков не зависят от выбранного направления, т.е. по мере увеличения частоты света в области большей энергии пиков  $\pi$  плазмонов исследуемые материалы становятся прозрачными сразу во всех направлениях. Вклад ЭЛП приводит к смещению пиков в сторону больших энергий для  $\pi$  плазмонов и к обратному эффекту для  $\sigma+\pi$  плазмонов. Последнее отражено на рисунке 3.3.в,е,и. Также можно отметить, что при уменьшении атомного номера галогена происходит смещение всех рассматриваемых в работе плазмонов в сторону больших энергий, что является следствием также увеличения величины запрещенной щели.

Таблица 3.5 – Энергии (в эВ)  $\pi$  и  $\sigma+\pi$  плазмонов без учета ЭЛП и с их учетом (обозначены как w/o LFE и LFE соответственно) на основе продольных ( $a^*$ ,  $b^*$ ) и поперечной ( $c^*$ ) компонент ДФ соединений  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ )

	w/o LFE		LFE	
	$a^*$ , $b^*$	$c^*$	$a^*$ , $b^*$	$c^*$
<b>BiTeI</b>				
$\pi$	5.72	6.32	6.1	6.4; 7.9
$\sigma+\pi$	16.4		15.6	
<b>BiTeBr</b>				
$\pi$	6.4	6.8	7.2	7.9
$\sigma+\pi$	17.5		15.8	
<b>BiTeCl</b>				
$\pi$	7.3		7.6	8.1
$\sigma+\pi$	17.7		16.0	

Описанные резонансы  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) с соответствующими пиками в ФП, являются коллективными эффектами в плазме валентных электронов и данные особенности в поведении диэлектрических свойств имеются в других слоистых материалах. Так, в случае топологического изолятора  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а также графита  $\pi$  и  $\sigma+\pi$  данные резонансы были обнаружены при энергиях 7, 17 эВ и 7, 27 эВ соответственно [321, 322]. Согласно правилу сумм была найдена плотность электронов, вовлеченная в возбуждение ( $n_{\text{eff}}$ ) [322]. В рассматриваемых соединениях области  $\pi$ -плазмонов соответствует плотность

$n_{\text{eff}} = 2$  электрона на атом. В это значение вклад вносят только  $\pi$ -связанные электроны. При энергии, соответствующей  $\sigma + \pi$  плазмонам, в эффективную плотность вовлечены  $n_{\text{eff}} = 3$  электрона на атом. Среди них вклад  $\pi$  связанных электронов составляет один электрон на атом.

Важной характеристикой исследуемых соединений является диэлектрическая константа,  $\epsilon(\omega = 0)$ . Она зависит от всех рассмотренных в работе факторов: спин-орбитального взаимодействия, ЭЛП, ОКФ, а также направления в кристалле. Результаты исследования данной характеристики приведены в таблице 3.6. Рассмотрим анизотропию диэлектрических характеристик. Из таблицы видно, наибольшие различия в значениях ДК наблюдаются между компонентами в плоскости ( $a^*$ ,  $b^*$ ) и компонентой вне плоскости  $c^*$ . Значения ДК вдоль  $c^*$  во всех случаях меньше, чем в плоскости, что обуславливается большей плотностью электронов в плоскости слоев данных соединений. Еще одним важным фактором, влияющим на ДК, является ЭЛП, при учете которых ее значение уменьшается во всех направлениях кристалла. При этом для компонент ДФ в плоскости данное уменьшение составляет 4–9% тогда когда как вне плоскости — 24–27%. Такое различие объясняется слоистым характером кристаллической структуры исследуемых соединений. Влияние приближения ОКФ на получаемую ДК сказывается вследствие различий в ширине запрещенной щели при расчете электронного спектра. Заметная недооценка щели в рамках LDA приводит к увеличению значений ДК во всех случаях. Можно заключить, что более точный расчет электронного спектра в рамках  $GW$ -приближения ведет к дальнейшему уменьшению ДК. Эффект влияния ОКФ на получаемую ДФ в данных соединениях также исследовался также в работе [323]. Отметим, что в ряду исследуемых соединений смена галогена на более легкий приводит к систематическому уменьшению ДК, что, опять же, связано с соответствующим увеличением запрещенной щели.

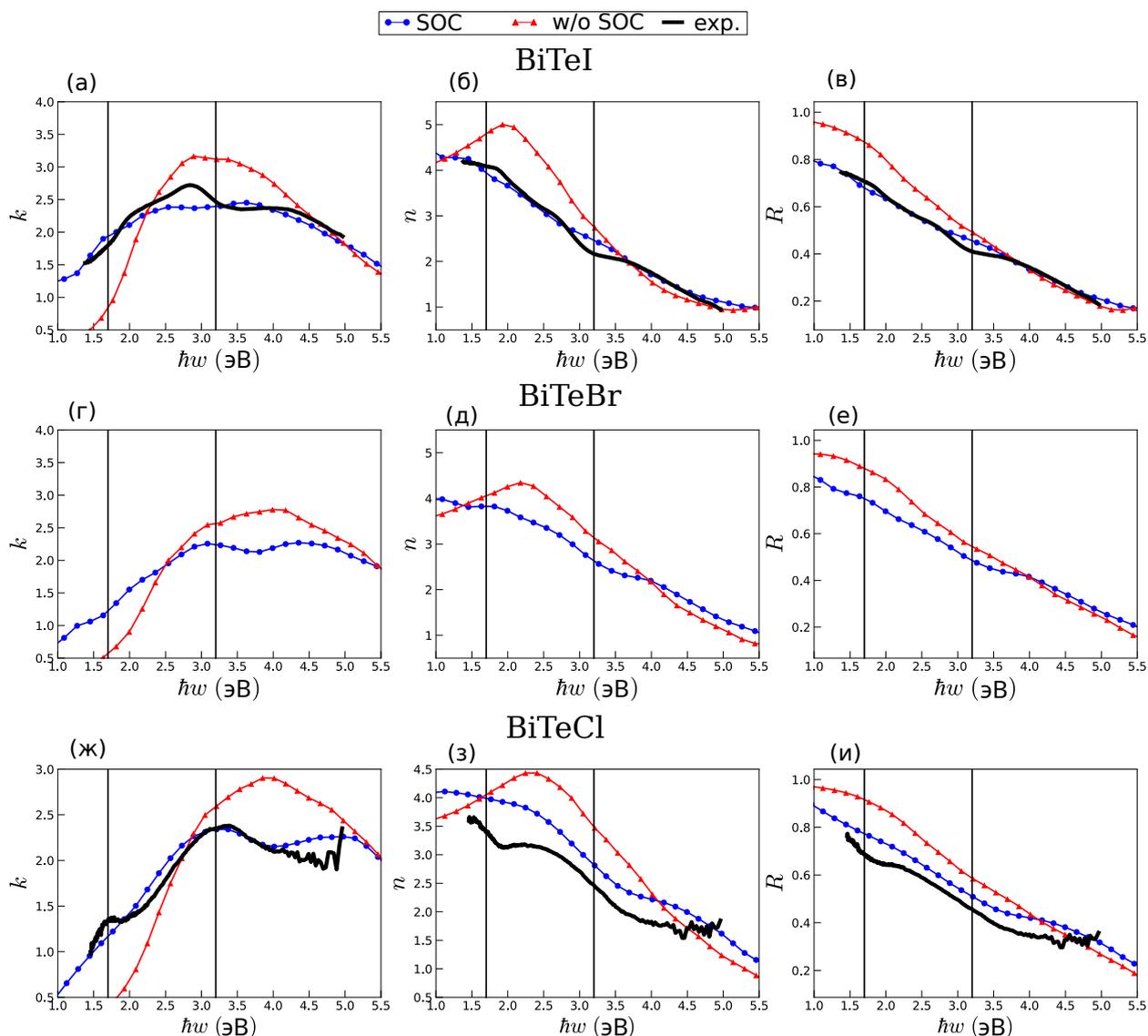
Отдельно в работе было уделено внимание исследованию свойств, связанных с электронными переходами с энергиями в области 1–5.5 эВ, включающей область видимого света. На рисунке 3.4 отражены полученные как теоретические, так и экспериментальные зависимости показателей преломления и поглощения ( $n$ ,  $k$ ), а также спектр отражения  $R$  в области переходов 1–5.5 эВ. Теоретические значения рассматриваемых величин были получены на основе расчета двух компонент ДФ, которая связана соотношениями:  $\text{Im}(\epsilon) = 2nk$

и  $\text{Re}(\epsilon) = n^2 - k^2$ . Для исследуемых соединений в отличие от области больших энергий получаемые в данном интервале результаты слабо зависят от вклада ЭЛП. Однако учет СОВ на этапе расчета электронного спектра является существенным для описания оптических свойств. Из рисунка видно, что результаты с учетом СОВ значительно лучше согласуются с экспериментом чем таковые без его учета, особенно для случая BiTeI. Отметим, что влияние СОВ на величину  $k$  наиболее значительное.

Таблица 3.6 – Диэлектрические константы  $[\epsilon(\omega = 0)]$  в продольных и поперечном направлениях для BiTeX (X=I, Br, Cl), полученные с учетом и без учета ЭЛП. Представлены результаты с учетом спин-орбитального взаимодействия и без его учета

	ЭЛП		без ЭЛП		ЭЛП		без ЭЛП	
	a*, b*	c*	a*, b*	c*	a*, b*	c*	a*, b*	c*
	BiTeI (LDA)				BiTeI (GGA)			
СОВ	27.5	13.7	28.7	18.2	24.4	12.6	26.0	16.9
без СОВ	17.7	11.9	18.9	16.4	16.5	11.0	17.5	15.3
	BiTeBr (LDA)				BiTeBr (GGA)			
СОВ	21.0	9.4	22.1	13.5	18.9	8.6	19.9	12.5
без СОВ	15.0	8.4	16.0	12.5	13.8	7.8	14.7	11.7
	BiTeCl (LDA)				BiTeCl (GGA)			
СОВ	19.3	10.0	20.3	13.1	16.5	8.7	18.2	12.2
без СОВ	13.5	7.6	14.4	11.0	11.8	7.3	13.3	10.9

Существуют различия представленных оптических характеристик при увеличении частоты света: показатель преломления  $n$  и спектр отражения  $R$  постепенно затухают, тогда как показатель поглощения  $k$  возрастает вплоть до определенной частоты, формируя экстремум. Спад величин  $n$  и  $R$  наименее значителен без учета СОВ, а кривая для величины  $n$  образует некоторый экстремум в области видимого света при энергии 2, 2.1 и 2.3 эВ для BiTeI, BiTeBr и BiTeCl соответственно.



(а) Зависимость показателя поглощения ( $k$ ) от энергии фотона для BiTeI. Синяя кривая с кружками — теоретически полученные значения с учетом СОВ (SOC). Красная кривая с треугольниками — теоретические значения без учета СОВ (w/o SOC). Вертикальными черными линиями выделена область энергий, соответствующая видимому свету. (б,в) Тоже самое, что и (а), только для показателя преломления ( $n$ ) и спектра отражения ( $R$ ). (г-е) Тоже самое, что (а-в), только для BiTeBr. (ж-и) Тоже самое, что (а-в), только для BiTeCl. Для BiTeI и BiTeCl черная линия соответствует экспериментально измеренной (работа [59]) величине (обозначена как experimental)

Рисунок 3.4 – Оптические свойства BiTeX (X=I, Br, Cl)

Отметим, что в теоретических результатах с учетом СОВ не наблюдается ярко выраженного экстремума для величины  $n$ . Экстремум кривой показателя поглощения  $k$  более заметен без учета СОВ, тогда как

с его учетом теоретическое положение данного экстремума не совпадает с экспериментальным для  $\text{BiTeI}$ , несмотря на хорошее согласие теории и эксперимента в целом. Однако в случае соединения  $\text{BiTeCl}$  его положение на границе ультрафиолетовой области видимого света хорошо воспроизводится теоретически.

### 3.3 Топологические и кристаллические фазовые переходы под давлением в соединениях $\text{BiTeX}$ ( $X=\text{I, Br, Cl}$ )

Расчеты объемной электронной структуры были выполнены при использовании метода PAW, реализованного в коде VASP. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось на основе GGA [283] (в дальнейшем такие расчеты будут обозначены как PBE). В работе также были выполнены расчеты электронной структуры при использовании PBEsol ОКФ, а также с учетом дополнительных Ван дер Ваальсовских коррекций в рамках PBE+DFT-D3 схемы [301] (в дальнейшем они будут обозначены в тексте как PBEsol и DFT-D3). Спин-орбитальное взаимодействие учитывалось в рамках метода второй вариации. Параметры кристаллической структуры были оптимизированы для значений гидростатического давления в 8, 10, 18 ГПа для  $\text{BiTeI}$ ,  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$  соответственно. Проведение полной релаксации параметров предполагало сохранение всех симметрий, имеющих место при нормальных условиях в исследуемых соединениях, и было выполнено для всех типов кристаллических структур, которые будут рассмотрены далее. В отсутствие гидростатического давления переоценка параметров  $a$  и  $c$  составила 2% и 7% соответственно для соединений  $\text{BiTeI}$  и  $\text{BiTeCl}$ , и 2% and 6% для соединения  $\text{BiTeBr}$ .

При исследовании электронной структуры поверхности была построена модель толстой пленки на основе объемных параметров кристаллической структуры исследуемых соединений. Данные параметры были получены в ходе релаксации как в отсутствие давления, так и при конечных значениях гидростатического давления. Гамильтониан метода сильной связи данной пленки наследовался на основе параметров объемного соединения. На основе данных параметров затем применялся метод рекурсивных функций Грина [324, 325]. Объемные модели сильной связи были построены при

использовании кода WANNIER90 [302] с базисом, содержащим шесть спинорных  $p$ -орбиталей на каждый атом:  $|p_x^\uparrow\rangle$ ,  $|p_y^\uparrow\rangle$ ,  $|p_z^\uparrow\rangle$ ,  $|p_x^\downarrow\rangle$ ,  $|p_y^\downarrow\rangle$ ,  $|p_z^\downarrow\rangle$ . Низколежащие  $s$ -орбитали не принимались в рассмотрение. Для исследования деталей электронной структуры объема соединения  $\text{BiTeI}$  в области давлений вблизи топологического фазового перехода (ТФП) гамильтониан в методе сильной связи конструировался как линейная комбинация:  $\hat{H} = \eta\hat{H}_{\text{top}} + (1-\eta)\hat{H}_{\text{triv}}$ . Здесь  $\hat{H}_{\text{triv}}$  — гамильтониан в области давлений, соответствующей фазе тривиального полупроводника ( $\hat{H}_{\text{triv}}$ ),  $\hat{H}_{\text{top}}$  — фазе ТИ. Значения параметра  $\eta = 0$  и  $\eta = 1$  соответствовали давлениям 3.6 и 4 ГПа, соответственно. Данный метод не отличается от такового работы [33]. Однако основным параметром в нашем исследовании является давление. Как результат детали ТФП были рассмотрены в привязке к величине давления в то время как в упомянутой работе привязка осуществлялась именно к параметру  $\eta$ .

В модель толстых пленок также был включен эффект изгиба зон за счет дополнительного вклада в диагональные матричные элементы гамильтониана сильной связи, которые соответствовали атомам вблизи поверхности. Величина добавки была получена на основе первопринципных расчетов градиента электростатического потенциала для толстых пленок  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I, Br, Cl}$ ) при нулевом давлении [29, 304]. Найденные значения вкладов были применены для всех поверхностей исследуемых соединений и для всех рассмотренных значений гидростатического давления.

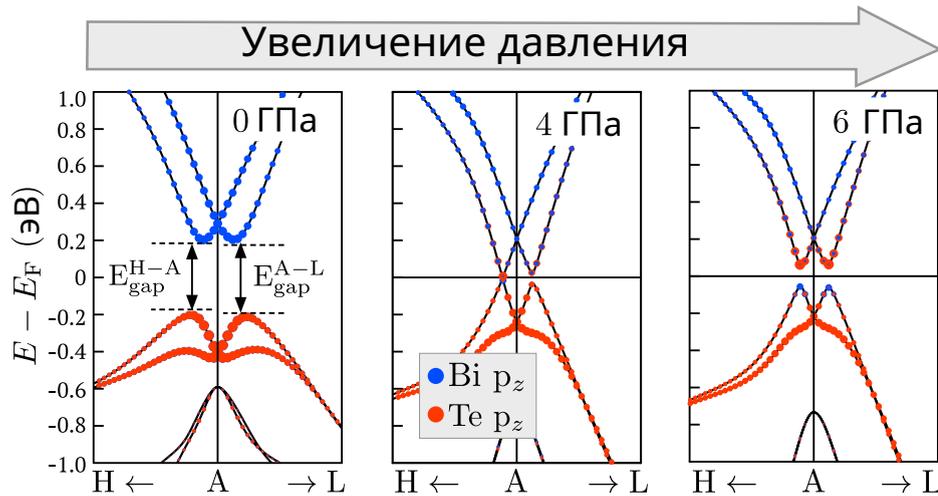
Соединение  $\text{BiTeI}$  при нормальных условиях имеет гексагональную  $R\bar{3}m1$  симметрию (рисунок 3.1.а) и является топологически тривиальным полупроводником. В рамках излагаемой выше РВЕ схемы расчета и полностью оптимизированных параметров кристаллической структуры ( $a$ ,  $c$  и атомных позиций) была получена величина запрещенной щели порядка 408 мэВ (таблица 3.7), что находится в хорошем согласии как с экспериментальными измерениями (380 мэВ [27]) и результатами  $GW$ -вычислений (400 мэВ в рамках  $\text{LDA}+GW$  [323]; это также изложено в разделе 3.1 данной главы). Данное согласие является несколько необычным для РВЕ ОКФ, что объясняется значительной переоценкой параметров структуры в процессе их релаксации (таблица 3.7). Использование  $\text{PBEsol}$  или  $\text{DFT-D3}$  схем возвращает хорошее согласие данных параметров с экспериментом, что, в свою очередь, ведет уже к значительной недооценке величины запрещенной щели и давления КФП.

Таблица 3.7 – Равновестные параметры структуры ( $a_0$  и  $c_0$ , Å) и величина запрещенной щели ( $E_{\text{gap}}$ , мэВ) при нормальных условиях, давления ТФП и КФП [ $P_c$ ,  $P_{\text{СРТ}}$ , ГПа] рассчитанные для соединений BiTeX (X=I, Br, Cl) при использовании PBE, PBEsol и DFT-D3 схем

	BiTeI	BiTeBr	BiTeCl
PBE			
$a_0$ (Å)	4.43	4.35	4.31
$c_0$ (Å)	7.37	7.05	13.15
$E_{\text{gap}}$ (мэВ)	408	526	671
$P_c$ (ГПа)	3.7	9.2	-
$P_{\text{СРТ}}$ (ГПа)	6.5	6.3	4.3
PBEsol			
$a_0$ (Å)	4.34	4.27	4.24
$c_0$ (Å)	6.81	6.49	12.52
$E_{\text{gap}}$ (мэВ)	157	282	421
$P_c$ (ГПа)	1.6	4.7	-
$P_{\text{СРТ}}$ (ГПа)	4.6	4.3	2.5
DFT-D3			
$a_0$ (Å)	4.34	4.28	4.25
$c_0$ (Å)	6.78	6.42	12.36
$E_{\text{gap}}$ (мэВ)	128	251	382
$P_c$ (ГПа)	1.6	6.6	-
$P_{\text{СРТ}}$ (ГПа)	4.1	3.7	2.0
Экспериментальные значения			
$a_0$ (Å)	(4.33 [314])	(4.26 [313])	(4.24 [314])
$c_0$ (Å)	(6.85 [314])	(6.48 [313])	(12.39 [314])
$E_{\text{gap}}$ (мэВ)	(380 [27])		
$P_c$ (ГПа)	(2–2.9 [310], 3.5 [311])		
$P_{\text{СРТ}}$ (ГПа)	(8–9 [310, 312, 326, 327])	(>6–7 [313])	

Далее мы будем исследовать детали объемной и поверхностной электронной структуры в рамках РВЕ схемы, однако все основные характеристики приведены в таблице 3.7 в рамках всех упомянутых схем расчета.

На рисунке 3.5 представлена электронная структура  $\text{BiTeI}$  при различных давлениях. При нулевом давлении края валентной зоны и зоны проводимости образованы р-орбиталями теллура и висмута соответственно (левая панель). Значительный вклад спин-орбитального взаимодействия ведет к индуцированию расщепления Рашбы объемных состояний и формированию двух пар экстремумов вдоль Н-А-Л направления трехмерной ЗБ. В дальнейшем ширину запрещенной щели вдоль двух данных направлений будем обозначать  $E_{\text{gap}}^{\text{H-A}}$  и  $(E_{\text{gap}}^{\text{A-L}}$  ( $E_{\text{gap}}^{\text{min}}$  — минимальное значение щели при некотором давлении). Под действием гидростатического давления  $E_{\text{gap}}^{\text{H-A}}$  закрывается в точках Вейля при некотором давлении  $P_c$ , при котором происходит переход в фазу полуметалла Вейля (центральная панель).



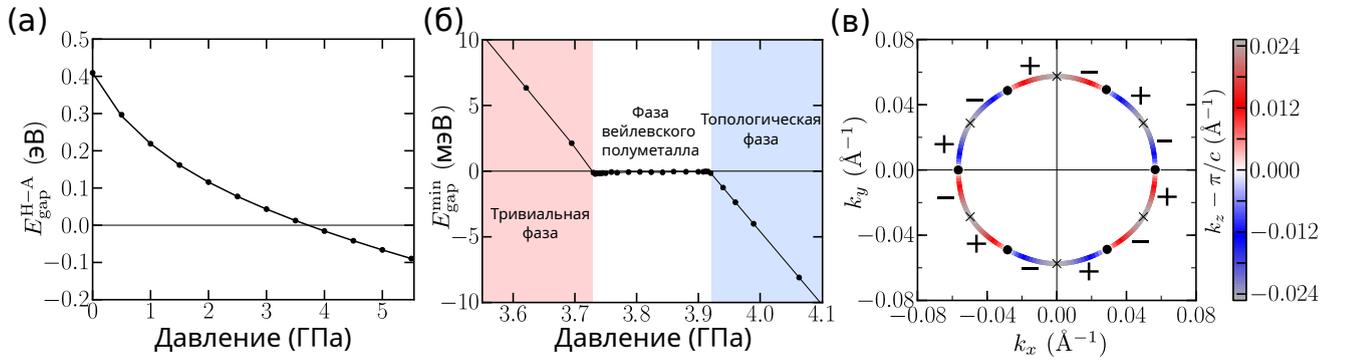
Размер синих (красных) окружностей отражает вклад висмута (теллура)  $p_z$ -орбиталей в отображаемые состояния

Рисунок 3.5 – Эволюция электронной структуры  $\text{BiTeI}$  вдоль Н-А-Л направления трехмерной ЗБ с увеличением давления

Отметим, что вдоль А-Л направления данный топологический переход не наблюдается. При дальнейшем увеличении давления вновь открывшаяся запрещенная щель соответствует фазе топологического изолятора данного соединения. При этом открытие запрещенной щели сопровождается инвертированием состояний ее краев в области точки А трехмерной зоны Бриллюэна. А именно, дно зоны проводимости сформировано р-орбиталями

теллура в то время как вершина валентной зоны — р-орбиталями висмута (правая панель).

Значение величины  $P_c \sim 3.73$  ГПа (рисунок 3.6.а) находится в хорошем согласии с экспериментально измеренной величиной 3.5 ГПа [310, 311], но слегка переоценено вследствие соответствующей переоценки величины запрещенной щели при нулевом давлении ( $\sim 7\%$ ) (таблица 3.7). Полученное в ходе исследования значение значительно меньше такового работы [327] (10 ГПа), рассчитанное в рамках  $GW$ -приближения. Столь высокое значение  $P_c$  в указанной работе указывает на невозможность достижения ТФП вследствие экспериментально измеренного КФП при  $\sim 9$  ГПа. Отметим, что переоценка в указанной работе также связана с соответствующей переоценкой запрещенной щели при нулевом давлении.



Величина (а)  $E_{\text{gap}}^{\text{H-A}}$  и (б)  $E_{\text{gap}}^{\text{min}}$  в зависимости от давления. Вторая величина отражена для области давлений в окрестности области ТФП. (в) Траектория точек Вейля в фазе вейлевского полуметалла на плоскости  $(k_x, k_y)$  по мере увеличения давления. Цвет отражает  $k_z$  направление. Черные точки и кресты передают положение рождения (при  $P_c \sim 3.73$  ГПа) и уничтожения точек Вейля. Киральность точек Вейля, которые движут по часовой и против часовой стрелки отражены знаками ”+“ и ”-“

Рисунок 3.6 – Зависимость величины запрещенной щели и положений точек Вейля от давления

Поведение  $E_{\text{gap}}^{\text{H-A}}$  и расположение вейлевских точек в области топологического фазового перехода по мере увеличения давления представлено на рисунках 3.6.б и в соответственно. Как видно из рисунка, положение вейлевских точек зависит от значения давления. Они формируются на границе трехмерной ЗБ,  $k_z = \pi/c$  вдоль А-Н направления. При чуть больших давлениях точки Вейля расщепляются на пары в плоскости  $(k_x, k_y)$ , которые

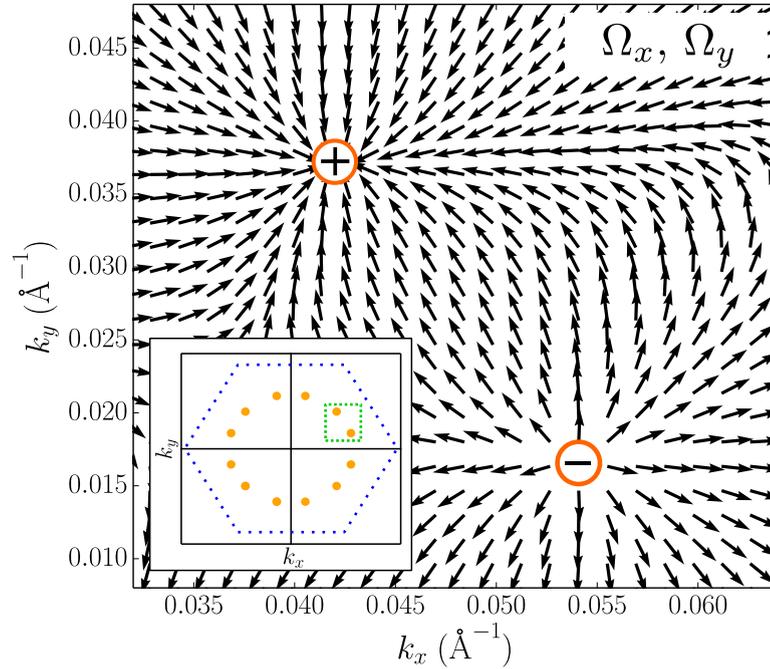
смещаются в направлении по часовой или против часовой стрелки вокруг А-точки трехмерной ЗБ (рисунок 3.6.в). Также пары точек Вейля смещаются в противоположные направления вдоль  $k_z$  и аннигилируют при  $\sim 3.93$  ГПа, когда встречаются друг-с-другом. В результате аннигиляции происходит ТФП в фазу ТИ. Таким интервал давлений, когда соединение является вейлевским полуметаллом, простирается от 3.73 до 3.93 ГПа. Данный интервал достаточен для экспериментальной регистрации.

Пары точек Вейля, индуцирующихся вдоль АН направлений ЗБ, имеют противоположные топологические заряды (киральности), которые определяются числами Черна и находятся как интегралы по сфере вокруг каждой точки от искривления Берри:  $C_n = 1/(2\pi) \oint \Omega_n(\mathbf{k}) \mathbf{n} dS$ , где  $\mathbf{n}$  — вектор нормали,  $\Omega_n(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}_n(\mathbf{k})$  — искривление Берри. Здесь  $\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$  — присоединение Берри, которое определяется как  $\mathbf{A}_n = i \langle n\mathbf{k} | \nabla | n\mathbf{k} \rangle$  для  $n$ -ой зоны,  $|n\mathbf{k}\rangle$ , (в нашем случае  $n$  — наивысшая занятая зона) с импульсом  $\mathbf{k}$ . Результаты вычислений свидетельствуют, что каждая пара вейлевских точек, по мере увеличения давления смещающихся по часовой и против часовой стрелки, состоит из точек с противоположной киральности, определяемые числом Черна  $C_n=1$  (-1), что соответствует стоку (источнику) калибровочного поля Берри. На рисунке 3.7 представлены компоненты калибровочного поля Берри в области ЗБ с двумя точками Вейля с противоположной киральностью ( $k_z = \pi/c - 0.012 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Для того, чтобы проиллюстрировать связь между объемной электронной структурой в области уровня Ферми с деталями поверхностных спектров в ходе ТФП, были рассмотрены гипотетические спектры поверхности в рамках метода сильной связи при различных значениях гидростатического давления. Как было изложено ранее, для такого исследования была сконструирована достаточно толстая пленка с параметрами структуры взятыми на основе релаксации объемного  $\text{BiTeI}$ . Для того, чтобы сделать модель более реалистичной, в гамильтониан были добавлены поправки, учитывающие эффект изгиба зон вследствие переноса заряда в области границы с вакуумом.

Топологический переход сопровождается качественными изменениями в поверхностной электронной структуре для двух возможных поверхностных окончаниях: одного и теллурического. Отметим, что данные окончания

характеризуются положительным и отрицательным значением изгиба зон, соответственно [29, 108, 304].

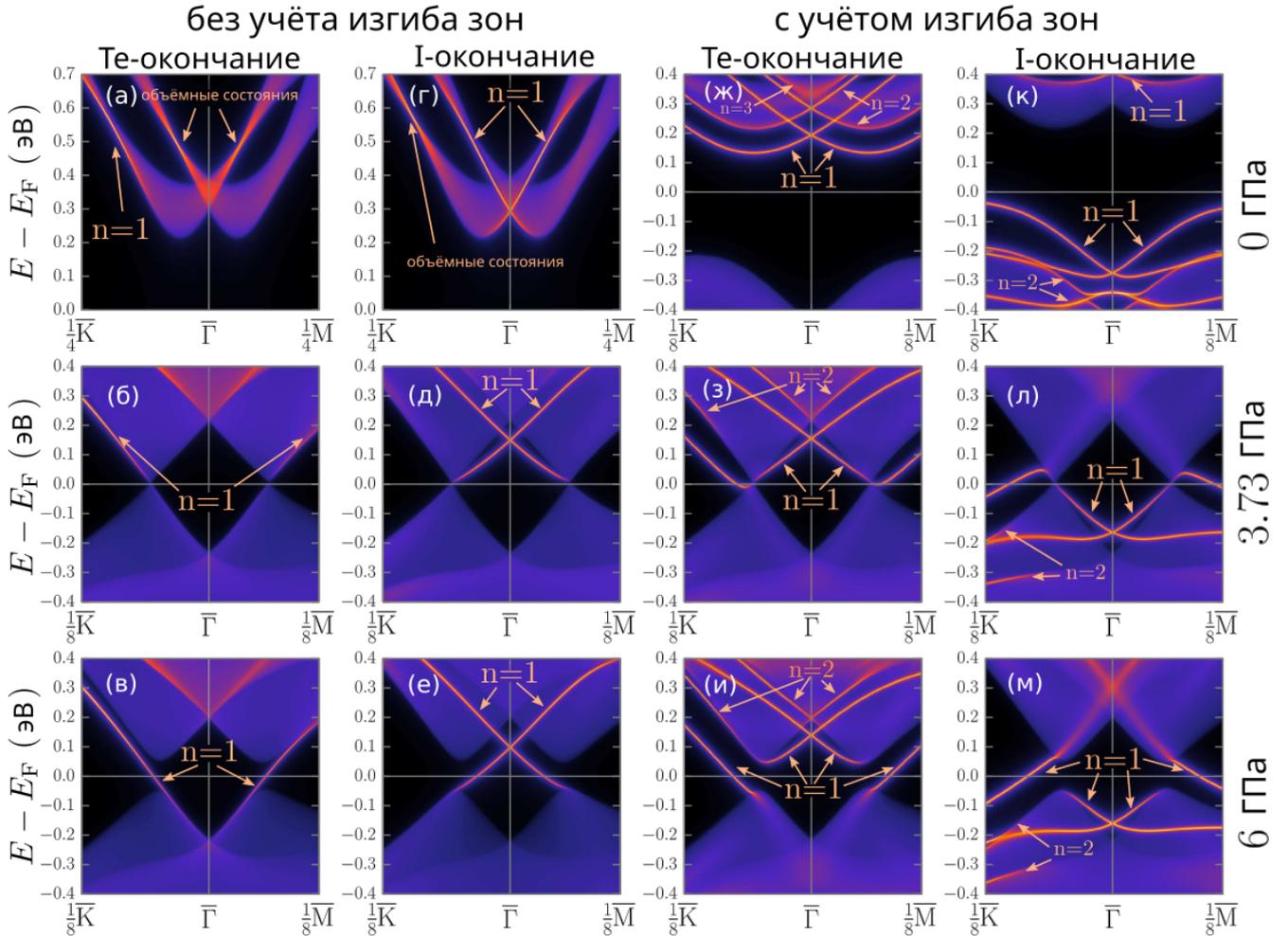


Компоненты в плоскости искривления векторного поля Берри  $\Omega_x, \Omega_y$ ) в случае соединения  $\text{BiTeI}$  и значения гидростатического давления 3.84 ГПа на плоскости  $(k_x, k_y)$ ,  $k_z = \pi/c - 0.012 \text{ \AA}^{-1}$ . Дополнительная вставка качественно иллюстрирует область ЗБ (зеленый прямоугольник), которая отражена на основном рисунке

Рисунок 3.7 – Поле Берри в области точек вейля в фазе вейлевского полуметалла

Рассмотрим эволюцию поверхностных состояний по мере увеличения давления без учета эффекта изгиба зон (рисунок 3.8.а-е). В отсутствие гидростатического сжатия (3.8.а,г) поверхностные состояния на  $\text{Te(I)}$ -окончании индуцируются в области вблизи внешних (внутренних) ветвей незанятых объемных состояний Рашбы и локализуются в основном во внешнем трехслойном блоке. Когда система находится в фазе вейлевского полуметалла (рисунки 3.8.б,д), поверхностные состояния в случае  $\text{Te}$ -окончания также остаются вблизи внешних ветвей объемных состояний, однако в случа  $\text{I}$ -окончания поверхности они смещены в области объемной запрещенной щели и характеризуются дисперсией конуса Дирака с точкой Дирака в центре ЗБ. При этом все рассматриваемые поверхностные состояния в области уровня Ферми образуются точно в точках Вейля, которые образованы пересечением валентной

зоны и зоны проводимости. Фаза ТИ (рисунки 3.8.в,е) характеризуется наличием топологических поверхностных состояний, которые соединяют валентную зону и зону проводимости. В случае I-окончания пересечение двух поверхностных сосотяний происходит с образованием точки Дирака. Также в случае данного окончания топологические состояния являются поверхностными резонансами, когда находятся в энергетической области объемных незанятых состояний Рашбы.



Электронная структура  $\text{BiTeI}$  в случае теллурического окончания поверхности, рассчитанная при (а) 0 ГПа, (б) 3.73 ГПа и (в) 6 ГПа без учета эффекта изгиба зон. (г-е) Тоже самое, что (а-в), но для одного окончания поверхности. (ж-м) Тоже самое, что (а-е), но с учетом эффекта изгиба зон. Поверхностные состояния, локализованные в первом, втором и третьем трехслойнике от границы с вакуумом, отмечены как  $n = 1$ ,  $n = 2$  и  $n = 3$  соответственно. Дополнительно отмечены положения объемных точек Вейля при давлении 3.73 ГПа

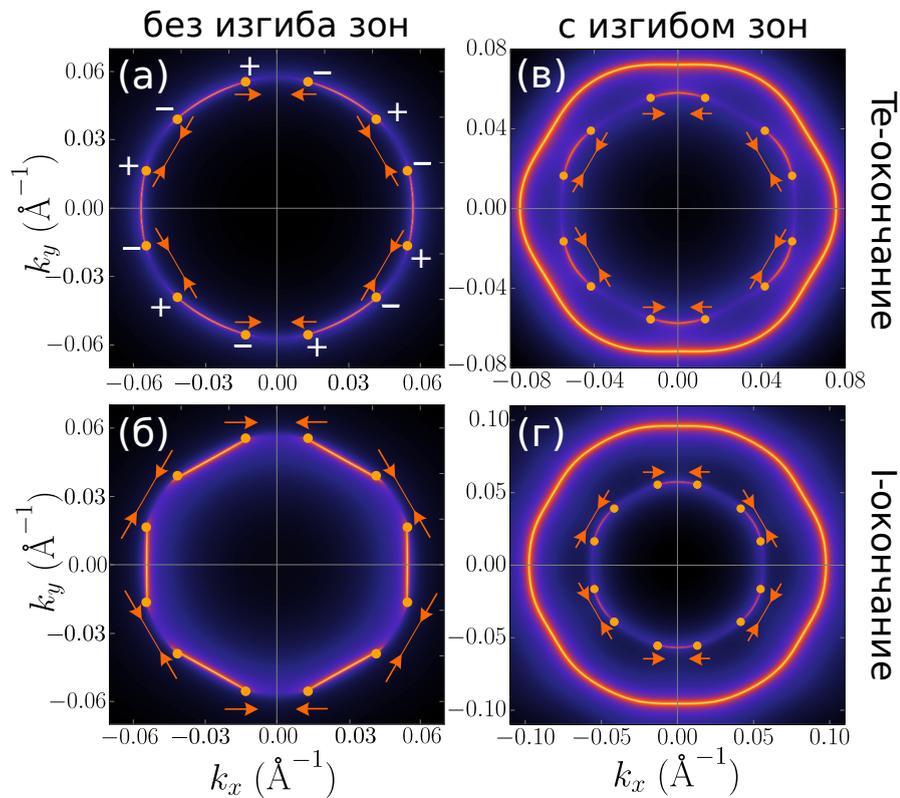
Рисунок 3.8 – Электронная структура поверхности  $\text{BiTeI}$  при различных значениях давления

При учете эффекта изгиба зон детали электронной структуры поверхности отличаются от таковой без учета данного эффекта (рисунки 3.8.ж–м). Отличия в первом случае вызваны наличием множества состояний Рашбы [32], которые наследуют свою дисперсию от объемных состояний. В фазе тривиального полупроводника (рисунок 3.8.ж,к) самые низкие по энергии незанятые поверхностные состояния на Те-окончании поверхности лежат в области объемной запрещенной щели, наследуя свои свойства от объемных состояний края зоны проводимости, и локализованы в области ближайшего к границе с вакуумом трехслойного блока. При этом более высокие по энергии поверхностные состояния располагаются в нижележащих трехслойных блоках исследуемого соединения. В случае одного окончания наблюдается набор поверхностных состояний, которые, наоборот, наследуются от объемных состояний края валентной зоны. В данном случае за исключением самого высокого по энергии набора состояний они имеют характер объемного резонанса. Подобная иерархия состояний хорошо согласуется с результатами проведенных измерений в рамках ARPES [30, 110]. В фазе вейлевского полуметалла (рисунки 3.8.з,л) описанные поверхностные состояния сохраняются и являются “связанными” с точками Вейля. Наконец, в фазе топологического изолятора (рисунки 3.8.и,м) поверхностные состояния модифицируются таким образом, что приобретают линейную дисперсию и соединяют объемные состояния валентной зоны и зоны проводимости, расщепляясь на пары. Также в случае обоих окончаний поверхности точка Дирака является объемным резонансом.

Поверхностная электронная структура фазы вейлевского полуметалла характеризуется наличием арок Ферми, соединяющих точки Вейля с противоположными по знаку киральностями. Рисунок 3.9 демонстрирует изоэнергетические электронные спектры, полученные на уровне Ферми, для двух возможных окончаний (001) поверхности BiTeI при давлении 3.84 ГПа. Также на рисунке представлены данные как с учетом эффекта изгиба зон, так и без учета данного эффекта. Поры вейлевских точек лежат вдоль пути, который соединяет положения данных точек при давлении ТФП ( $P_c$ ) и в точках аннигиляции (3.93 ГПа) (рисунок 3.6.в).

Без учета эффекта изгиба зон (рисунки 3.9.а,б) арки Ферми соединяют пары точек Вейля, индуцированных вдоль А–Н ( $\bar{\Gamma}$ – $\bar{K}$ ) направления объемной

(поверхностной) ЗБ. Форма арок зависит от выбора окончания поверхности. В случае Те-окончания они формируют кривые, совпадающие с траекториями точек вейля при увеличении гидростатического сжатия (рисунок 3.6.в). В случае I-окончания арки Ферми соединяют пары точек Вейля практически прямыми линиями. При дальнейшем увеличении давления длина арок увеличивается вплоть до давления перехода в фазу ТИ (3.93 ГПа), когда арки начинают формировать замкнутый контур, т.е безщелевое топологическое состояние.



Изоэнергетический контур электронной структуры соединения BiTeI при давлении 3.84 ГПа. Энергия соответствует уровню Ферми. Положения точек Вейля отражены оранжевыми точками. Смещение точек Вейля по часовой или против часовой стрелки по мере увеличения давления отражено дополнительными стрелочками. (а,б) Случай Те-окончания (а) и I-окончания (б) без учета эффекта изгиба зон. (в,г) Тоже, что и (а,б), но с учетом эффекта изгиба зон. На панели (а) дополнительно отражена киральность точек Вейля

Рисунок 3.9 – Контурсы Ферми поверхности BiTeI в фазе вейлевского полуметалла

При учете эффекта изгиба зон в дополнение к аркам Ферми фазы вейлевского полуметалла наблюдается дополнительный замкнутый контур,

сформированный внешними ветвями состояний Рашбы (рисунки 3.9.в,г). В случае I-окончания данный контур находится дальше от центра ЗБ по сравнению со случаям Те-окончания, но конфигурации и формы изоэнергетических спектров качественно не отличаются между данными окончаниями. Отметим, что арки Ферми в данном случае соединяют точки Вейля соседних пар. С увеличением давления длина арок в данном случае уменьшается вплоть до нуля, что соответствует ТФП, и в изоэнергетическом спектре сохраняется единственный замкнутый контур, соответствующий безщелевому поверхностному состоянию.

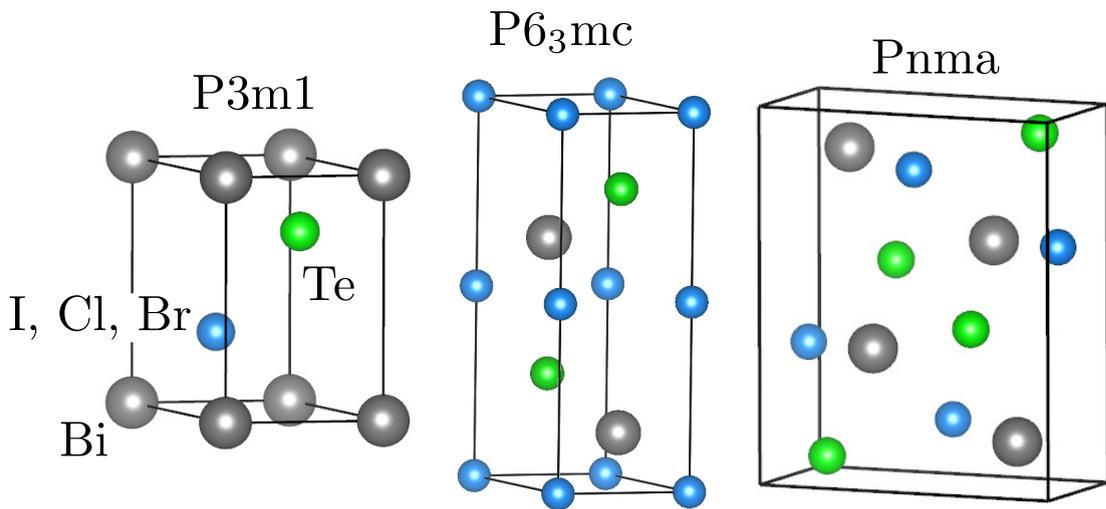
Представленные особенности формирования арок Ферми связано со спиновой текстурой поверхностных состояний. Без учета эффекта изгиба зон состояния единичного замкнутого контура фазы ТИ имеют спиновую закрутку по часовой стрелке [32]. Электронный спектр фазы вейлевского полуметалла наследует данное поведение поскольку спиновая закрутка наблюдаемых поверхностных состояний происходит по часовой стрелке. Спиновая текстура “соединяет” пары точек Вейля по часовой стрелке, что, в свою очередь, соответствует замыканию пар точек Вейля, которые индуцируются вдоль А–Н направления.

Вследствие наличия эффекта изгиба зон ситуация иная. Арки Ферми наследуют закрутку спиновой текстуры против часовой стрелки от внутреннего контура состояний Рашбы в фазе топологически тривиального полупроводника [108]. В данном случае спиновая текстура “соединяет” пары точек Вейля с противоположной киральностью против часовой стрелки, что и приводит к замыканию точек соседних пар.

Таким образом, в рамках проведенных вычислений были рассмотрены особенности модификации поверхностной электронной структуры при увеличении гидростатического сжатия, которые завият от того учитывается ли эффект изгиба зон или нет. Данная модификация связана с конфигурациями арок Ферми на изэнергетическом электронном спектре  $\text{BiTeI}$  в фазе вейлевского полуметалла. Проведенные дополнительные вычисления выявили, что данная картина качественно не меняется даже при достаточно значительном изменении величину вклада эффекта изгиба зон. Также отметим, что проведенное вычисления качественно могут быть обобщены для других систем, где внешним параметром может быть не величина гидростатического

сжатия, а, например, концентрация того или иного элемента в сплаве. Например, подобные системы были предложены в работе [33]:  $\text{LaBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ ,  $\text{LuBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ . В данных соединениях ТФП индуцируется при вариации концентрации сурьмы, определяемой параметром  $x$ .

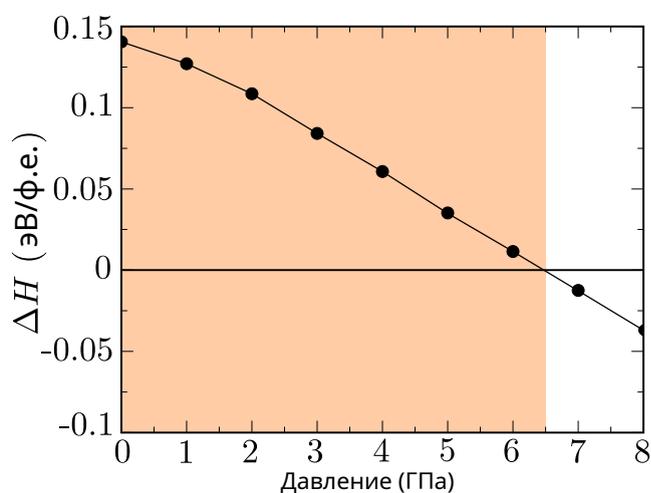
В ряде экспериментов [35, 308, 312, 327] в соединении  $\text{BiTeI}$  также наблюдался КФП [35, 308, 312, 327], поэтому далее излагаются результаты сравнения данного давления с давлением ТФП. Так данные по рентгеновской дифракции [35, 312] свидетельствуют, что кристаллическая структура данного соединения характеризуется  $R\bar{3}m1$  группой симметрии (элементарная ячейка представлена на левой панели рисунка 3.10) вплоть до гидростатического сжатия при 8–9 ГПа. Стабильность данной гексагональной фазы вплоть до 8–9 ГПа также подтверждается в рамановских измерениях в работах [326, 327]. Для больших давлений была предложена орторомбическая  $Rnma$  фаза с 12 атомами на элементарную ячейку (правая панель рисунка 3.10). При этом электронная структура  $\text{BiTeI}$  в данной фазе соответствует полупроводнику с непрямой запрещенной щелью величиной 1 эВ.



Элементарные ячейки теллуругалогенидов висмута. Все рассмотренные соединения были исследованы в гексагональной  $R\bar{3}m1$  (левый рисунок) и орторомбической  $Rnma$  (правый рисунок) структурах. Соединения  $\text{BiTeCl}$  и  $\text{BiTeI}$  были также рассмотрены в гексагональной  $R63mc$  структуре (центральный рисунок), которая реализуется в соединении  $\text{BiTeCl}$  при нормальных условиях

Рисунок 3.10 – Кристаллическая структура теллуругалогенидов висмута

В работе была исследована разность энтальпий между гексагональной  $R\bar{3}m1$  и орторомбической  $Rnma$  фазами в зависимости от величины гидростатического сжатия (рисунок 3.11). Результаты свидетельствуют, что КФП имеет место при  $\sim 6.5$  ГПа в случае выбора РВЕ обменно-корреляционного функционала. Данное значение несколько ниже экспериментального. Однако данный подтверждает возможность ТФП, который наблюдается в области давлений 3.73–3.93 ГПа в рамках результатов излагаемых исследований. Также стоит отметить, что сам по себе КФП, в свою очередь, является причиной ТФП из фазы топологического изолятора в фазу тривиального полупроводника. Исследование КФП в рамках представляемого исследования с использованием функционала РВЕsol или DFT-D3 коррекции свидетельствует о еще большей недооценке критического давления. Таким образом, результаты в рамках РВЕ функционала являются наиболее близкими к эксперименту.



Энтальпия на формульную единицу (ф.е.) для орторомбической  $Rnma$  фазы по сравнению с  $R\bar{3}m1$  фазой ( $\Delta H$ )

Рисунок 3.11 – Кристаллический фазовый переход в соединении  $BiTeI$

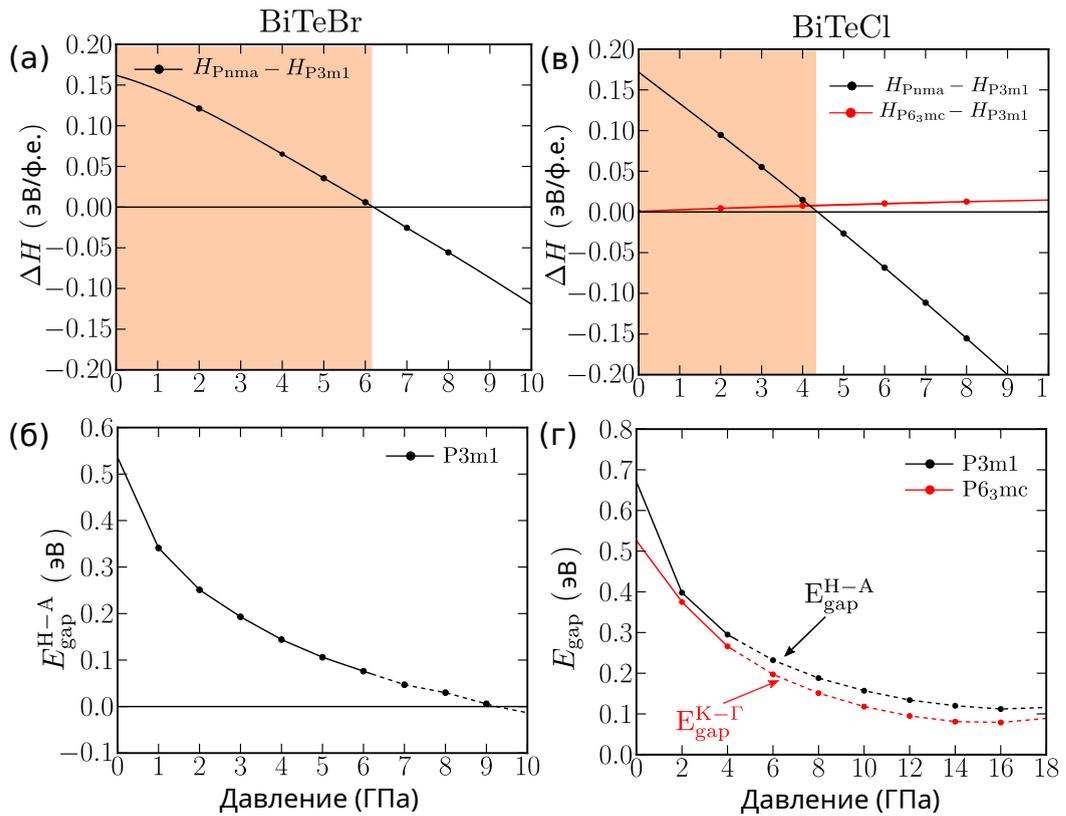
Далее излагаются результаты, посвященные исследованию ТФП и КФП в родственных соединениях  $BiTeBr$  и  $BiTeCl$ . На момент проведения исследования не существовало экспериментальных свидетельств, касающихся особенностей ТФП и КФП под давлением. Известно, что соединение  $BiTeBr$ , также как и  $BiTeI$ , при нормальных условиях кристаллизуется в гексагональной  $R\bar{3}m1$  фазе [314]. При этом, по-видимому, существуют две возможные кристаллические модификации  $BiTeBr$  в рамках данной фазы: упорядоченная и разупорядоченная. Ранее была обнаружена разупорядоченная модификация [314], которая характеризуется разупорядочением теллурических

и бромных слоев. Однако позднее в работе [313] была подтверждена упорядоченная модификация аналогичная соединению  $\text{BiTeI}$ , что также подтверждается экспериментальными исследованиями электронной структуры  $\text{BiTeBr}$  при использовании ARPES [30], поскольку в рамках указанного исследования наблюдается хорошо выраженное расщепление Рашбы состояний краев запрещенной щели. Далее будут излагаться результаты исследований  $\text{BiTeBr}$  в случае упорядоченной фазы.

Также как и  $\text{BiTeI}$  и  $\text{BiTeBr}$ , кристаллическая структура  $\text{BiTeCl}$  является гексагональной при нормальных условиях, но характеризуется пространственной группой  $R\bar{6}3mc$  с 6 атомами на элементарную ячейку (центральная панель рисунка 3.10). Также данное соединение было рассмотрено в  $R\bar{3}m1$  фазе, которая в рамках вычислений оказалось наиболее выгодной энергетически вплоть до давления КФП. Также как и  $\text{BiTeI}$ ,  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$  были рассмотрены в случае орторомбической  $Rnma$  фазы [312]. Выбор указанной фазы при рассмотрении данных соединений также обусловлен тем, что в ней кристаллизуются большинство V-VI-VII полупроводников [328–331].

Как следует из рисунка 3.12.а и таблицы 3.7, КФП соединения  $\text{BiTeBr}$  в рамках PBE схемы происходит при давлении в  $\sim 6.3$  ГПа. При этом полученное давление хорошо согласуется с экспериментально измеренным работы [313]. Представляемые результаты свидетельствуют о невозможности ТФП в  $\text{BiTeBr}$ , поскольку давление данного перехода выше такового для КФП. Таким образом, величина запрещенной щели в тривиальной фазе уменьшается вплоть до давления КФП, что отличает отклик электронной структуры на гидростатическое сжатие в данном соединении в отличие от  $\text{BiTeI}$ . Стоит отметить, что в случае, если при высоком давлении реализуется родственная  $Rnma$  структура, то можно ожидать смещение КФП ниже по шкале, что не меняет вывод о невозможности ТФП в данном соединении.

Вследствие близости данных фазовых переходов и недостатка экспериментальных свидетельств касающихся данных на момент проведения исследования, были проведены дополнительные вычисления в рамках PBEsol и DFT-D3 схем (таблица 3.7). Применение PBEsol (DFT-D3) схемы ведет к смещению КФП и ТФП в область более низких давлений:  $\sim 4$  ГПа ( $\sim 4$  ГПа) и  $\sim 4$  ГПа ( $\sim 6-7$  ГПа), соответственно. Однако данные дополнительные вычисления не меняют вывода о невозможности ТФП.



(а) Энтальпия на формульную единицу (ф.е.) для орторомбической  $R_{nma}$  фазы  $BiTeBr$  по сравнению со случаем  $R_{3m1}$  фазы данного соединения ( $\Delta H$ ).

(б) Величина запрещенной щели вдоль Н-А направления трехмерной ЗБ в зависимости от величины гидростатического сжатия соединения  $BiTeBr$ . (в,г)

То же самое, что (а,б), но для  $BiTeCl$ . Дополнительно красным цветом представлены результаты для  $R_{63mc}$  фазы. Область давлений, соответствующая кристаллической фазе до КФП, представлена оранжевым фоном. Данные по величине запрещенной щели, не учитывающие КФП, представлены штриховыми кривыми

Рисунок 3.12 – Кристаллический и топологический фазовый переходы для соединений  $BiTeBr$  и  $BiTeCl$

Случай соединения  $BiTeCl$  является более сложным с кристаллографической точки зрения. Во-первых, вычисления свидетельствуют о возможности КФП из фазы  $R_{63mc}$  в  $R_{3m1}$  фазу при небольшом давлении (красная кривая на рисунке 3.12.в), поскольку даже при нулевом давлении в расчетах  $R_{3m1}$  фаза более выгодна по энергии. С увеличением давления данная фаза становится еще более энергетически выгодной вплоть до величины гидростатического сжатия в  $\sim 2-4$  ГПа, когда происходит КФП в  $R_{nma}$  фазу (таблица 3.7).

Данные результат не влияет на общее заключение о возможности ТФП в данном соединении: оно не индуцируется как в  $R\bar{3}m1$ , так и в  $R\bar{6}_3mc$  фазе. В обоих случаях ТФП также невозможен по той причине, что уменьшение запрещенной щели в области точки  $A$  трехмерной ЗБ не происходит при рассмотрении гипотетических электронных структур в данных кристаллических фаза даже при значительном гидростатическом сжатии (рисунок 3.12.г). При этом величина запрещенной щели сохраняется порядка  $\sim 100$  мэВ ( $\sim 80$  мэВ) для  $R\bar{3}m1$  ( $R\bar{6}_3mc$ ) случая. Данное заключение сохраняется при использовании всех обменно-корреляционных функционалов в рамках PBE, PBEsol и DFT-D3 схем.

Данное заключение противоречит экспериментальным наблюдениям, полученным в рамках ARPES [332], в рамках которых на поверхности данного соединения при нормальных условиях было обнаружено наличие топологических поверхностных состояний. Подобное разногласие связано с тем, что соединение  $BiTeCl$  может кристаллизоваться в альтернативной гексагональной фазе, что также подтверждается небольшой величиной запрещенной щели в 220 мэВ, найденной в рамках упомянутых измерений, что противоречит как вычислениям в рамках GW-приближения работы [323], так и другим экспериментальным результатам в рамках ARPES [30]. Величина запрещенной щели в рамках указанных работ составляет не менее 800 мэВ. Для дополнительного подтверждения тривиального характера электронной структуры были рассчитаны электронные спектры поверхности при давлении 18 ГПа с учетом эффекта изгиба зон. На рисунках 3.13.а,б представлены соответствующие электронные спектры в случае  $Te$ -окончания поверхности в  $R\bar{3}m1$  и  $R\bar{6}_3mc$  фазах кристаллической структуры. Очевидно отсутствие каких-либо топологических состояний, соединяющих состояния краев запрещенной щели, и системы при таких давлениях остаются топологически тривиальными. Также на спектрах наблюдаются поверхностные состояния Рашбы, что аналогично случаю  $BiTeI$  в топологически тривиальной топологической фазе. Примечательно также наличие одного дополнительного экстремума дна зоны проводимости в  $\bar{K}$  точке и другого вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления двумерной ЗБ, что приводит к непрямой минимальной запрещенной щели в случае  $R\bar{6}_3mc$  фазы.

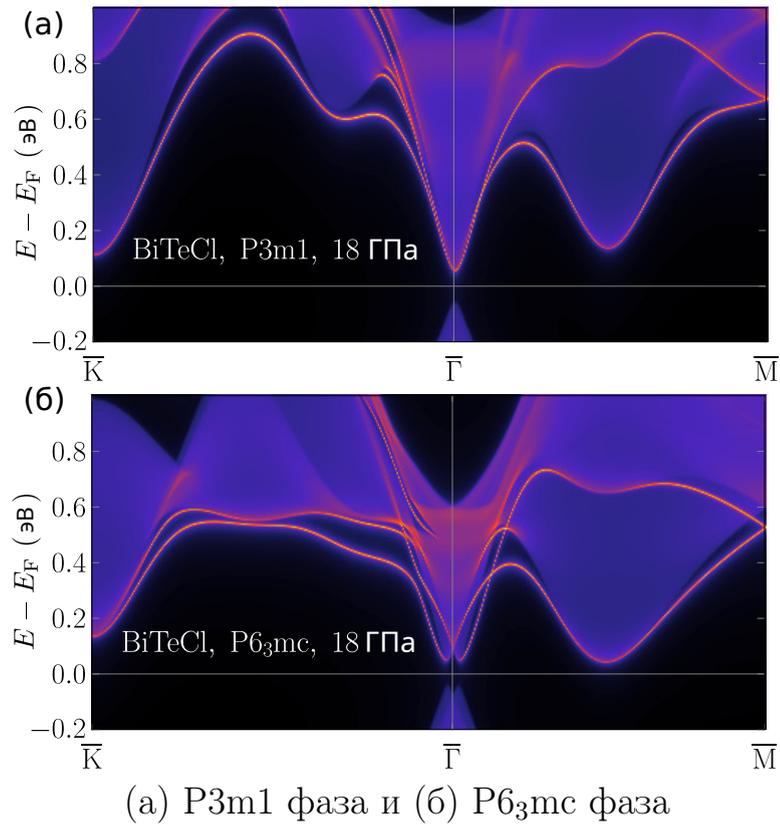


Рисунок 3.13 – Гипотетическая электронная структура поверхности BiTeCl при давлении 18 ГПа

Отметим, что формирование топологической фазы вейлевского полусеталла также возможно в других соединениях без необходимости приложения гидростатического сжатия. Так, в соединении  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  данная топологическая фаза образуется при нормальных условиях, что было показано в рамках теории функционала плотности, а также метода сильной связи [63]. Также как и в BiTeI, формирование данной фазы в указанном соединении вызвано инверсионной асимметрией кристалла за счет структурного блока GeTe, образующего данное соединение. Другая причина — значительный вклад спин-орбитального взаимодействия вследствие наличия в составе атомов сурьмы. Другим примером является соединение  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ , в котором вследствие инверсионной симметрии кристалла реализуется фаза дираковского полуметалла [74]. В данном соединении точка касания дна зоны проводимости и вершина валентной зоны наблюдается в центре зоны Бриллюэна. Указанные примеры, также как изложенные результаты исследования электронной структуры BiTeI находятся в полном согласии с теорией топологических фазовых переходов в присутствии симметрии по обращению времени, построенной Мураками [132].

### 3.4 Выводы по третьей главе

Представлено исследование наиболее заметных и примечательных аспектов электронных свойств теллуругалогенидов висмута  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Прежде всего, были рассмотрены их квазичастичные спектры. Было показано, что учет многочастичных поправок к зонной структуре, рассчитанной в рамках DFT, ведет к значительной модификации параметров Рашбы ( $E_R$ ,  $k_R$  и  $\alpha_R$ ), которые характеризуют спин-орбитальное расщепление дна зоны проводимости, а также улучшают согласие по величине запрещенной щели с экспериментом. Следует заметить, что данная величина чувствительна к выбору обменно-корреляционного функционала на уровне DFT. Так, выбор LDA позволяет получить наибольшее согласие. В случае  $\text{BiTeI}$  значения параметров Рашбы для дна зоны проводимости, которые получены с учетом многочастичных поправок, хуже согласуются с экспериментом в отличие от полученных на уровне DFT. Подобное расхождение говорит о том, что в рамках  $GW$ -приближения интерпретация состояний, рассматриваемых в рамках ARPES в работе [27] как объемных состояний, выглядит менее правдоподобно. Предложенная оценка исследуемых параметров расщепления для поверхностных состояний восстанавливает хорошее согласие с экспериментом, что также может свидетельствовать о “поверхностной” природе рассматриваемых в экспериментальной работе состояний. Кроме того, в работе было найдено, что в случае  $\text{BiTeCl}$  экспериментальные данные не воспроизводятся теоретически в рамках DFT. Однако как полученные в рамках  $GW$ -приближения значения параметров расщепления Рашбы объемных состояний, так и оценочные значения соответствующих параметров для поверхностных состояний находятся в области погрешности эксперимента. В случае  $\text{BiTeBr}$  ни в рамках DFT, ни в рамках  $GW$ -приближения и оценочных параметров полученные результаты не воспроизводят имеющиеся экспериментальные данные по  $E_R$ ,  $k_R$ ,  $\alpha_R$ .

Исследования оптических свойств  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) свидетельствуют, что эффекты, вызванные СОВ, оказывают существенное влияние на оптические показатели поглощения и преломления ( $k$  и  $n$ ) вплоть до энергии излучения в 5 эВ, что связано со значительным вкладом релятивистских эффектов в электронную структуру вблизи уровня Ферми. При этом учет

СОВ значительно улучшает согласие имеющихся результатов оптических измерений с выполненными расчетами. В диапазоне энергий до 1.5 эВ существует зависимость от выбора ОКФ. Во всем диапазоне энергий были обнаружены значительные отличия между продольными ( $a^*$ ,  $b^*$ ) и поперечной ( $c^*$ ) компонентами диэлектрической функции, что также сказывается на получаемых диэлектрических константах [ $\epsilon(\omega = 0)$ ]. Данные отличия объясняются неоднородностью электронного газа вследствие слоистого характера кристаллической структуры исследуемых соединений. Дополнительным следствием этого являются значительный вклад эффектов локального поля. В широком интервале энергии излучения были обнаружены объемные плазменные колебания, которые соответствуют  $\pi$  и  $\sigma + \pi$  пикам в функции потерь. Отметим также отсутствие вклада экситонных эффектов, связанных с многочастичным рассеянием электронов в исследуемых оптических свойствах.

Результаты исследований особенностей индуцирования топологического фазового перехода под давлением в соединениях  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) подтвердили возникновение такого перехода в соединении  $\text{BiTeI}$  в области давлений 3.7–3.9 ГПа и полученные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными исследованиями [310–312]. В указанной области по мере роста данной величины происходит смещение точек Вейля, являющихся точками касания зоны проводимости и валеной зоны, по часовой или против часовой стрелки вблизи верхней плоскости трехмерной ЗБ. При этом направление смещения зависит от знака заряда данных точек. Рассмотрение соответствующей поверхностной электронной структуры с учетом изгиба зон свидетельствует о нетривиальной модификации состояний Рашбы вследствие которой они преобразуются в безщелевые поверхностные состояния ТИ. При этом особенности исследованной модификации зависят от выбранного окончания поверхности данного материала. Исследование соединений  $\text{BiTeBr}$  и  $\text{BiTeCl}$  показало невозможность топологического перехода в данных соединениях. Так, в случае  $\text{BiTeBr}$  давление кристаллического фазового перехода меньше такового для топологического перехода. В соединении  $\text{BiTeCl}$  ситуация иная. В рамках исследования была продемонстрирована принципиальная невозможность топологического фазового перехода в данном соединении вследствие достаточно большой величины запрещенной щели

при нулевом давлении, составляющей порядка 800–900 мэВ. Также было показано, что излагаемые закономерности и заключения не зависят от выбора приближения для обменно-корреляционного функционала.

#### 4 Электронные свойства теллуругалогенидов висмута $\text{Bi}_n\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}; n=2, 3$ )

Дальнейшие исследования и поиск материалов, в которых спин-орбитальное взаимодействие и набор кристаллических симметрий индуцируют топологически защищенные поверхностные состояния, привели к обнаружению фазы слабого ТИ в материале  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , который был синтезирован в работах [61, 333]. В рамках  $\mathbb{Z}_2$  классификации топологическая фаза данного соединения характеризуется как  $(\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3) = (0; 0, 0, 1)$ . В полном согласии с полученными топологическими инвариантами, в теоретической работе [186] было продемонстрировано наличие бесщелевых поверхностных состояний на боковых поверхностях. При этом электронная структура естественной (001) поверхности скола, характеризующаяся отсутствием в рамках теории ТИ защищенных по обращению времени топологических состояний, не была рассмотрена. Более того, на момент проведения исследования не были известны электронные свойства родственного соединения  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$ , которое было синтезировано в рамках работы [67]. В разделе 4.1 излагаются результаты исследования электронной структуры объема и поверхности соединений  $\text{Bi}_2\text{TeX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ).

Примечательной является кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{TeX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ), которая образована Ван дер Ваальсовыми блоками  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ) и бислоями висмута. Отметим, что первые являются модификацией соединений  $\text{BiTeX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ ), исследованных выше в главе 3 и имеющих аналогичную стехиометрию. При этом сами по себе как блоки  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}_2$ , так и бислои висмута могут образовывать отдельное соединение, которые принадлежат к классу сильных ТИ [152, 218, 334, 335]. Как было показано в работах [66, 67], также возможно получение схожих соединений  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$ , которые также образованы данными строительными блоками, характеризуясь наличием дополнительной вставки бислоя висмута. Таким образом, данные соединения совместно с  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  образуют гомологический ряд и в них можно ожидать проявление нетривиальной топологии, что было исследовано и представлено в разделе 4.2.

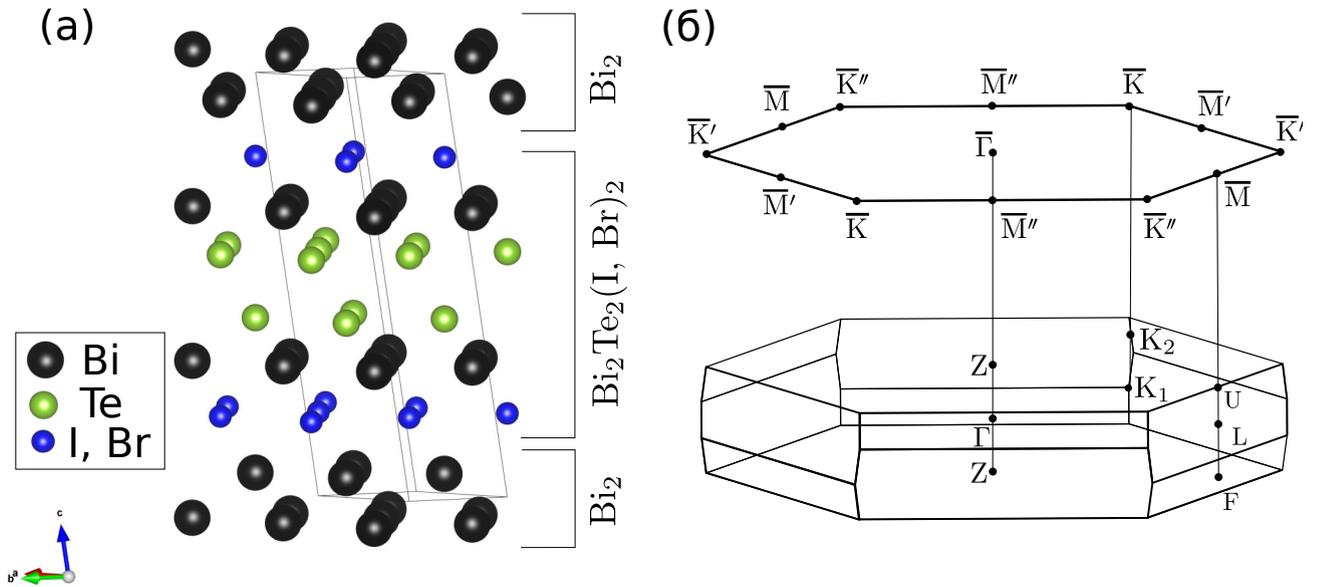
Результаты изложенных ниже исследований нашли отражения в следующих публикациях автора [61, 66, 67, 70].

#### 4.1 Электронная структура соединений $\text{Bi}_2\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ )

Кристаллическая структура  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  была исследована на основе экспериментов по рентгеновской дифракции в работах [61, 333]. Так, данное соединение кристаллизуется в центросимметричной моноклинной элементарной ячейке (пространственная группа  $C12/m1$ ) с параметрами  $a=7.586\text{Å}$ ,  $b=4.380\text{Å}$ ,  $c=17.741\text{Å}$ ,  $\beta=98.20^\circ$ ), содержащей 16 атомов. Также возможно свести кристаллическую структуру к Ниггли-ячейке с параметрами  $a=b=4.380\text{Å}$ ,  $c=17.741\text{Å}$ ,  $\alpha=\beta=82.9047^\circ$ ,  $\gamma=60.0025^\circ$ , которая содержит 8 атомов (кристаллическая структура и Ниггли-ячейка данного соединения отражены на рисунке 4.1.а). Как уже отмечалось, кристаллическая структура данного соединения образована последовательностью блоков бислоя висмута,  $[\text{Bi}_2]$ , который, как было обнаружено, является двумерным ТИ [334, 335]. Еще один элемент соединения — трехслойные блоки  $[\text{Te-Bi-I}]$  и  $[\text{I-Bi-Te}]$ , каждый из которых сам по себе составляет соединение  $\text{BiTeI}$ , в котором образуется гигантское спин-орбитальное расщепление объемных и поверхностных состояний, что было детально рассмотрено в главе 3. Отметим, что пары блоков  $[\text{I-Bi-Te}] \cdot [\text{Te-Bi-I}]$  выстроены таким образом, что образуют инверсионно симметричный блок  $[\text{BiTeI}]_2$ , который является составной частью ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{I}_2$  [152]. Представленные фрагменты повторяются вдоль оси  $z$  таким образом, что  $[\text{Bi}_2]$  слои вставлены между фрагментами  $[\text{Te-Bi-I}]$ , формируя повторяющуюся  $[\text{Te-Bi-I}] \cdot [\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$  структуру. В отличие от сильных ионо-ковалентных химических связей внутри  $[\text{Bi}_2]$ ,  $[\text{I-Bi-Te}]$  и  $[\text{Te-Bi-I}]$  фрагментов, между собой они связаны слабыми силами Ван дер Ваальса.

Таким образом, естественный скол поверхностей  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  перпендикулярен (001) направлению, что обуславливает отсутствие на них состояний оборванной связи, и скол может быть осуществлен с помощью скотча с получением тонких чешуек с тремя возможными окончаниями поверхностей:  $\text{Te-}$ ,  $\text{I-}$  окончаний  $[\text{Te-Bi-I}]$  блока и  $\text{Bi-}$  окончанием  $[\text{Bi}_2]$  блока. Экспериментальные исследования работы [61] свидетельствуют, что  $\text{Te-}$  окончание доминирует в образцах данного соединения, составляя 80% случаев. Проведенные теоретические исследования полной энергии при различных окончаниях поверхностей показало, что скол между  $[\text{Te-Bi-I}] \cdot [\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$  блоками ( $\text{Te-}$  окончание) в  $\sim 50$  раз более выгоден

по сравнению со сколом между  $[\text{Bi}_2]$  и  $[\text{I-Bi-Te}]$  фрагментами, что соответствует экспериментальным наблюдениям.



(а) Дополнительно отмечена элементарная ячейка (для  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ ) и Ван дер Ваальсовские блоки, образующие данные соединения. (б) Трехмерная ЗБ данных соединений и ее проекция на соответствующую ЗБ поверхности  
Рисунок 4.1 – Кристаллическая структура соединений  $\text{Bi}_2\text{TeX}$  ( $X=\text{I, Br}$ )

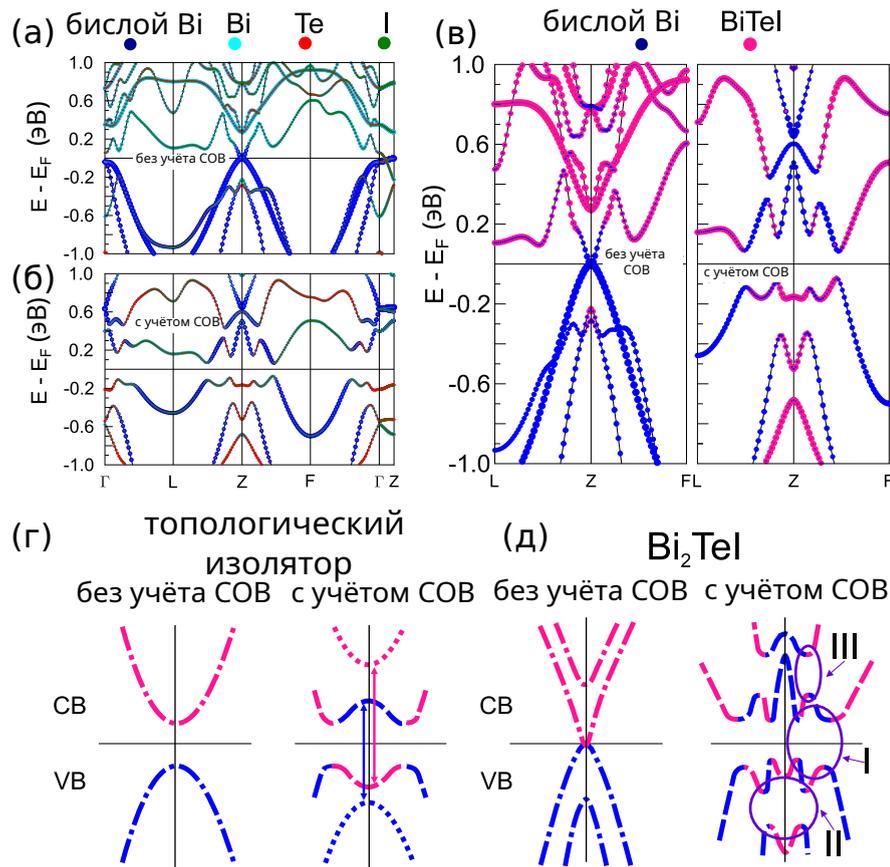
Периодическая компоновка фрагментов соединения  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  вдоль оси  $z$  является слегка смещенной в плоскости  $ab$  (данное смещение составляет порядка  $0.001 \text{ \AA}$  и является пренебрежимо малым), что приводит к нарушению тригональной симметрии  $[\text{Bi}_2]$  и  $[\text{Te-Bi-I}]$  блоков, приводящему к моноклинной симметрии кристаллической структуры  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . Отметим, что исследование  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  возможно в тригональной кристаллической структуре, не учитывающей данное смещение [219]. Отметим, что данный эффект приводит к модифицированной двумерной ЗБ (рисунок 4.1.б), представляющей собой слегка искривленный гексагон с углами основания  $120.005^\circ$  and  $119.995^\circ$ . По этой причине ЗБ (001)-поверхности может быть отнесена к псевдогексагональной с одной единственной плоскостью отражения,  $(-\bar{M}-\bar{\Gamma}-\bar{M})$ , и двумя неэквивалентными псевдо-плоскостями отражения,  $(-\bar{M}'-\bar{\Gamma}-\bar{M}')$  и  $(-\bar{M}''-\bar{\Gamma}-\bar{M}'')$ . Электронная структура вдоль этих плоскостей практически идентична вследствие малости величины моноклинного искажения кристаллической структуры.

В отличие от  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , в кристаллической структуре родственного соединения  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  отсутствует рассмотренное моноклинное искажение и, таким образом, структура характеризуется пространственной группой  $R\bar{3}m$  и параметрами  $a=4.33 \text{ \AA}$ ,  $c=50.81 \text{ \AA}$  [67]. В данном случае все плоскости отражения трехмерной ЗБ и соответствующей двумерной ЗБ являются эквивалентными.

Изложенные результаты исследований электронной структуры основаны на использовании DFT в рамках метода PAW [336], реализованном в коде VASP [139, 140] и коде ABINIT [142, 143]. PAW-псевдопотенциалы в рамках кода ABINIT взяты на основе работы [337]. В вычислениях Гамильтониан учитывал скалярно-релятивистские поправки, а спин-орбитальное взаимодействие учитывалось по методу второй вариации. Вычисления  $\mathbb{Z}_2$ -инварианта были выполнены на основе FLAPW метода с использованием кода FLEUR. Вычисления электронной структуры объема и поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}$ ) в рамках примененных реализаций DFT находятся в полном согласии друг-с-другом.

Перейдем к рассмотрению электронной структуры объема соединения  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . Как было обнаружено в рамках проведенного исследования, она значительно зависит от вклада СОВ. Так, без учета СОВ она имеет полуметаллический характер (рисунок 4.2.а) с нулевой запрещенной щелью в Z-точке ЗБ. Включение данного взаимодействия меняет характер электронного спектра с полуметаллического на полупроводниковый (рисунок 4.2.б). Вычисление  $\mathbb{Z}_2$ -инварианта, определяемого как произведение четностей занятых состояний в точках инвариантных относительно симметрии по обращению времени (TRIM), подтвердило значение индексов равных  $(0;0,0,1)$ , которые ранее были получены в работе [186]. Однако инверсия зон вблизи УФ носит более сложный характер по сравнению со случаями тетрадемитоподобных ТИ (например  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и  $\text{BiTeI}$  под гидростатическим сжатием, ранее рассмотренных в главах 2 и 3. В последних СОВ снимает вырождение Крамерса края зоны проводимости (сформированной Te  $p$ -орбиталями) и края валентной зоны ( $p$ -орбитали висмута) в TRIM-точках ЗБ. Поскольку величина вклада СОВ выше величины запрещенной щели, происходит инверсия состояний краев запрещенной щели (схематичное изображение на рисунке 4.2.г). Однако, как видно из рисунков 4.2.а,б, инверсия состояний краев щели соединения  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  не

может быть описана в терминах атомных орбиталей, поскольку инвертируются состояния, которые принадлежат различным Ван дер Ваальсовским блокам данного соединения (рисунок 4.2.в), а именно  $[\text{Bi}_2]$  и  $[\text{BiTeI}]_2$ -фрагментам кристаллической структуры. Кроме этого, в инвертирование вовлечены не пара зон вблизи УФ, а две пары зон ближайших к данному уровню на шкале энергии.



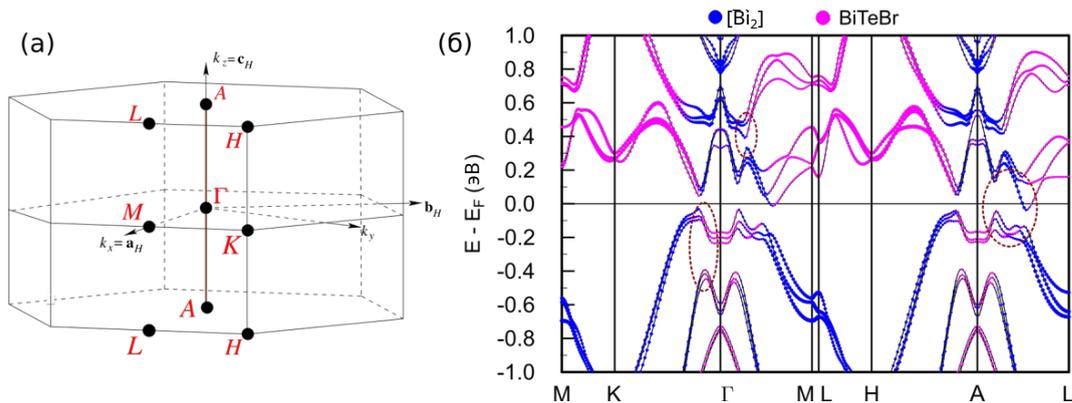
(а,б) Объемная электронная структура  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , рассчитанная (а) без учета СОВ и (б) с его учетом. Вклад атомов в отображаемые состояния отражен радиусом цветных кружков. (в) Тоже самое, что (а,б), но для области ЗБ вблизи точки Z. Розовый и синий цвет отражает вклад  $[\text{Bi-Te-I}]$  блоков и  $[\text{Bi}_2]$  блоков в спектр, соответственно. (г,д) Схематичное отображение инверсии состояний краев запрещенной щели в случае (г) известных ТИ (д)  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . Зоны с различным вкладом представлены синими и розовыми кривыми. Овалы отражают области инвертирования в электронной структуре

Рисунок 4.2 – Объемная электронная структура  $\text{Bi}_2\text{TeI}$

Соответствующая схема инвертирования, которая отличает данное соединение от ранее рассмотренных, приведена на рисунке 4.2.д. Следствием усложненной инверсии зон является формирование более обширной области ЗБ, в которой данная инверсия имеет место, т.е. за пределами окрестности

TRIM-точки  $Z$  (отмечена как область I на рисунке 4.2.д). Второе следствие — формирование дополнительных локальных запрещенных щелей, в которых также наблюдается инвертирование зон (отмечены как области II и III). На основании данных особенностей можно ожидать формирование поверхностного топологического состояния в несимметричных точках ЗБ.

Электронная структура объема родственного  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$ , представленная на рисунке 4.3 с учетом спин-орбитального взаимодействия, является в целом очень схожей с таковой для рассмотренного выше  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . Важным качественным отличием является наличие в рассматриваемом соединении полуметаллического характера спектра вследствие меньшей разницы в энергиях зон между электронной и дырочной частями спектра. Вследствие данной особенности происходит формирование электронных карманов вдоль  $\Gamma$ -M и A-L направлений трехмерной ЗБ, которые проецируются на  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направление двумерной ЗБ.



(а) Зона Бриллюэна объемного  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$ . (б) Электронная структура объемного  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  с учетом спин-орбитального взаимодействия. Радиус синих (фиолетовых) кружков соответствует величине вклада  $[\text{Bi}_2]$  ( $[\text{BiTeBr}]_2$ ) фрагментов кристаллической структуры. Овалами обозначены области спектра, в которых наблюдается ивертирование состояний

Рисунок 4.3 – Зона Бриллюэна и объемная электронная структура  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$

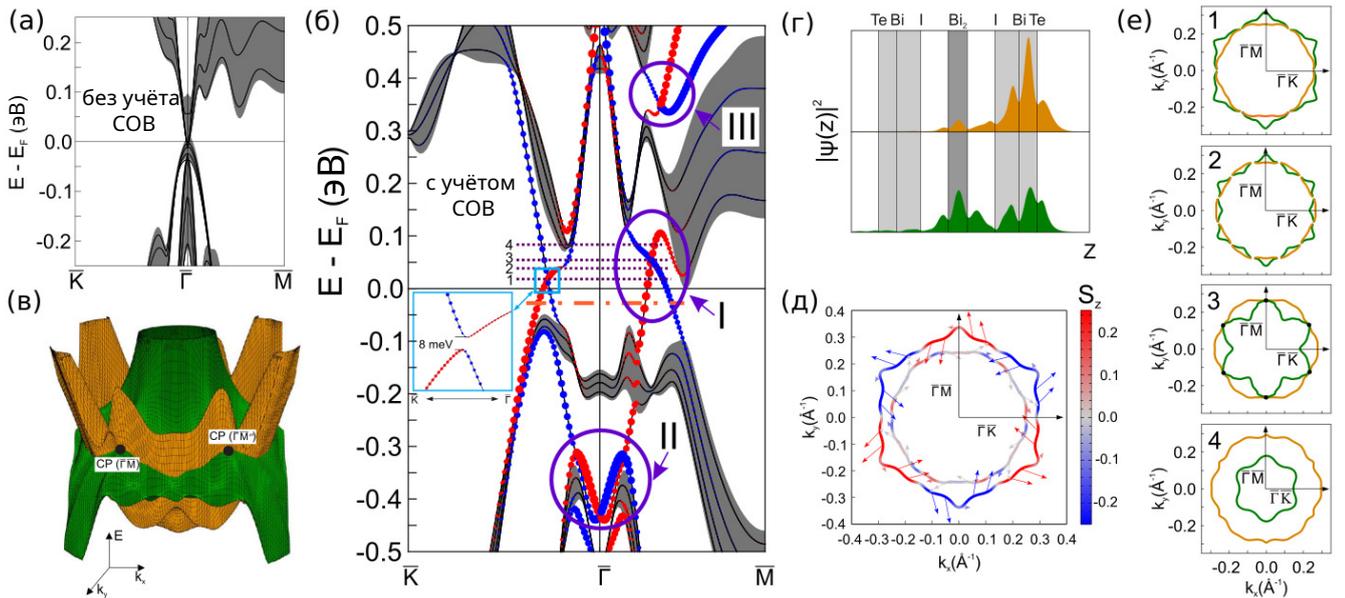
Как и для случая  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , в  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  наблюдается усложненное инвертирование состояний краев запрещенной щели, затрагивающее две пары зон вблизи УФ: одна пары расположена в занятой области спектра, а другая — в незанятой. Также инверсия зон формируется вкладом от отдельных блоков, разделенных промежутком Ван дер Ваальса, т.е. трехслойников  $[\text{BiTeBr}]_2$  и бислоев висмута  $[\text{Bi}]_2$ . Вклад трехслойных блоков сформирован в основном  $p_z$ -орбиталями в то время как в случае бислойных блоков доминируют

$p_{xy}$ -орбитали. Как и для случая  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , в электронной структуре данного соединения усложненное инвертирование приводит к формированию ряда гибридных запрещенных щелей в отдаленных от TRIM-точек областях ЗБ (отмечены овалами на рисунке 4.3.б).

Описанные особенности инвертирования зон в объеме являются свидетельством нетривиальной топологии  $\text{Bi}_2\text{TeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}$ ), что находит отражение в их поверхностной электронной структуре. Исследование наиболее предпочтительного Te-окончания поверхности соединения  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  было выполнено в рамках метода повторяющихся тонких пленок, где толщина исследуемой пленки составляла 32 атомных слоя, которые сформированы четырьмя  $[\text{Te-Bi-I}] \cdot [\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$  фрагментами.

На рисунке 4.4.а представлена поверхностная электронная структура данного соединения в случае Te-окончания поверхности без учета СОВ. Как видно из рисунка, характер представленного спектра является полуметаллическим, в котором валентная зона и зона проводимости соприкасаются в центре двумерной ЗБ. Данный результат находится в полном соответствии с обсуждаемыми ранее результатами исследования соответствующего объемного спектра. Также примечательно отсутствие каких-либо тривиальных поверхностных состояний в данном случае, что находится в согласии с тем, что Te-окончание является наиболее инертной для данного соединения.

Электронный спектр с учетом СОВ (рисунок 4.4.б) значительно отличается от такового без учета данного взаимодействия и характеризуется наличием ряда спин-поляризованных топологических поверхностных состояний (ТПС), пересекающих глобальную запрещенную щель вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  и  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направлений (вдоль последнего направления на рисунке выделено как I). Дополнительно также индуцируются расщепленные по спину ТПС в локальных запрещенных щелях (отмечены как II и III на рисунке).



(а,б) Электронная структура Те-окончания (001) поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_1$  (черные линии) и проекция объемных состояний на двумерную ЗБ (серые области) (а) без учета СОВ и с его учетом. Радиус кружков отражает величину  $S_x$  и  $S_y$  компонент спина (синий и красные цвета отражают положительное и отрицательное значение проекции спина  $\vec{S}$  на декартовы оси, соответственно). Фиолетовые овалы отражают бесщелевые поверхностные состояния в (I) глобальной запрещенной щели и (II, III) локальных запрещенных щелях валентной и проводящей областях спектра. Вставка отображает малое расщепление поверхностного состояния вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ -направления двумерной ЗБ. (в) Трехмерное отображение топологического состояния в глобальной запрещенной щели. (г) Пространственное распределение,  $|\Psi(z)|^2$ , зарядовой плотности, проинтегрированная на плоскости (x,y), для двух ветвей топологического поверхностного состояния. Желтым и зеленым цветами отмечены распределения плотностей для состояний с соответствующим цветом панели (в). (д) Разрешенные по спину изоэнергетические контуры, соответствующие центру глобальной запрещенной щели (оранжевая штрих-пунктирная линия на панели (б)). (е) Изоэнергетические контуры, соответствующие уровням энергий, отмеченным на панели (б) штриховыми линиями

Рисунок 4.4 – Электронная структура Те-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_1$

Рассмотрим более детально ТПС в глобальной запрещенной щели. Оно является бесщелевым и обладает точкой вырождения зон, лежащей в области ЗБ, определяемой как  $\sim 0.3 \bar{\Gamma}-\bar{M}$ . По оси энергии данная точка находится вблизи зоны проводимости. Похожее состояние вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  направления ЗБ

обладает небольшой щелью величиной 8 мэВ (вставка на рисунке 4.4.б). Вследствие применения метода повторяющихся тонких пленок существует слабое взаимодействие пары рассматриваемых ТПС вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления, где каждой копии в паре соответствует одно из двух окончаний пленки. Это приводит к образованию для данного ТПС искусственной гибридной запрещенной щели в  $\sim 2$  мэВ. Удвоение толщины пленки в расчетах уменьшает величину данной щели примерно в два раза. При этом величина щели ТПС вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  направления не меняется. Также идентичные крайне малые расщепления были найдены вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}'$  и  $\bar{\Gamma}-\bar{M}''$  направлений двумерной ЗБ, что является следствием отклонения от тригональной структуры.

Отсюда можно заключить, что вклад в спектр явлений, связанных с моноклинным искажением кристаллической структуры, меньше такового, возникаемого вследствие использования метода повторяющихся тонких пленок. Отсюда можно заключить, что защита симметриями точки вырождения ТПС устойчива к изложенным выше искажениям кристаллической структуры данного соединения.

Рассмотрение дисперсии исследуемого ТПС по всей двумерной ЗБ выявило, что ветви данного состояния с противоположным спином формируют пару непрерывных прилегающих контуров с различной пространственной локализацией вокруг центра ЗБ (рисунок 4.4.в). Одна из поверхностей (желтый цвет) локализована в трехслойных  $[\text{BiTeI}]_2$  слоях кристалла в то время как другая поверхность (зеленый цвет) — как в трехслойных, так и в бислойных блоках кристалла (рисунок 4.4.г). Данные поверхности ТПС разделены крайне малой запрещенной щелью, которая ранее наблюдалась в спектре вдоль симметричных направлений и обладает конечной величиной в любой точке ЗБ кроме лежащих на плоскостях отражения ( $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления). Это свидетельствует о топологической защите за счет наличия зеркальной симметрии для точек вырождения данного ТПС [217]. Таким образом, ТПС являются безщелевыми только вдоль направлений, лежащих вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направлений двумерной ЗБ (вырождения отмечено черными точками на рисунке 4.4.в).

Двумерная поверхность Ферми (ПФ) исследуемого соединения образована двумя замкнутыми контурами (рисунок 4.4.д) при различных значениях химического потенциала в области глобальной запрещенной

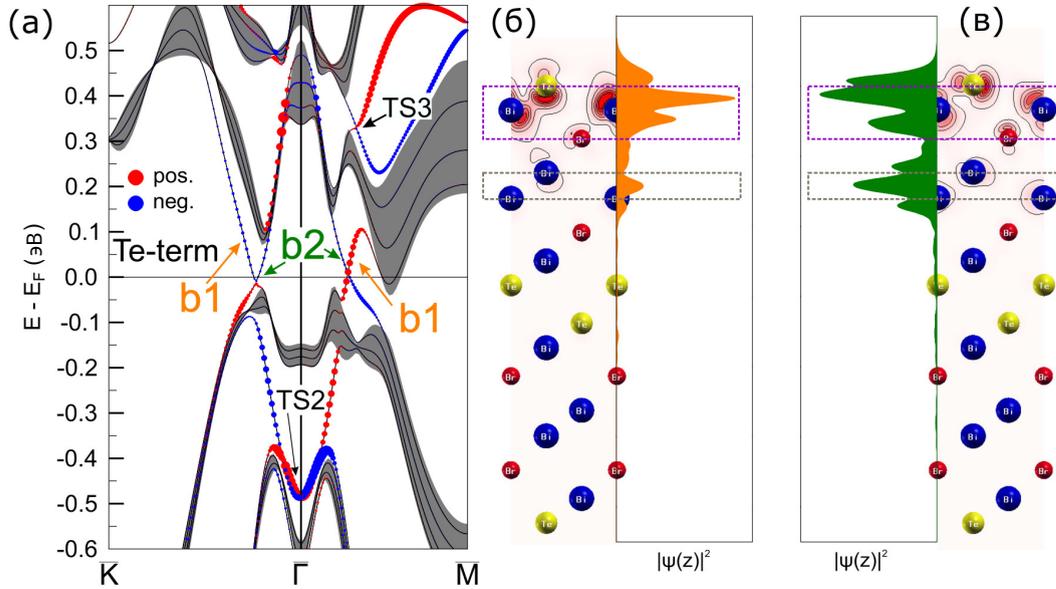
щели. Тогда как внутренний контур обладает формой близкой к идеальной окружности, внешний претерпевает значительное гексагональное искажение. Что касается спиновой текстуры исследуемых состояний, то для внутреннего контура она характеризуется направлением закрутки спина по часовой стрелке и пренебрежимым вкладом компоненты вне плоскости, а для внешнего — направлением закрутки против часовой стрелки и более сложной конфигурацией.

Эволюция ПФ в зависимости от смещения химического потенциала представлена на рисунке 4.4.е. На уровне Ферми ( $E = 0$ ), что соответствует небольшой запрещенной щели вдоль  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  направлений (срез 1 на рисунках 4.4.б,е), два контура формируют шесть пакетов. При больших энергиях (срез 2 на рисунках 4.4.б,е) данная запрещенная щель смещается от симметричных направлений, что приводит к модификации ПФ таким образом, что формируются уже девять пакетов данной пары контуров. При этом каждый пакет центрирован в точках, лежащих вдоль симметричных направлений. На энергии  $E = E_{\text{CP}}$  (срез 3 на рисунках 4.4.б,е) ПФ снова сформирована двумя различными контурами таким образом, что они соприкасаются в точках вырождения, лежащими вдоль  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направлений. Наконец, последующее смещение химического потенциала (срез 4 на рисунках 4.4.б,е) ведет к формированию пары несвязанных контуров.

Электронная структура Те-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  представлена на рисунке 4.5.а и качественно не отличается от таковой, ранее рассмотренной для соединения  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . Из рисунка видно, что в глобальной запрещенной щели индуцируется ТПС, которое является бесщелевым вдоль  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направления ЗБ и образует щель величиной 7 мэВ вдоль  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  направления. В отличие от  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , в случае соединения  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  тригональная симметрия кристалла гарантирует эквивалентность электронной структуры вдоль всех  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направлений ЗБ, и, соответственно, бесщелевой характер ТПС.

Две ветви ТПС (отмечены как b1 и b2 на рисунке 4.5.а) также имеют различную пространственную локализацию. Внешняя ветвь локализована в области внешнего [Te-Bi-Br] блока и в основном сформирована  $p_z$  орбиталями ближайшего к вакууму атома Те, а также  $p$  орбиталями висмута верхнего трехслойного блока (рисунок 4.5.б). При этом орбитали наиболее удаленного атома Br трехслойника и ближайшего к вакууму  $[\text{Bi}_2]$  фрагмента дают

незначительный вклад в состояния, отмеченные как b1 на рисунке. При этом состояния, соответствующие внутренней ветви ТПС (b2), локализованы как [Te-Bi-Br], так и [Bi<sub>2</sub>] фрагментах (рисунок 4.5.в) и сформированы  $T_{xy}$ ,  $V_{r-p_z}$  и [Bi<sub>2</sub>]- $p_{xy}$ . Сложное инвертирование состояний, затрагивающая две пары зон ближайших к уровню Ферми, приводит к возникновению двух дополнительных ТПС в локальных запрещенных щелях (отмечены как TS2 и TS3 на рисунке 4.5.a).

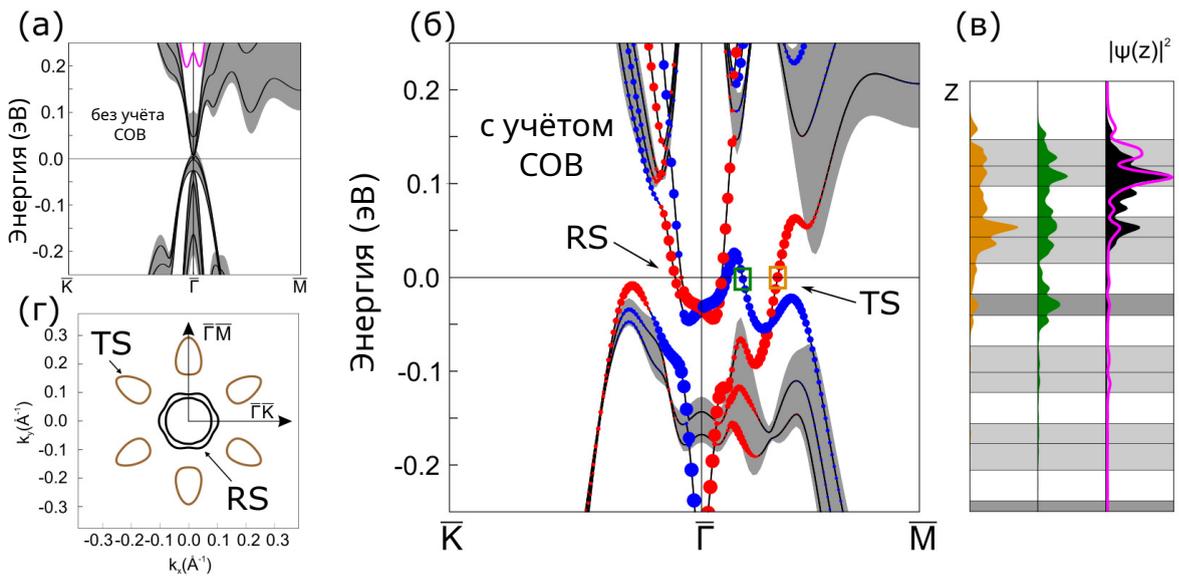


(а) Электронная структура в случае Те-окончания (Te-term) поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$ . Проекция объемных состояний представлена серым цветом. Радиус кружков отражает величину  $S_x$  и  $S_y$  компонент спина (синий и красные цвета отражают положительное и отрицательное значение проекции спина  $\vec{S}$  на декартовы оси, соответственно). (б) Пространственное распределение зарядовой плотности для внешней ветви ТПС, отмеченной как b1 на панели (а). Значение величины плотности ( $|\Psi(x, y)|^2$ ) отображено интенсивностью красного цвета на контурной карте (для каждой точки карты значение плотности проинтегрировано по оси  $y$ ). Также представлено величина  $|\Psi(z)|^2$ , где для каждого значения вдоль  $z$  было произведено интегрирование вдоль плоскости  $xy$ . Прямоугольниками выделены области верхнего трехслойного [Bi-Te-I] и бислойного [Bi<sub>2</sub>] блоков. (в) Тоже самое, что (б), но для внутренней ветви ТПС, отмеченной как b2 на панели (а)

Рисунок 4.5 – Электронная структура Те-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$

Менее встречаемое в эксперименте I-окончание поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  может рассматриваться как гетероструктура, образованная [I-Bi-Te] трехслойником в

контакте с Те-окончанием. Соответствующий электронный спектр без учета СОВ приведен на рисунке 4.6.а. и в целом схож с таковым для Те-окончания (рисунок 4.4.а) за исключением образования дополнительного поверхностного состояния вблизи  $\bar{\Gamma}$ -точки двумерной ЗБ в области локальной запрещенной щели ( $\approx 0.2$  эВ) [отмечено розовым цветом на рисунке]. Оно наследуется из объемного состояния края зоны проводимости вследствие индуцирования небольшого положительного эффекта изгиба зон полярного трехслойника [I-Vi-Te]. Подобный эффект был предложен ранее для I-окончания поверхности соединения BiTeI [29].



(а,б) Электронная структура I-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  (а) без учета и (б) с учетом СОВ. (в) Пространственное распределение зарядовой плотности  $|\Psi(z)|^2$  ТПС (TS) в точках, отмеченных оранжевыми и зелеными прямоугольниками на панели (б), черной заливкой (розовой кривой) — локализация состояний Рашбы (RS) в  $\bar{\Gamma}$ -точке двумерной ЗБ с учетом (без учета) СОВ. (г) Изоэнергетический контур, соответствующий центру глобальной запрещенной щели

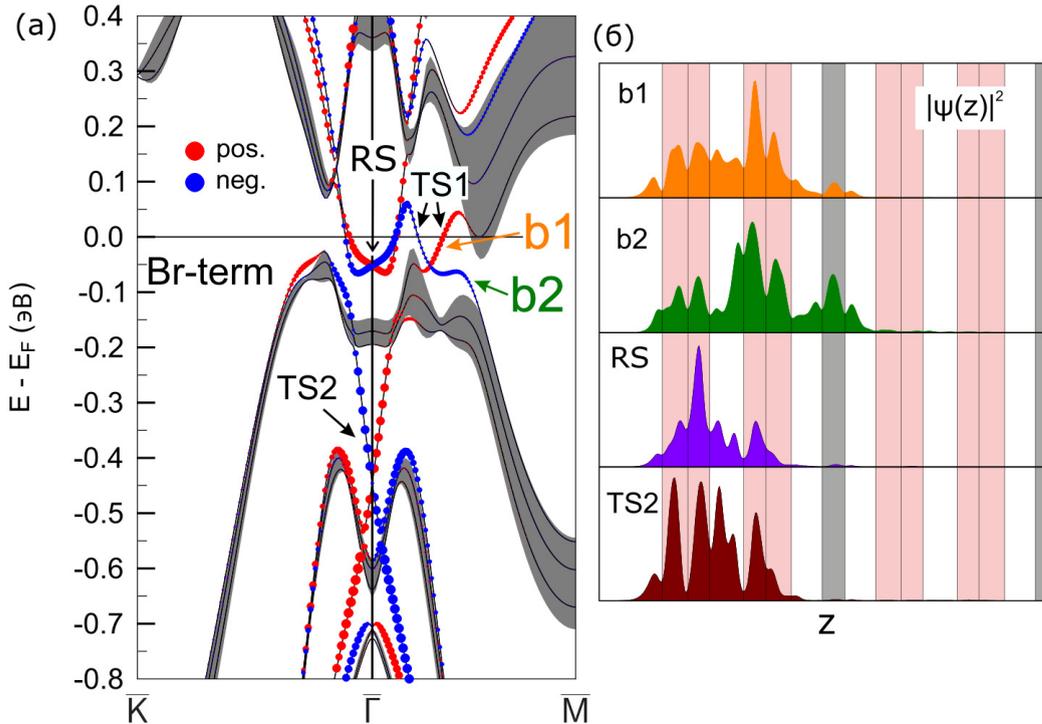
Рисунок 4.6 – Электронная структура I-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeI}$

Учет СОВ приводит к значительной модификации электронной структуры поверхности, и результирующий спектр значительно отличается от такового для Те-окончания (рисунки 4.6.б и 4.4.б). Прежде всего учет СОВ индуцирует инверсию краев запрещенной щели. Это, в свою очередь, приводит к смещению рассмотренного тривиального состояния в глобальную запрещенную щель и возникновению его спин-орбитального расщепления Рашбы (отмечено как RS на рисунке). Несмотря на данную

значительную модификацию, вызванную СОВ, локализация данного состояния не изменяется — оно остается расположенной в верхнем трехслойном блоке [I-Bi-Te] (правая панель рисунка 4.6.в). Другим следствием учета СОВ является гибридизация данного состояния Рашбы с топологическим состоянием при некотором конечном  $k_{\parallel}$  (отмечено как TS на рисунке). Данная гибридизация значительно модифицирует бесщелевое ТПС, которое защищено зеркальной симметрией кристалла и располагается в области  $k_{\parallel} \sim 0.3 \bar{\Gamma}-\bar{M}$  двумерной ЗБ. Точка вырождения зон ТПС при этом смещена вниз по сравнению со случаем Те-окончания поверхности и находится на уровне вершины валентной зоны вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления. Локализация двух ветвей ТПС (желтая и оранжевая кривые на рисунке 4.6.в) соответствует таковой для случая Те-окончания за исключением дополнительного вклада ближайшего к вакууму [I-Bi-Te] фрагмента структуры. Также в случае рассматриваемого I-окончания поверхности изоэнергетическая поверхность, соответствующая центру глобальной запрещенной щели (рисунок 4.6.г), образована двумя концентрическими контурами состояний Рашбы с центром в  $\bar{\Gamma}$ -точке двумерной ЗБ, а также шестью изолированными контурами, имеющими форму овала, вдоль каждого  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления ЗБ.

Электронная структура Br-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  представлена на рисунке 4.7.а. В данном случае также как и для Те-окончания поверхности прослеживается качественное сходство в электронных свойствах  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$ . Аналогично случаю  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  в глобальной запрещенной щели располагаются два типа поверхностных состояний, которые гибридизируются при конечном  $k_{\parallel}$ : расщепленное по спину тривиальное состояние Рашбы (RS) в центре двумерной ЗБ и ТПС (TS1) вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления. Также RS состояние локализовано в ближайшем к вакууму трехслойном блоке [Br-Bi-Te] (рисунок 4.7.б). Пространственное распределение двух ветвей состояния TS1 (отмечены как b1 и b2 на рисунке) имеет сходство с таковым для Те-окончания поверхности, за исключением особенности, связанной с проникновением локализации дальше под поверхность пленки, затрагивая области как двух верхних трехслойников [Br-Bi-Te]·[Te-Bi-Br], так и последующего бислоя [Bi<sub>2</sub>] (рисунок 4.7.б). Данная особенность локализации связана с тем, что ТПС образованы вследствие описанного комплексной инверсии состояний краев щели, которые принадлежат разным типам блоков (как трехслойным, так

и двуслойным), поэтому пространственное распределение ТПС в области глобальной запрещенной щели как правило затрагивает оба типа блока, даже в том случае, когда один из них (в данном случае бислой  $[\text{Bi}_2]$ ) располагается достаточно глубоко в подповерхностной области.



(а) Электронная структура Br-окончания (Br-term) поверхности соединения  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$ . Проекция объемных состояний отображена серым цветом. Радиус кружков отражает величину  $S_x$  и  $S_y$  компонент спина (синий и красные цвета отражают положительное и отрицательное значение проекции спина  $\vec{S}$  на декартовы оси, соответственно). (б) Пространственное распределение зарядовой плотности (интеграл вдоль плоскости  $xy$  для каждого  $z$ ) для состояний, указанных стрелками на панели (а)

Рисунок 4.7 – Электронная структура Br-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$

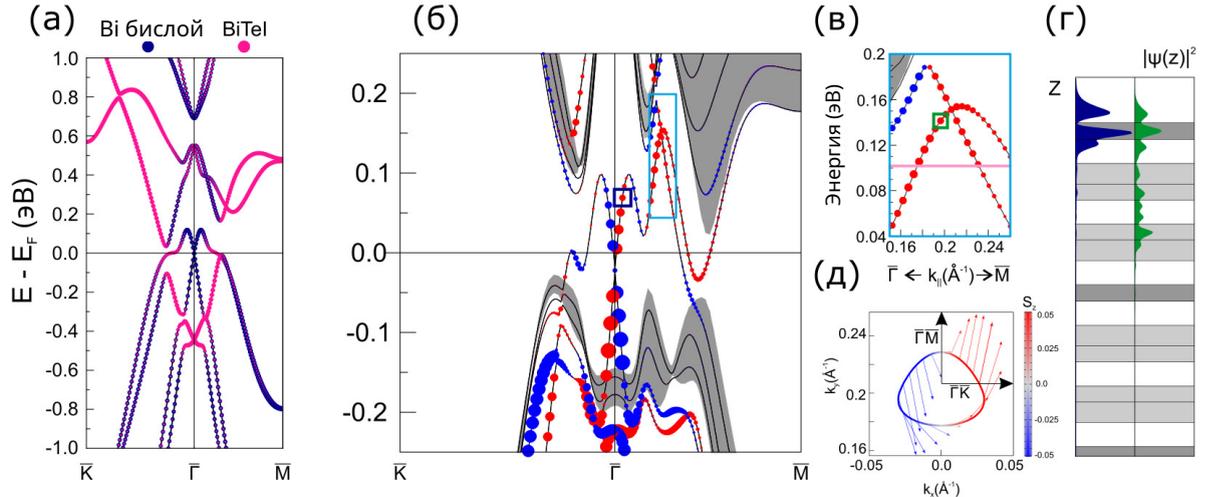
В области локальных запрещенных щелей также наблюдаются несколько ТПС. Наиболее заметное из них находится на  $\sim 0.2\text{--}0.4$  эВ ниже уровня Ферми (отмечено как TS2 на рисунке 4.7.а). Данное состояние имеет точку вырождения в центре ЗБ, формируя дисперсию конуса Дирака. Его пространственная локализация (нижняя панель рисунка 4.7.б) затрагивает два верхних трехслойных блока  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  с небольшим вкладом последующего бислоя  $[\text{Bi}_2]$ , что соответствует доминирующей локализации объемных состояний в занятой области спектра вблизи уровня Ферми.

Существует также гипотетическая возможность получения Vi-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , которая, однако, не была экспериментально зафиксирована. Отметим, что вследствие этого, а также схожести электронных свойств  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_2\text{TeVr}$  электронная структура в случае данного окончания была проанализирована только для соединения  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . На рисунке 4.8.а представлен спектр изолированной тонкой пленки  $[\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$ , которая может рассматриваться как фрагмент поверхности, примыкающий к Te-окончанию  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , что и формирует исследуемое Vi-окончание. Как видно из рисунка, характер представленного спектра является полуметаллическим вследствие формирования электронных карманов в области центра ЗБ, которые образованы вершиной расщепленных по Рашбе состояний. Данные состояния локализованы либо в области  $[\text{Bi}_2]$ -фрагментов (ближе к центру ЗБ), либо в трехслойных блоках  $[\text{I-Bi-Te}]$  вследствие слабой гибридизации. Также область центра ЗБ характеризуется локальной запрещенной щелью в области энергии  $\sim 0.15\text{--}0.4$  эВ. Отметим, что в районе уровня Ферми не формируется пересечения зон, т.е. для каждого значения квазиимпульса образуется локальная запрещенная щель.

Особенности спектра Vi-окончания  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  (рисунок 4.8.б) наследуются от таковых для выше рассмотренного спектра изолированной пленки  $[\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$ . Так, данное окончание характеризуется наличием ярко выраженных состояний Рашбы в области центра ЗБ, которые локализованы в  $[\text{Bi}_2]$  данном поверхностном фрагменте структуры (рисунок 4.8.в и левую панель рисунка 4.8.г). Также как для случая рассмотренных выше случаев окончаний, характер спектра рассматриваемой поверхности также является бесщелевым (светло-синий прямоугольник на рисунке 4.8.б) с точкой пересечения поверхностных состояний при  $\sim 0.25 \bar{\Gamma}\text{--}\bar{M}$  (также рисунок 4.8.в) и по шкале энергии чуть ниже дна зоны проводимости.

Таким образом, в данном случае наблюдается ТПС, которое локализовано более глубоко в подповерхностную область ниже второго трехслойника (правая панель рисунка 4.8.г). Спиновая текстура данного поверхностного состояния необычна вследствие значительной гибридизации ТПС и рашбовских состояний (рисунок 4.8.д). Она характеризуется значительной одноосной анизотропией вдоль оси  $y$  с небольшим положительным вкладом  $S_x$  компоненты спина. Отметим, что пары состояний с противоположным по знаку квазиимпульсом

также обладают противоположными направлениями спина, что, в конечном счете, приводит к нулевому результирующему значению данной величины при интегрировании по всей ЗБ, что обусловлено наличием симметрии по обращению времени в данном соединении.



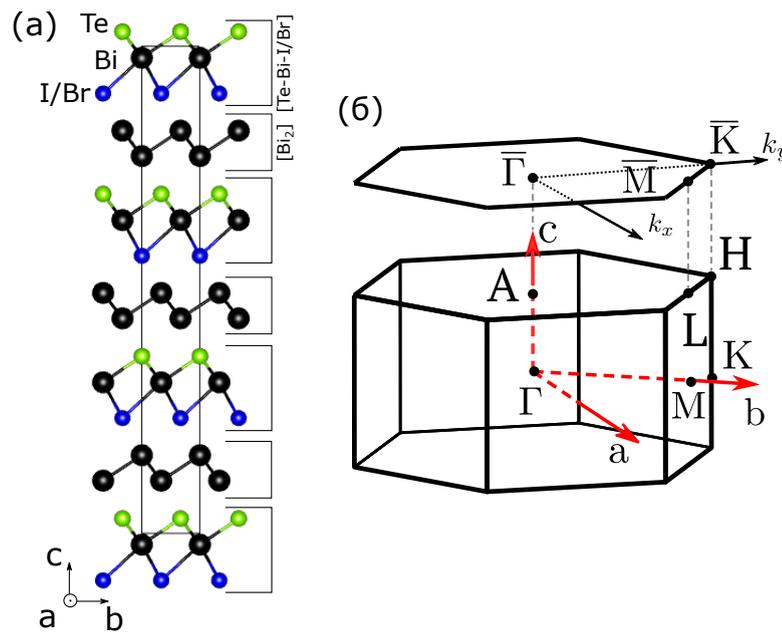
Электронная структура (а) тонкой пленки  $[\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$  и (б)  $\text{Bi}$ -окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . (в) Дисперсия ПТС вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ -направления двумерной ЗБ в области спектра, отмеченной светло-синим прямоугольником на панели (б). Радиус кружков отражает величину  $S_x$  и  $S_y$  компонент спина (синий и красные цвета отражают положительное и отрицательное значение проекции спина  $\vec{S}$  на декартовы оси, соответственно). (г) Пространственное распределение состояния Рашбы и ТПС. Цвет кривых соответствует цветам прямоугольников, выделяющих области спектра на панелях (б) и (в). (д) Разрешенные по спину изоэнергетические контуры, соответствующие области вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления на уровне энергии чуть ниже точки вырождения ТПС (уровень отмечен розовым цветом на панели (в))

Рисунок 4.8 – Электронная структура тонкой пленки  $[\text{Bi}_2] \cdot [\text{I-Bi-Te}]$  и  $\text{Bi}$ -окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{TeI}$

## 4.2 Электронная структура соединений $\text{Bi}_3\text{TeX}$ ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}$ )

Соединение  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  кристаллизуется в полярной (не центросимметричной) пространственной группе  $R3m$  с параметрами структуры  $a = 4.40 \text{ \AA}$ ,  $c = 32.23 \text{ \AA}$ . вдоль оси  $z$  соединение образуется чередованием последовательности бислоя висмута ( $[\text{Bi}_2]$ ) и единичного трехслойного блока  $[\text{Te-Bi-I}]$ , т.е. повторением последовательности  $[\text{Bi}_2] \cdot [\text{Te-Bi-I}]$  фрагментов

(рисунок 4.9.а). Общая полярность данной структуры обусловлена тем, что элементарная ячейка содержит единичный трехслойный блок  $[\text{BiTeI}]$ , являющийся элементарным структурным блоком полярного полупроводника  $\text{BiTeI}$  и зажатый между двумя слоями  $[\text{Bi}_2]$  в  $\text{Bi}_3\text{TeI}$ . При этом трехслойные блоки не инвертированы по отношению друг-к-другу. Родственное соединение  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$  кристаллизуется в той же структуре, что и  $\text{Bi}_3\text{TeI}$ . Таким образом, они являются изоструктурными аналогами. Параметры элементарной ячейки  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$  составляют  $a = 4.37 \text{ \AA}$ ,  $c = 31.22 \text{ \AA}$ . Зона Бриллюэна исследуемых соединений является стандартной для гексагональных структур (рисунок 4.9.б).

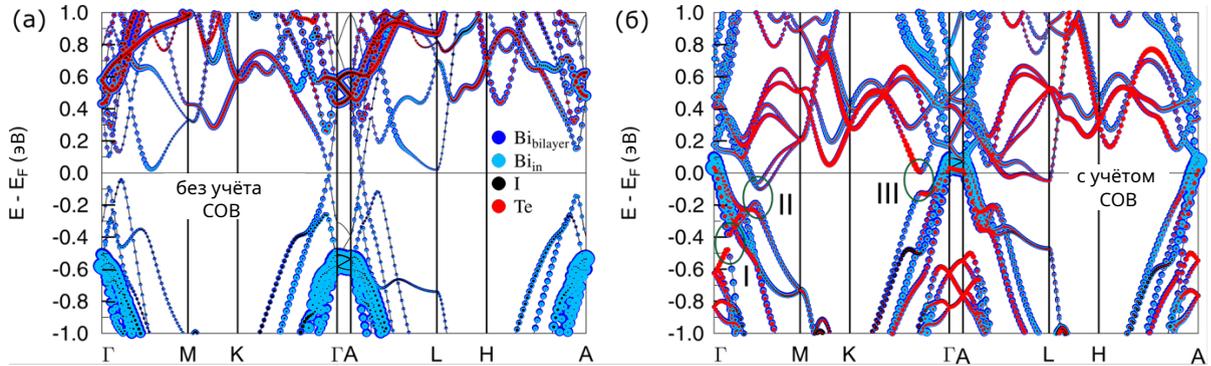


(а) Дополнительно отмечены трехслойные блоки  $[\text{Te-Bi-I/Br}]$  и  $[\text{Bi}_2]$ , последовательность которых образует данные соединения. Также черными линиями отражена элементарная ячейка данных соединений. (б) Соответствующая данным соединениям объемная ЗБ и ее проекция на двумерную ЗБ поверхности  $(001)$

Рисунок 4.9 – Кристаллическая структура  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$

Без учета СОВ соединение  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  является полуметаллом Вейля (рисунок 4.10.а). При этом точки Вейля формируются вдоль  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  и  $A$ - $L$  направлений, которые, соответственно, проецируются на  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{K}$  и  $\bar{\Gamma}$ - $\bar{M}$  направления двумерной ЗБ. Данные точки в основном сформированы  $p_z$ -орбиталями висмута  $[\text{Te-Bi-I}]$  и  $[\text{Bi}_2]$  фрагментов кристаллической структуры. Отметим, что вблизи области уровня Ферми зоны, имеющие форму конусов

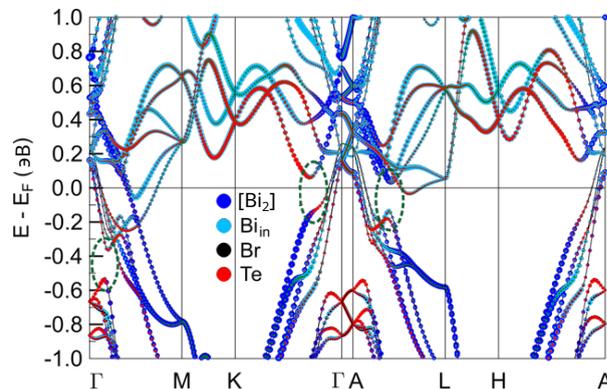
Дирака, сформированы  $p_z$ -орбиталями висмута, что также наблюдалось в соединении  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$  [128, 129].



Представлены данные (а) без учета и (б) с учетом СОВ. Зеленые овалы (I, II, III) на панели (б) обозначают локальные гибридационные щели в электронном спектре. Величина атомных вкладов отображается значением радиуса кружков. Соответствие типа атома с цветом круга является одинаковым для двух представленных панелей

Рисунок 4.10 – Электронная структура объемного  $\text{Bi}_3\text{TeI}$

При учете СОВ электронная структура приобретает металлический характер (рисунок 4.10.б). При этом между вкладами  $p_{x,y}$  и  $p_z$  орбиталей теллура возникает инвертирование зон в областях локальных запрещенных щелей (отмечены на рисунке как I, II и III), что отличает данное соединение от родственного  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , в котором инвертирование зон возникает между состояниями блоков. Электронная структура  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$  слабо отличается от таковой для  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  и приведена на рисунке 4.11 с учетом СОВ.



Тоже самое, что рисунок 4.10.б, но для  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$

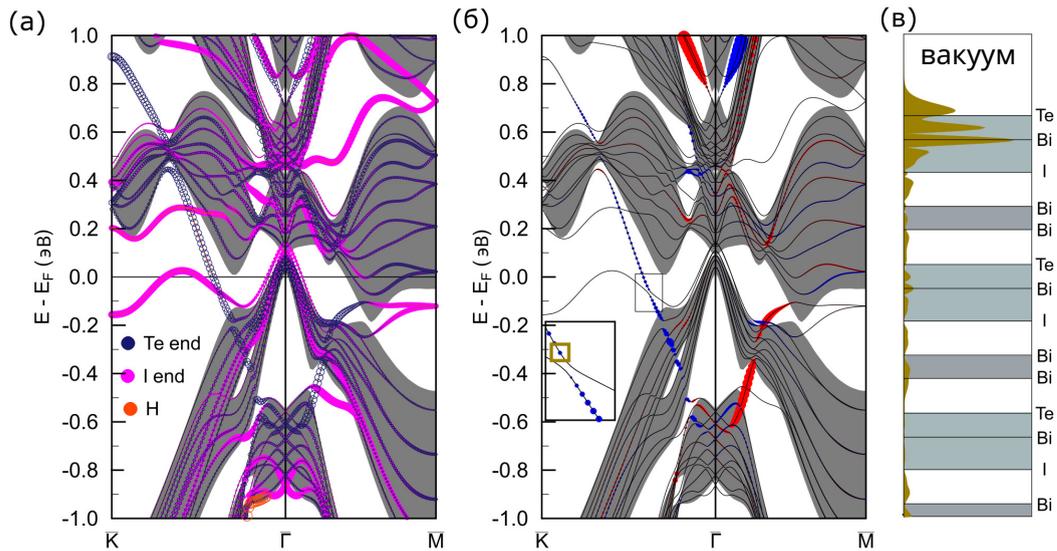
Рисунок 4.11 – Электронная структура объемного  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$

Возникновение гибридационных локальных запрещенных щелей в соединениях  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$  свидетельствует о возможности появления

поверхностных состояний, имеющих топологическую природу. Как было найдено в рамках исследований работы [66], в соединении  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  не наблюдается ярко выраженного типа окончания поверхности, т.е. Te- и I- окончания одинаково вероятны. При исследовании наиболее репрезентативного Te-окончания поверхности (001) рамках DFT на основе объемной кристаллической структуры была построена 28-слойная тонкая пленка, состоящая из шести фрагментов [Te-Bi-I] и пяти [Bi<sub>2</sub>]. Вследствие инверсионной асимметрии данной пленки I-окончание было дополнительно пассивировано монослоем водорода.

Как видно из рисунка 4.12.а,б, соответствующий Te-окончанию поверхностный спектр с учетом СОВ содержит спин-поляризованное поверхностное состояние в локальной запрещенной щели. Одна ветвь данного состояния, лежащая вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  направления двумерной ЗБ, образована на основе объемных состояний верхнего края локальной запрещенной щели и вблизи центра ЗБ проникает в область объемных состояний в качестве поверхностного резонанса. Другая ветвь, расположенная вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления обладает схожими свойствами. Данное состояние может рассматриваться как верхняя часть конуса Дирака, где точка Дирака погружена в область занятой части электронного спектра. Распределение зарядовой плотности данного состояния (рисунок 4.12.в) затрагивает ближайшую к вакууму область слоя Te и более глубокую область висмута. Таким образом, данное состояние локализовано достаточно близко к границе с вакуумом.

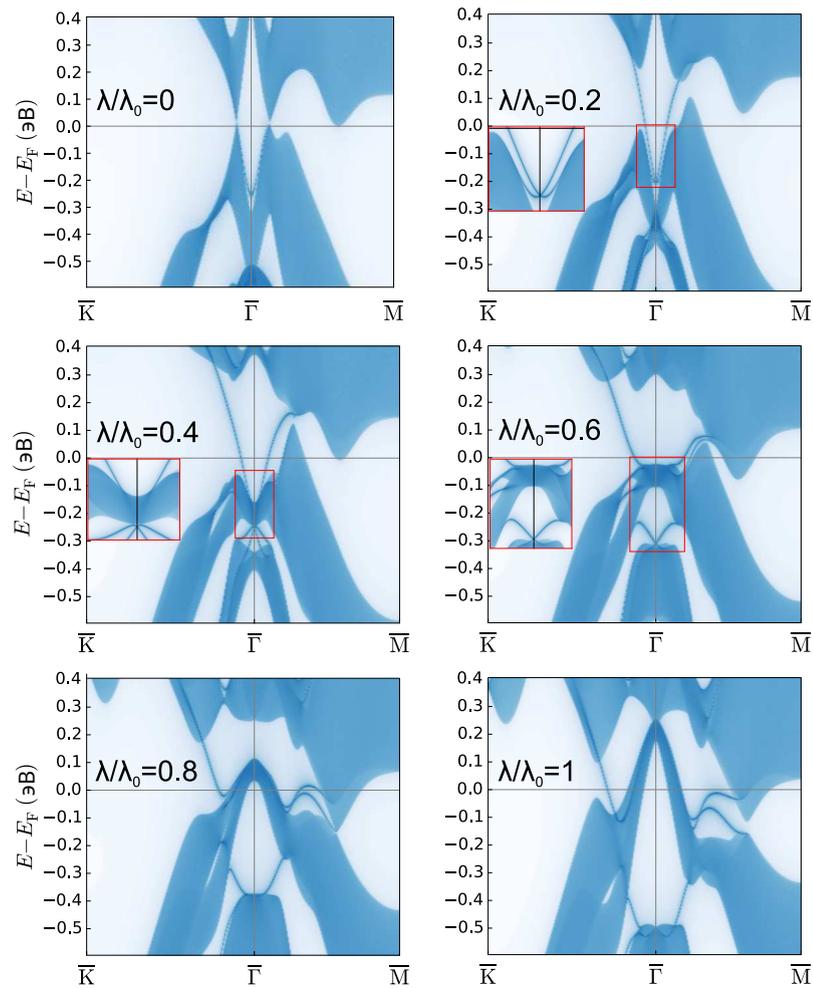
Для того чтобы проследить формирование конуса Дирака для случая Te-окончания  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  была рассмотрена соответствующая электронная структура при различном значении вклада СОВ с использованием ТВА (рисунок 4.13). В рамках данного исследования пренебрегалось вкладом эффекта изгиба зон, который имеет место вблизи границы с вакуумом. Гамильтониан толстой пленки в рамках модели был сконструирован на основе параметров, полученных при вычислении объемной электронной структуры с использованием кода WANNIER90 [302]. В качестве базиса были выбраны следующий набор p-орбиталей для каждого атома:  $|p_x^\uparrow\rangle$ ,  $|p_y^\uparrow\rangle$ ,  $|p_z^\uparrow\rangle$ ,  $|p_x^\downarrow\rangle$ ,  $|p_y^\downarrow\rangle$ ,  $|p_z^\downarrow\rangle$ . Непосредственно электронная структура поверхности исследовалась на основе спектральной функции, полученной на основе рекурсивной функции Грина [324, 325].



Дополнительно отражены (а) локализация и (б) спиновое разрешение. Для панели (а) величина синих, лиловых и оранжевых кружков пропорциональна атомным вкладам Те-окончания, I-окончания тонкой пленки и атома водорода, соответственно. Дополнительная вставка на панели (б) отображает область в спектре, которая соответствует поверхностному состоянию. (в) Пространственное распределение состояния, отмеченное светло-коричневым квадратом на вставке панели (б). Для каждого значение  $z$  зарядовая плотность была проинтегрирована на плоскости  $ab$

Рисунок 4.12 – Электронная структура Те-окончания поверхности соединения  $\text{Bi}_3\text{TeI}$

Величина вклада СОВ описывается соотношением  $\lambda/\lambda_0$ , где  $\lambda$  — произвольный вклад СОВ, а  $\lambda_0$  — естественное значение вклада в рамках первопринципных расчетов. Таким образом, соотношение  $\lambda/\lambda_0 = 0$  соответствует скалярно-релятивистским расчетам, а  $\lambda/\lambda_0 = 1$  — стандартным расчетам с учетом СОВ. Из рисунка видно, что при  $\lambda/\lambda_0 = 0$  спектр характеризуется единичным поверхностным состоянием с параболической дисперсией в области  $\bar{\Gamma}$ -точки двумерной ЗБ. На спектре также заметно, что соединение находится в фазе вейлевского полуметалла вследствие касания зон в точках Вейля на уровне Ферми, что согласуется с проведенным ранее анализом объемной электронной структуры данного соединения. При наличии ненулевого вклада СОВ ( $\lambda/\lambda_0 = 0.2$ ) происходит ТФП в фазу ТИ, что соответствует как рассмотренному в разделе 3.3 главы 3 топологическому переходу вейлевский полуметалл–ТИ в соединения  $\text{BiTeI}$ , так и воздействие ненулевого вклада СОВ в рамках модели Кейна-Меле [25].



Параметр  $\lambda$  — значение вклада в диапазоне между 0 и естественным значением  $\lambda_0$ . Вставки представляют области спектра, выделенные красными прямоугольниками на основных рисунках

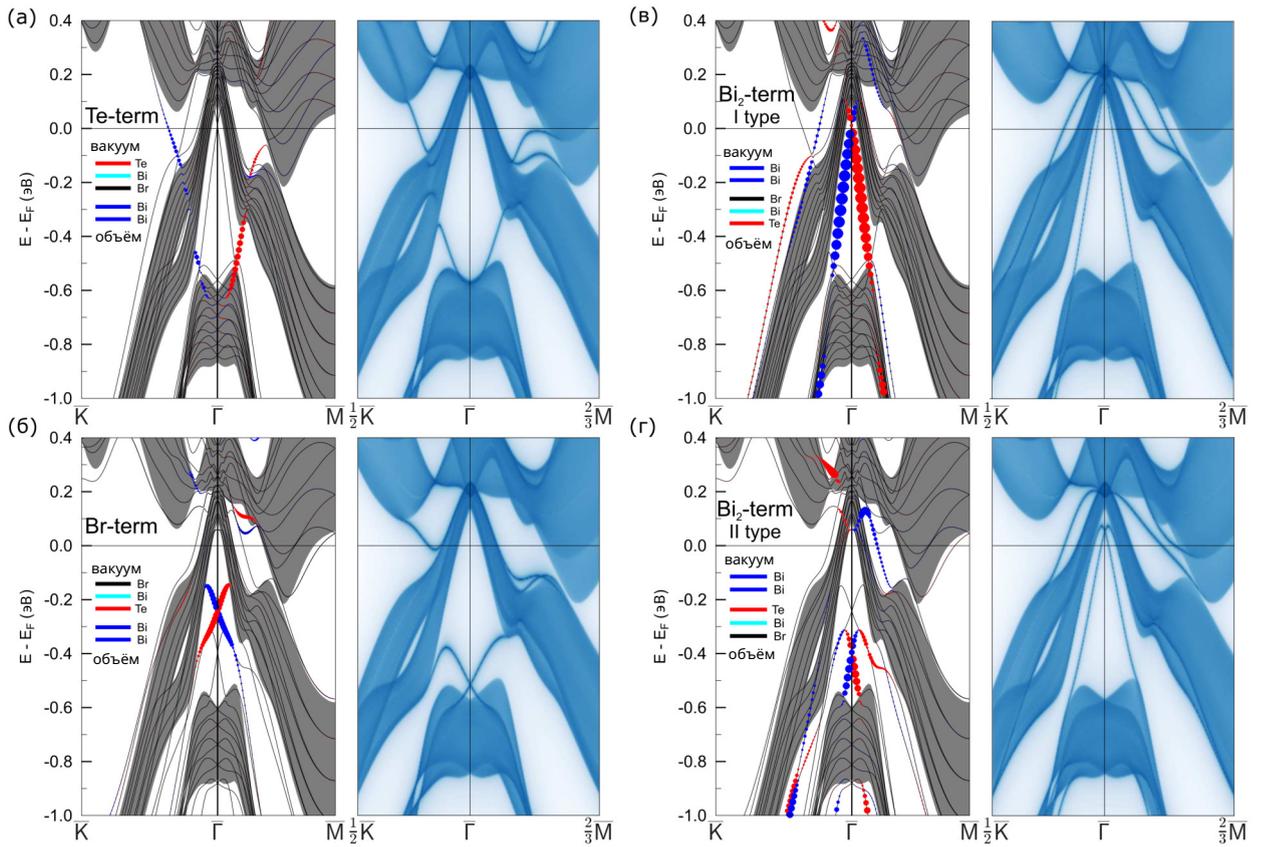
Рисунок 4.13 – Электронная структура Те-окончания поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при различных значениях вклада СОВ

В рамках данного ТФП возникает гибридационная запрещенная щель, являющаяся глобальной для данного вклада СОВ. Последующее увеличение СОВ ( $\lambda/\lambda_0 = 0.4$ ) приводит к смещению точки Дирака ТПС вниз по энергии в область объемного спектра. Также в занятой области спектра образуется дополнительная локальная запрещенная щель вблизи  $\bar{\Gamma}$ -точки в диапазоне энергий  $\sim -0.3$ – $-0.2$  эВ. При  $\lambda/\lambda_0 = 0.6$  происходит опускание точки Дирака, которая становится расположенной вблизи нижней границы данной локальной щели. Наконец, при дальнейшем увеличении СОВ вплоть до естественного значения ( $\lambda/\lambda_0 = 0.8$ – $1$ ) точка Дирака смещается в область объемного спектра при энергии  $\sim -0.5$  эВ. При этом как дисперсия ТПС, так и конфигурация объемного спектра претерпевают значительные изменения в дисперсии, что

сказывается на величине рассмотренной локальной запрещенной щели, которая начинает пересекать уровень Ферми, и групповой скорости носителей заряда, соответствующей ТПС. Отметим, что различия между спектром Те-окончания поверхности в рамках DFT (рисунок 4.12) и ТВА являются несущественными, что говорит о слабом влиянии эффекта изгиба зон для данного окончания.

На рисунке 4.14 представлены спектры поверхности  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$  для четырех возможных окончаний в рамках DFT и ТВА. Для всех рассмотренных типов поверхностей рассмотренное выше инвертирование зон объемного спектра приводит к возникновению поляризованных по спину ТПС. В случае Те-окончания (рисунок 4.14.а), спектр слабо отличается от такового для  $\text{Bi}_3\text{TeI}$ : наблюдается ТПС, представляющее собой верхнюю часть конуса Дирака с ветвями вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{K}$  и  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направлений ЗБ, а также с точкой Дирака, погруженной в спектр объемных состояний. Также дисперсия конуса Дирака в случае DFT искажена в области  $\sim -0.6$  эВ вследствие влияния эффекта изгиба зон.

В случае Вг-окончания, а также двух типов Vi-окончаний (рисунки 4.14.б–г) поверхностные состояния расположены в широком интервале энергий  $-0.6-0$  эВ в локальных запрещенных щелях занятой части спектра. В отличии от случая Те-окончания данные ТПС также имеют явно выраженную дисперсию конуса Дирака с точкой Дирака в центре ЗБ. Как видно при сравнении результатов DFT и ТВА, положение точки Дирака определяется эффектом изгиба зон, поскольку, как уже упоминалось, результаты в рамках ТВА не учитывают данный эффект. Таким образом, в случае Вг-окончания (рисунок 4.14.б) в области границы с вакуумом индуцируется положительный изгиб зон в то время как для случаев Те-окончания (рисунок 4.14.а) и Vi-окончаний двух типов (рисунок 4.14.в,г) — отрицательный. Отметим, что данный эффект максимален для Vi-окончания второго типа. Еще один важный аспект следует схожести электронных свойств  $\text{Bi}_3\text{TeI}$  и  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$ . Вследствие идентичности электронной структуры как в объеме данных соединений, так и в случае Те-окончания, результаты для всех остальных окончаний  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$  являются репрезентативными и для родственного  $\text{Bi}_3\text{TeI}$ .



Спектры в случае (а) Те-, (б) Вr- и (в, г) двух типов Вi-окончаний поверхности. Результат, полученный в рамках DFT (ТВА), представлен с левой (правой) стороны каждой панели. В случае результатов в рамках DFT радиус красных (синих) кружков отражает абсолютную величину положительных (отрицательных) компонент собственного значения спина в плоскости вдоль направлений, которые перпендикулярны представленным в спектрах. Дополнительно схематически представлены конфигурации для каждого окончания поверхности

Рисунок 4.14 – Электронная структура поверхности  $\text{Bi}_3\text{TeBr}$

### 4.3 Выводы по четвертой главе

В данной главе представлены результаты первопринципных исследований в рамках DFT гомологического ряда соединений  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $X=\text{I,Br}$ ;  $n = 2, 3$ ). Рассмотрена как объемная электронная структура, так и спектры всех возможных окончаний поверхности (001). В случае объемного спектра интерес представляли топологические свойства и дисперсия состояний краев запрещенной щели, для которой было показано влияние спин-орбитального взаимодействия. Рассмотрено, как нетривиальная топология зон в объеме сказывается на дисперсии индуцированных ТПС.

Прежде всего было рассмотрено соединение  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ , которое было синтезировано одним из первых. Было показано, что оно является слабым ТИ и классифицируется как  $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ . Отсюда следует, что на боковых поверхностях соединения индуцируются топологические поверхностные состояния, тогда как на (001) поверхности защита симметрией по обращению времени отсутствует. Однако в рамках проведенных первопринципных расчетов всех возможных окончаний данной поверхности впервые было продемонстрировано сохранение бесщелевого характера дисперсии поверхностных состояний исследуемого слабого ТИ, которые индуцируются в области объемной запрещенной щели. Наиболее выгодное Те-окончание содержит хорошо заметные ТПС. Противоположные по спину ветви данного состояния пересекаются не в симметричной точке ЗБ, а вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$  направления. Таким образом, таких пересечений четное количество — вдоль каждого из шести данных направлений. При этом данное пересечение защищено зеркальной симметрией решетки. В случае двух других рассмотренных окончаний (I- и Vi-окончания) сохраняется наличие бесщелевого состояния, но точки вырождения ветвей смещаются вниз (I-окончание) и вверх по энергии (Vi-окончание). Важной особенностью электронного спектра I-окончания также является индуцирование дополнительного состояния Рашбы вследствие полярности трехслойного блока  $\text{BiTeI}$ , которым заканчивается поверхность. Рассмотрение родственного соединения  $\text{Bi}_2\text{TeBr}$  показало, что по своим топологическим свойствам и, соответственно, электронной структуре, оно не отличается от  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ . При этом наблюдаются количественные различия в ширине запрещенной щели вследствие сближения зоны проводимости и валентной зон в данном соединении по сравнению с  $\text{Bi}_2\text{TeI}$ .

## 5 Электронные свойства топологических изоляторов $A_3Bi$ ( $A=K, Na, Rb$ )

Все большее разнообразие выявленных примеров топологических материалов демонстрирует, что зонная топология может иметь место в соединениях с различными типами химической связи. [21, 338] Известные системы включают в себя неорганические материалы со слабополярной ковалентной связью, небольшой разницей между электроотрицательностями входящих элементов и четко определенными степенями окисления (квантовые ямы  $HgTe/CdTe$  [154],  $Bi_xSb_{1-x}$  [166], тетрадимитоподобные топологические изоляторы [37, 168]), металлические системы с низкими формальными зарядами, значительной делокализацией электронов и интенсивной гибридизацией состояний (полуметаллы Вейля и Дирака [338, 339], например,  $PtTe_2$  [340], полугейслеровские соединения [234]).

Полностью ионные твердые вещества как правило имеют большие запрещенные щели без образования нетривиальной топологии электронной структуры. Однако более сложные сценарии химического связывания, которые сочетают в себе черты ковалентной, ионной или металлической связи, наблюдаются в топологических материалах. Например,  $SmB_6$  [245, 341] демонстрирует ковалентную связь между кластерами бора  $B_6$  совместно с ионным взаимодействием между данными анионными кластерами и катионами самария. Полярный рашбовский полупроводник  $BiTeI$  [31, 33] (глава 3) имеет нецентросимметричную структуру с полярными трислоями  $[I-Bi-Te]$ . Заметная разница в электроотрицательностях теллура (2.1) и йода (2.7) обуславливает присутствие связывающих взаимодействий различных видов. Так связи  $Bi-Te$  являются ковалентными, а  $Bi-I$  имеют больше ионную природу [314]. Отсутствие инверсионной симметрии влечет за собой сильные внутренние электрические поля и явления поверхностной амбиполярной проводимости, а также гигантского расщепления по типу Рашбы объемных и поверхностных состояний.

Висмутиды щелочных металлов образуют группу соединений, привлекающих внимание как материалы с целым рядом интересных физических и химических свойств. Бинарные соединения на основе  $Bi$ , принадлежащие к данной группе, а именно  $A_3Bi$  ( $A = Na, K, Rb$ ) являются примерами трехмерных полуметаллов Дирака [38, 342, 343],

в которых валентная зона и зона проводимости соприкасаются в дискретных точках на уровне Ферми. Таким материалам, в которых трехмерный конус Дирака пересекается в одной или нескольких точках с нетривиальными поверхностными состояниями Ферми арок, уделяется большое внимание [38, 342, 343].

Низкотемпературные модификации  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  изоструктурны гексагональной решетке  $Na_3Bi$ , тогда как при температурах 553 К и 503 К [344, 345] происходит кристаллический фазовый переход в кубическую фазу. При этом соединение  $KNa_2Bi$  является кубическим при нормальных условиях [344]. Топологические свойства кубической модификации данных полярных интерметаллидов могут быть обусловлены как кристаллическими симметриями, так и спин-орбитальным вкладом вследствие присутствия в составе атомов висмута. Соответствующие результаты исследования изложены в разделе 5.1. Кроме того, в этих соединениях возможно индуцирование ряда топологических фаз за счет внешних возмущений, что было рассмотрено на примере соединения  $KNa_2Bi$  в разделе 5.2.

Результаты изложенных ниже исследований нашли отражения в следующих публикациях автора [62, 64, 69].

### 5.1 Электронные свойства соединений $A_3Bi$ ( $A=K, Na, Rb$ )

В рамках первопринципных расчетов поверхностной электронной структуры гамильтонианы ( $\hat{H}$ ) и матрицы перекрытия ( $\hat{S}$ ) тонких пленок были получены в рамках метода линейной комбинации псевдоатомных орбиталей (ЛСПАО), реализованного в коде OpenMX. Обменно-корреляционный функционал был выбран как Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Суммирование по зоне Бриллюэна (BZ) было выполнено на сетке  $7 \times 7 \times 1$   $k$ -точек. Релятивистские поправки учитывались в рамках скалярно-релятивистского подхода с учетом спин-орбитального взаимодействия в рамках метода второй вариации. Конфигурации псевдоатомных орбиталей были выбраны следующим образом:  $K10.0-s2p2$ ,  $Na9.0-s2p2$ ,  $Rb11.0-s2p2$  и  $Bi8.0-s2p2d1$ .

Для каждого значения квазиимпульса  $\mathbf{k}$   $\hat{H}$  и  $\hat{S}$  строятся на основе преобразований Фурье:

$$\hat{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \hat{H}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}), \quad (5.1)$$

$$\hat{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \hat{S}_{\alpha\beta}(\mathbf{R}), \quad (5.2)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  нумеруют набор базисных орбиталей. Поверхностная электронная структура далее вычисляется путем решения обобщенной задачи на собственные функции и собственные значения для толстой пленки ( $\hat{H}(\mathbf{k})\psi = E\hat{S}(\mathbf{k})\psi$ ) или на основе рекурсивных функций Грина  $G$  [324, 325]. Далее были получены поверхностные функций Грина ( $G$ ) и, соответственно, поверхностные спектральные функции ( $A$ ), а также спин-разрешенные спектральные функции в спиновом разрешении ( $A_s$ ) следующим образом:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} G_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega), \quad (5.3)$$

$$A_s(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im Tr} \sigma G_{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega), \quad (5.4)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  нумерует орбитали, соответствующие поверхностным слоям (набору атомных слоев, взаимодействующих как ближайшие соседи),  $\sigma$  — матрицы Паули.

Также для рассмотрения влияния приближения для обменно-корреляционного функционала на детали объемной электронной структуры  $A_3\text{Vi}$  применялся программный метод VASP [139, 140].

Исторически, локальное приближение плотности (LDA) [258] и обобщенное градиентное приближение (GGA) [283] являются основными и наиболее широко используемыми при учете вклада обменно-корреляционной энергии в уравнении Кона-Шэма. Они хорошо работают для металлических систем с малыми вариациями электронной плотности в пространстве, а также имеют простую форму и могут рассматриваться как первые две ступени лестницы химической точности для приближений в рамках DFT [256]. Несмотря на свою численную эффективность, эти подходы страдают хорошо известной проблемой недооценки величины запрещенной зоны и межзонных энергий для полупроводниковых и полуметаллических соединений.

Для того, чтобы прояснить детали электронной структуры  $A_3Bi$ , ее расчеты были проведены с помощью более продвинутых приближений в рамках MetaGGA и гибридных функционалов, соответствующих третьему и четвертому шагам лестницы точности обменно-корреляционных приближений. Так, в рамках MetaGGA приближения в исследовании применялся нелокальный, строго ограниченный и нормированный (SCAN) функционал [346], который является более точным для широкого круга систем [346–348]. В рамках гибридного приближения — функционал Хейда–Скусерия–Эрнзергофа (HSE) [349] с вкладом обменной энергии Хартри–Фока и корреляционной частью PBE.

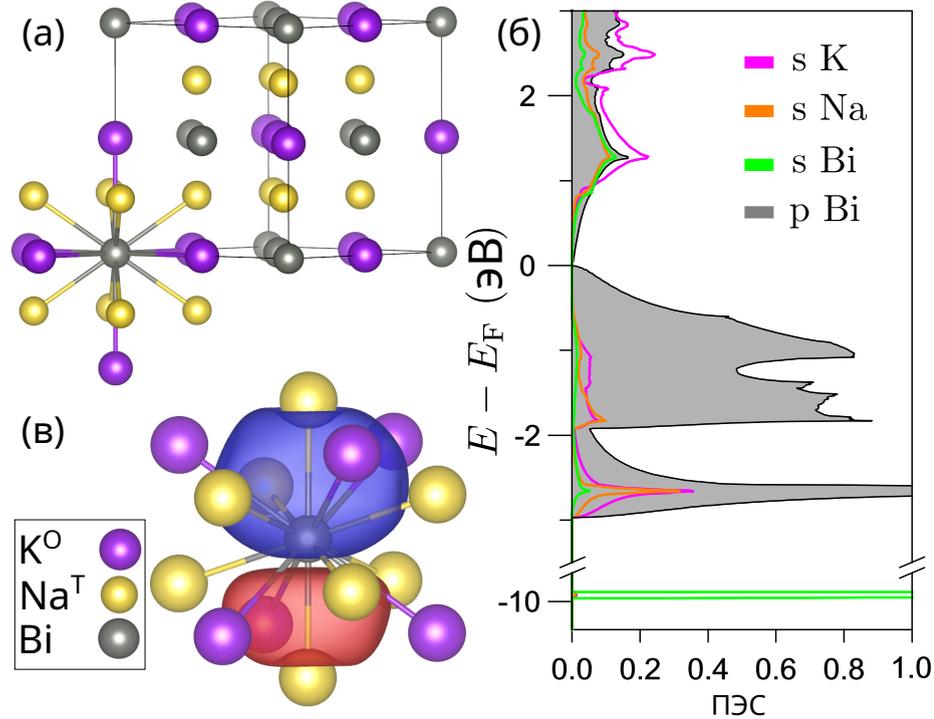
Для поверхностной релаксации также использовался код VASP. В данном случае применялся функционал PBE. Сетка k-точек ЗБ была выбрана такой же, как и в расчетах в рамках OpenMX. Также применялся пакет Wannier90 [302] для получения проекции блоховских волновых функций на базис максимально локализованных орбиталей.

Рассматриваемые соединения  $A_3Bi$  ( $A=K, Na, Rb$ ) синтезируются в кубической структуре (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ , рисунок 5.1.а) в различных областях температур, что зависит от атомного состава. В случае  $KNa_2Bi$  кубическая фаза является устойчивой во всем диапазоне температур, а для  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  она является высокотемпературной. Так, для  $K_3Bi$  экспериментально установленный диапазон находится в области между 553 К и 988 К, а для  $Rb_3Bi$  — между 503 и 915 К [350].

Параметр элементарной ячейки  $a$  для  $KNa_2Bi$ ,  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  были получены в результате процедуры оптимизации и равны 7.97 Å, 8.818 Å и 9.218 Å соответственно. Рассматриваемая структура может быть представлена тетрагональной элементарной ячейкой (8 атомов) и примитивной ромбоэдрической (4 атома). Первая ячейка используется для построения поверхности (001) и подразумевается при обсуждении результатов расчетов поверхности.

Указанные соединения формально относятся к так называемым фазам Цинтля [351], состоящим, как правило, из сильно электроотрицательных щелочных металлов и менее электроположительных p-элементов (в данном случае висмута). Значительная разница в электроотрицательностях между Bi (2.02) и Na, K, Rb (0.93, 0.82 и 0.82 соответственно) приводит к образованию

интерметаллида со значительным гетерополярным характером связи, что характерно для соединений данного класса. Обсуждаемые материалы имеют характерный солеподобный состав с формально инертно-газовой электронной конфигурацией атома висмута.



(а) Элементарная ячейка  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ . Первые (CN = 8) и вторые (CN = 6) координационные полиэдры висмута отражены набором соединяющих линий. (б) Суммарная плотность состояний и проекционная плотность состояний для  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  (выделены цветом). (в) Максимально локализованные Функции Ванье, соответствующие  $sp^3$ -орбиталям, которые центрованы вблизи атома висмута.

На рисунке также отражены ближайшие соседи также к атому висмута

Рисунок 5.1 – Электронные и кристаллические свойства  $\text{KNa}_2\text{Bi}$

В соответствии с концепцией Цинтля–Клемма [352], щелочные металлы выступают в роли доноров заряда (формальная степень окисления +1), а электронно-богатый висмут является акцептором электронов (формальная степень окисления -3). Проведенный расчет распределения зарядовой плотности соответствуют этому сценарию. В случае  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  заселенность бассейна Бейдера для Bi равна 5.13 электрона на валентной p-оболочке (формальный заряд -2.13), а бассейны K (Na) заселены  $\sim 0.33$  (0.26) электронов на s-оболочке (формальные заряды +0.67 (+0.74)). Парциальная плотность состояний (DOS) для  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  показана на рисунок 5.1.б. В полном соответствии с проведенным анализом  $3s$ -состояния обоих щелочных атомов находятся в

основном в незанятой области спектра, а р-состояния  $V_i$  преобладают в занятой части.

Аналогия с солями, для которых характерна ионная химическая связь, находит отражение и в кристаллической структуре рассматриваемых соединений. В них два типа атомов избегают прямого химического связывания, а их ближайшие координационные полиэдры состоят из атомов различных типов с точки зрения переноса заряда. Как упоминалось выше, атом висмута имеет электронную конфигурацию инертного газа, приобретая формальный заряд  $-3$ . Согласно концепции Цинтля–Клемма и правилу  $8-N$  ( $N$  — количество валентных электронов висмута в ионном пределе), количество гомоатомных связей, которые может построить атом висмута, равно нулю. В результате анионы висмута не образуют полианионных фрагментов, что характерно для соединений цинтля с разными значениями  $N$ . Вместо этого кристаллическую структуру можно рассматривать как кубический плотноупакованный массив изолированных анионов висмута с катионами щелочных металлов, заполняющими все октаэдрические (далее обозначенные буквой  $O$ ) и все тетраэдрические (обозначенные буквой  $T$ ) пустоты. Этот тип структуры также имеет место в соединениях  $Li_3Bi$  или  $BiF_3$ .

В  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  оба типа позиций катионов заняты атомами одного сорта  $K^T$  и  $K^O$  или  $Rb^T$  и  $Rb^O$  соответственно. С другой стороны, в  $KNa_2Bi$  два типа позиций заняты атомами разных сортов ( $Na^T$  и  $K^O$ ). Это распределение может быть легко рационализировано на основе фактора размера. Так, простое геометрическое рассмотрение показывает, что радиус октаэдрических пустот в плотноупакованном кубическом массиве примерно в два раза больше, чем у тетраэдрических. Поэтому более крупные катионы  $K$  (ионный радиус  $152 \text{ pm}$  [353]) заполняют октаэдрические ( $O$ -тип) позиции, тогда как меньший по размеру катион  $Na$  (ионный радиус  $113 \text{ pm}$  [353]) предпочитает тетраэдрические ( $T$ -тип).

С точки зрения координационных полиэдров каждый атом  $Bi$  в кубической первой координационной сфере имеет 8 ближайших соседей  $Na$  (расстояние между ними  $3.451 \text{ \AA}$ ), а в октаэдрической второй координационной сфере — 6 ближайших соседей  $K$  ( $3.985 \text{ \AA}$ ) (рисунок 5.1.а).

Ванье интерполяция предоставляет дополнительную информацию о характере химических связей в исследуемых соединениях [302]. Процедура

проектирования занятых состояний на набор гибридных орбиталей, соответствующих максимально локализованному базису, формирует два эквивалентных набора из четырех гибридных орбиталей. В данном случае занятые состояния вблизи уровня Ферми полностью описываются в рамках представленного базиса локализованных функций, а в процессе сходимости разброс базиса составил около  $4.05 \text{ \AA}^2$ . Это значение достаточно велико из-за существующего делокализованного характера s-состояний атомов щелочных металлов. Каждая из орбиталей двух наборов центрирована ближе к более электроотрицательным атомам Bi, при этом расстояние от позиции Bi до центра орбиталей Ванье составляло около  $0.64 \text{ \AA}$ . Также орбитали Ванье направлены в сторону атомов Na в вершинах первого координационного полиэдра. Также указанные орбитали имеют ярко выраженную sp<sup>3</sup>-подобную форму (рисунок 5.1.в), занимающую также 4 соседние атома. Поскольку s-состояния Bi располагаются ниже по энергии (рисунок 5.1.б) и вносят небольшой вклад в образовании химической связи и образование гибридных орбиталей, ими можно пренебречь. Ванье орбитали охватывают все сайты Na, подтверждая, что более прочный компонент химической связи имеет место помимо ненаправленного ионного взаимодействия.

Формирование двух симметрично эквивалентных наборов орбиталей свидетельствует о делокализованном характере химической связи между Bi и его 8 ближайшими соседями Na, а направленность орбиталей в наборе является свойством ковалентной связи. Полярность связи проявляется также в смещении центра заряда Ванье в сторону атома Bi за счет переноса заряда электронной плотности ближе к данному атому. Таким образом, может быть предложена интерпретация, согласно которой частично занятые s-орбитали щелочного металла являются делокализованными, что способствует многоцентровому связыванию с p-орбиталями висмута. Таким образом рассматриваемое химическое взаимодействие проявляется как ненасыщенная ковалентная связь в смысле Полинга.

Электростатическое притяжение между ионом висмута и ближайшими атомами щелочных металлов в октаэдрическом окружении подавляется двумя факторами, а именно относительно большим катион-анионным расстоянием по отношению к позициям щелочных атомов в тетраэдрическом окружении, а также частичным экранированием. Дополнительный вклад

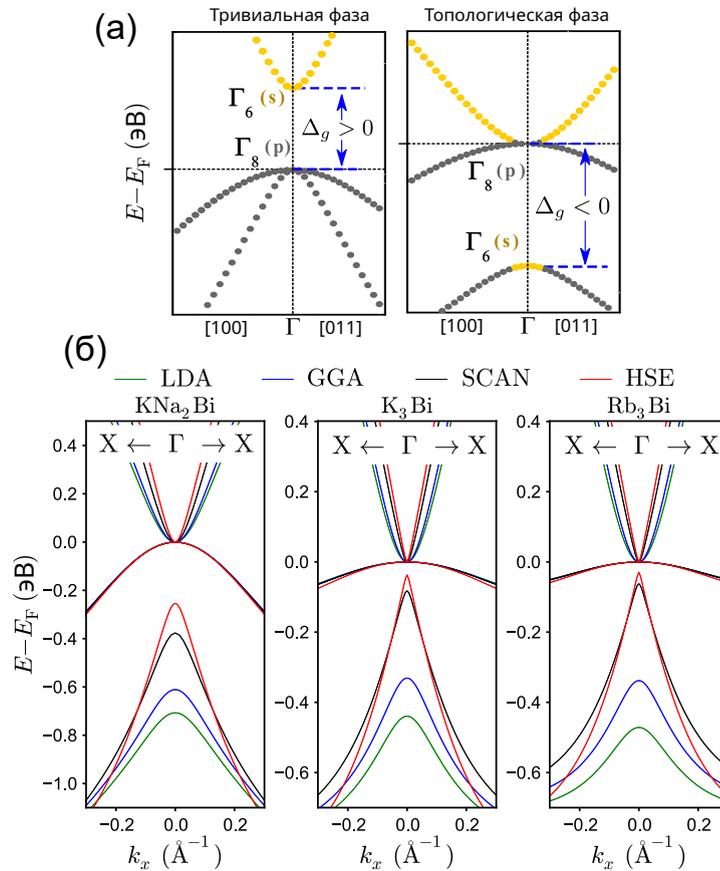
вносит электростатическое отталкивание от другого катионного центра. В целом силы притяжения и отталкивания находятся в равновесии внутри объема. Несмотря на слабое ионное взаимодействие между атомами в октаэдрических позициях, они обеспечивают динамическую устойчивость исследуемых соединений.

Объемные спектры исследуемых соединений с учетом спин-орбитального взаимодействия характеризуются тремя зонами вблизи уровня Ферми (рисунок 5.2.а). Две из них вырождены на уровне Ферми, и это вырождение вызвано объемной инверсией и симметрией по обращению времени. Вследствие кубической точечной симметрии две из трех зон образованы р-орбиталями ( $J=3/2$ ) и вырождены в  $\Gamma$ -точке ЗБ, что соответствует представлению  $\Gamma_8$ . Невырожденные полосы соответствуют представлению  $\Gamma_6$  и состоят из щелочных s-орбиталей.

Есть два неэквивалентных сценария порядка следования зон в окрестности точки  $\Gamma$ , которые могут быть реализованы в этих структурах без нарушения симметрии кристалла, что приводит к возможности либо тривиальной либо топологической фазы исследуемых соединений (рисунок 5.2.а). В тривиальной фазе (рисунок 5.2.а, левая панель) соединение является полупроводником, а энергетический спектр формируется незанятыми s-состояниями щелочных металлов и занятыми зонами тяжелых и легких дырок р-орбиталей висмута. В данном случае значение ширины запрещенной зоны  $\Delta_g = E_{\Gamma_6}^S - E_{\Gamma_8}^S$  является положительным. В топологической фазе (рисунок 5.2.а, правая панель) зонная структура имеет полуметаллический характер за счет соприкасающихся электронных и дырочных зон вблизи  $\Gamma$ -точки с инвертированным порядком следования: зона  $\Gamma_6$  располагается ниже по энергии чем зона  $\Gamma_8$ . Вне области  $\Gamma$ -точки занятые (незанятые) зоны образованы р-орбиталями (s-орбиталями), также как в тривиальной фазе. Поэтому топологическая фаза характеризуется отрицательным значением  $\Delta_g$  и ненулевым топологическим инвариантом:  $\mathbb{Z}_2 = 1; (0, 0, 0)$ .

Хорошо известно, что детали электронной структуры зависят от приближения, выбранного для обменно-корреляционного функционала. Чтобы подтвердить топологическую природу  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ , были рассмотрены объемные зонные структуры данных соединений в рамках DFT, используя ряд различных обменно-корреляционных приближений (таблица 5.1). Как видно

из таблицы, все рассмотренные соединения имеют топологический характер электронной структуры, проявляющийся отрицательными значениями  $\Delta_g$  и полуметаллическим характером спектра (рисунок 5.2.б). Интересно, что  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ , состоящий из "более легких" элементов щелочных атомов, характеризуется большим абсолютным значением ширины запрещенной зоны по сравнению более "тяжелыми" аналогами  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ .



(а) Схема объемных электронных состояний соединений  $\text{A}_3\text{Bi}$  в тривиальной (левая панель) и топологической (правая панель) фазах. Оранжевыми (серыми) кружками показаны состояния, образованные s-орбиталями щелочных металлов (p-орбиталями висмута). Указан знак щели между  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$ . (б) Объемная электронная зонная структура вдоль направления  $k_x$  вблизи точки  $\Gamma$  для соединений  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  (левая панель),  $\text{K}_3\text{Bi}$  (центральная панель) и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  (правая панель), рассчитанная в рамках LDA (зеленые линии), GGA (синие линии), SCAN (черные линии) и HSE (красные линии)

Рисунок 5.2 – Объемная электронная структура соединений  $\text{A}_3\text{Bi}$

Значение  $|\Delta_g|$  максимально для всех соединений при использовании функционала в рамках LDA. При выборе GGA приближения данное значение

уменьшается на 100 мэВ для  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  и  $\text{K}_3\text{Bi}$  и на  $\sim 140$  мэВ для  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ . Наиболее резкие изменения наблюдаются в спектре при использовании более продвинутых приближений. Так, выбор SCAN и HSE функционалов приводит к последующему уменьшению  $\Delta_g$  по отношению к GGA, что видно из таблицы 5.1 и рисунка 5.2.б. По сравнению с GGA PBE в случае MetaGGA SCAN значение  $|\Delta_g|$  на 240 мэВ, 250 мэВ и 270 мэВ меньше для  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  соответственно. Наконец, функционал HSE дает минимальные значения  $|\Delta_g|$  для всех исследуемых соединений. Кроме того, уменьшение запрещенной зоны сопровождается уменьшением эффективной электронной массы зоны легких дырок (рисунок 5.2.б). Следует, однако, отметить, что выбор функционала не влияет на дисперсию состояний тяжелых дырок  $\Gamma_8$  для компонент квазиимпульса в плоскости.

Таблица 5.1 – Значения  $\Delta_g = E_{\Gamma_6}^s - E_{\Gamma_8}^s$  (в единицах эВ), полученные в рамках различных обменно-корреляционных приближений в рамках DFT. Отрицательные значения отражают топологический характер запрещенной щели

XC	$\text{KNa}_2\text{Bi}$	$\text{K}_3\text{Bi}$	$\text{Rb}_3\text{Bi}$
LDA CA	-0.70	-0.43	-0.47
GGA PBE	-0.61	-0.33	-0.33
MetaGGA SCAN	-0.37	-0.08	-0.06
Hybrid HSE	-0.25	-0.03	-0.03

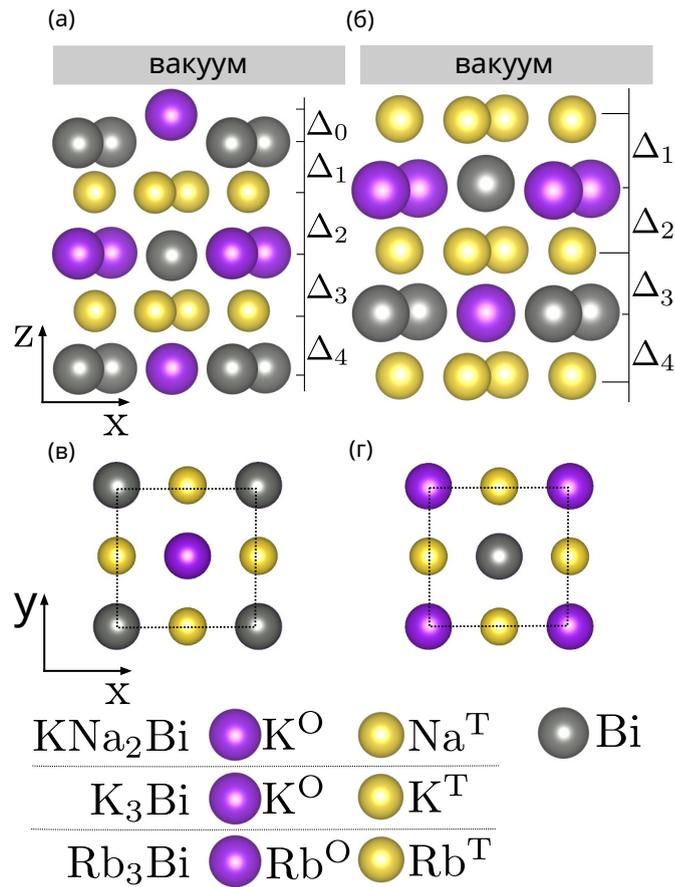
Несмотря на переоценку величины  $|\Delta_g|$  в рамках GGA и LDA, данные функционалы подходят для проведения атомной релаксации, а также исследования электронной структуры поверхности вследствие делокализованного металлического характера химических связей данных соединений. Кроме того, стоит отметить в соединениях относительно слабые вариации электронной плотности. Это также отражается в хорошем согласии оптимизированных в рамках GGA приближения и экспериментальных параметров элементарной ячейки  $a$ . Кроме того, представленные результаты указывают на то, что все рассматриваемые соединения находятся в фазе TI. В этом случае величина  $|\Delta_g|$  влияет на положение точек Дирака относительно уровня Ферми и групповую скорость поверхностных состояний.

При этом можно ожидать, что основные особенности поверхностной зонной структуры останутся неизменными, что ранее было продемонстрировано в работах [354, 355] посредством сравнения результатов моделирования зонных структур на основе PBE и *GW* на больших пленках тетрадимитоподобных ТИ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Основываясь на приведенных рассуждениях, для оценки поверхностной электронной структуры мы выбираем приближение GGA PBE в дальнейших вычислениях.

В исследовании был рассмотрен (001) окончание скола. В данном случае вдоль кристаллографического направления [001] (нормаль к поверхности) происходит чередование атомных плоскостей  $\text{A}^{\text{O}}\&\text{Bi}$  и  $\text{A}^{\text{T}}\&\text{A}^{\text{T}}$ , где  $\text{A}^{\text{O}}$  ( $\text{A}^{\text{T}}$ ) обозначает соответствующие атомы щелочных металлов в октаэдрической (кубической) координации ( $\text{A}^{\text{O}} = \text{K}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$ , а  $\text{A}^{\text{T}} = \text{Na}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Rb}$  для  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  соответственно) (рисунок 5.3). Поэтому возможны два химически неэквивалентных окончания. Для простоты данные окончания будут обозначаться в дальнейшем как  $\text{A}^{\text{O}}\&\text{Bi}$  и  $\text{A}^{\text{T}}\&\text{A}^{\text{T}}$  соответственно. Кроме того, центрированные на щелочных металлах s-орбитали и образующие вокруг Bi октаэдрический или, соответственно, кубический координационный полиэдры, обозначены как  $s^{\text{O}}$  или  $s^{\text{T}}$ -орбитали.

Релаксация (001) поверхности соединения  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  была проведена для двух типов возможных окончаний. В случае  $\text{K}^{\text{O}}\&\text{Bi}$ -типа окончания в ходе атомной релаксации первоначально идеально ровная  $\text{K}^{\text{O}}\&\text{Bi}$  поверхность становится гофрированной. При этом атомы  $\text{K}^{\text{O}}$  сдвигаются на  $\sim 1 \text{ \AA}$  ( $\Delta_0$ ) выше соседнего монослоя висмута (рисунок 5.3.a и таблица 5.2).

Подобная миграция атомов  $\text{K}^{\text{O}}$  указывает на возможное появление поверхностных вакансий, которые ранее наблюдались экспериментально для химически родственного соединения  $\text{Na}_3\text{Bi}$  [342]. Обнаруженное расщепление между атомными плоскостями  $\text{K}^{\text{O}}$  и Bi быстро уменьшается при отдалении от поверхности. Так, подобное расщепление составляет  $\sim 0,1 \text{ \AA}$  и  $\sim 0,01 \text{ \AA}$  соответственно для ниже лежащих второй и третьей плоскостей  $\text{K}^{\text{O}}\&\text{Bi}$  по мере отдаления от границы с вакуумом. При этом атомные плоскости  $\text{Na}^{\text{T}}\&\text{Na}^{\text{T}}$  не претерпевают подобного расщепления вне зависимости от выбор типа (001) окончания. Кроме того, поверхностная релаксация приводит также к увеличению расстояний в подповерхностной области  $\Delta_2$  и  $\Delta_3$  (таблица 5.2).



(а)  $\text{A}^0\&\text{Bi}$  и (б)  $\text{A}^T\&\text{A}^T$ . (в и г) То же самое, что (а и б), но вид сверху.

Пунктирные прямоугольники обозначают элементарную ячейку

Рисунок 5.3 – Кристаллическая структура поверхностей соединений  $\text{A}_3\text{Bi}$  для двух возможных окончаний в плоскости (001)

Что касается  $\text{Na}^T\&\text{Na}^T$ -окончания поверхности  $\text{KNa}_2\text{Bi}(001)$  (рисунок 5.2.б), то разброс по высоте между катионами и анионами в двух ближайших к вакууму атомных плоскостях  $\text{K}^0\&\text{Bi}$  равен значениям  $\sim 0.1 \text{ \AA}$  и  $\sim 0.01 \text{ \AA}$  соответственно для второй и третьей плоскостей этого типа. Точно так же поверхностная релаксация приводит к увеличению межплоскостных расстояний по сравнению со случаем объемного кристалла. Так, для двух верхних плоскостей  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  увеличиваются на 5.8% и 1.3% соответственно. Следует отметить, что расстояния между плоскостями  $\text{K}^0\&\text{Bi}$  и  $\text{Na}^T\&\text{Na}^T$  рассчитываются относительно геометрических центров гофрированных плоскостей  $\text{K}^0\&\text{Bi}$ .

В отличие от  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  поверхностная релаксация в  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  также обычно приводит к уменьшению расстояния между плоскостями (таблица 5.2). Помимо этих различий, результаты для  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  качественно идентичны результатам для  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ .

Таблица 5.2 – Межплоскостные расстояния ( $\Delta_n$ ) в области вблизи границы с вакуумом (в Å) (рисунок 5.3). Проценты в скобках отражают увеличение межплоскостных расстояний по отношению к области объемного соединения

	KNa <sub>2</sub> Bi		Rb <sub>3</sub> Bi	
	(001)[K <sup>O</sup> &Bi]	(001)[Na <sup>T</sup> ]	(001)[Rb <sup>O</sup> &Bi]	(001)[Rb <sup>T</sup> ]
$\Delta_0$	1.00		1.10	
$\Delta_1$	1.79 (-10.1%)	2.11 (5.8%)	1.92 (-16.5%)	2.52 (9.5%)
$\Delta_2$	2.20 (10.3%)	2.02 (1.3%)	2.41 ( 4.7%)	2.22 (-3.4%)
$\Delta_3$	2.03 (1.8%)	2.00 (0.3%)	2.25 (-2.1%)	2.28 (-0.8%)
$\Delta_4$	2.02 (1.3%)	1.99 (-0.1%)	2.29 (-0.4%)	2.29 (-0.4%)
	K <sub>3</sub> Bi			
	(001)[K <sup>O</sup> &Bi]	(001)[K <sup>T</sup> ]		
$\Delta_0$	1.00			
$\Delta_1$	1.90 (-13.8%)	2.39 (8.4%)		
$\Delta_2$	2.28 (-3.4%)	2.11 (-4.2%)		
$\Delta_3$	2.18 (-1.1%)	2.17 (-1.5%)		
$\Delta_4$	2.20 (-0.2%)	2.17 (-1.5%)		

Особенности поверхностной релаксации в обсуждаемых соединениях непосредственно связаны с полярным характером химической связи, а также нарушением трансляционной симметрии вдоль нормали к поверхности. В случае A<sup>O</sup>&Bi-окончания ближайшие к вакууму катионы A<sup>O</sup> претерпевают отталкивание от нижележащих катионов A<sup>T</sup>. В результате в ходе релаксации самый верхний щелочной атом заметно смещается выше в область вакуума. Также происходит притяжение верхних атомов Bi ближе к соседним катионам A<sup>T</sup>, что, наоборот, приводит к их смещению от границы с вакуумом в область объемного соединения. Указанные силы притяжения и отталкивания и приводят к выше рассмотренному расщеплению A<sup>O</sup>&Bi атомных плоскостей плоскости. В случае A<sup>T</sup>&A<sup>T</sup>-окончания самый верхний монослой однороден по составу и притягивается ближе к соседним атомам Bi. Следовательно, вблизи поверхности в процессе релаксации наблюдается лишь смещение слоев. Отсюда можно заключить, что притяжение к висмуту с более высоким ионным

зарядом (формальная степень окисления -3), по-видимому, превосходит катион-катионное отталкивание.

В соединениях  $A_3Bi$  ( $A=Na, K, Rb$ ) наблюдаются также различия в переносе заряда между атомами, расположенными у границы с вакуумом, и в области объемного соединения. Это также вызвано нарушением периодичности и гетерополярного характера химической связи и влияет не только на обсуждаемые поверхностные релаксации, но также на заселенность зарядов, а также энергии валентных орбиталей.

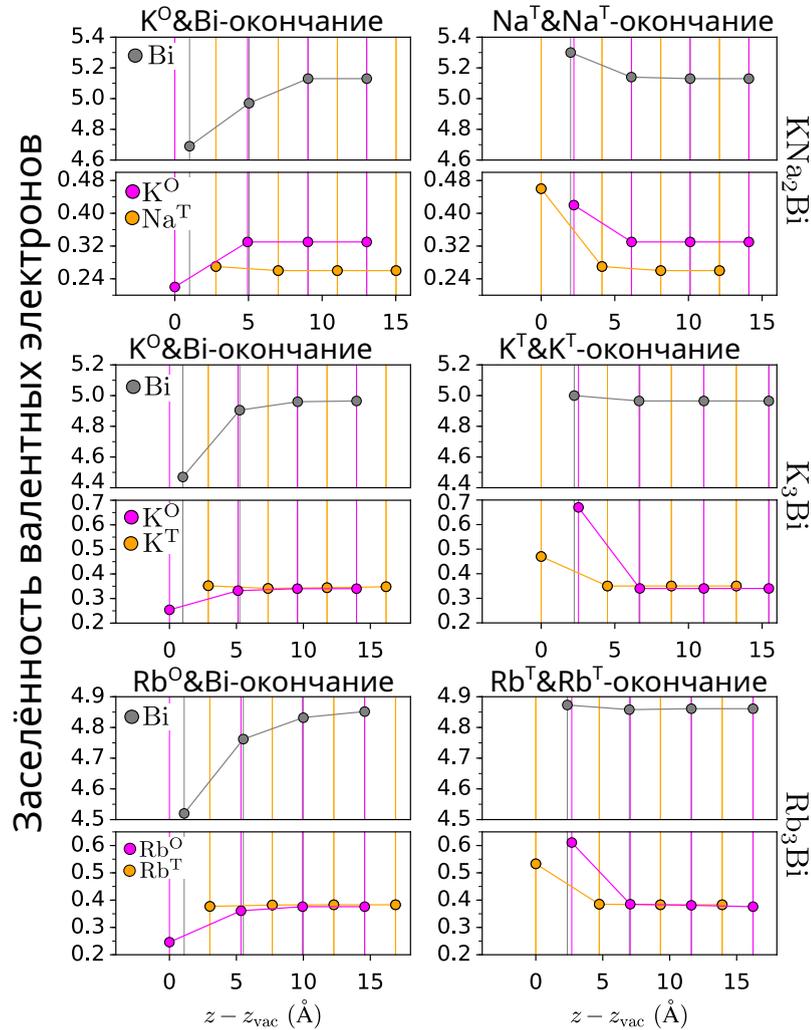
На рисунке 5.4 показан заряд Бадера вокруг атомных центров в пространственной области вблизи поверхности (из рассмотрения исключаются  $s$ -электроны висмута). Представленная величина претерпевает вариации в пространственной области, включающей 12 ближайших к вакууму атомных слоев. Заряд  $p$ -оболочки  $Bi$  ( $s$ -оболочки для  $A^T$  и  $A^O$ ) больше 3 (меньше 1). Можно сделать вывод, что в целом полярный характер химической связи вблизи поверхности не меняется по сравнению с объемом. Основной особенностью вариации заряда является его суммарное уменьшение (увеличение) в случае  $A^O \& Bi$ -( $A^T \& A^T$ ) окончания поверхности, что напрямую связано с формированием границы с вакуумом. В случае  $A^O \& Bi$ -окончания самые верхние атомы висмута теряют часть своего кубического окружения, сформированного  $A^T$  катионами, по отношению к объемной области. В результате возникает дефицит электронов по сравнению с областью объема, а количество заряда в узлах  $Bi$  изменяется более заметно. В случае  $A^T$ -окончания у в окружении верхнего щелочного металла  $A^T$  отсутствует половина ближайшего атома висмута. Следовательно, имеется избыток электронов, и изменения заряда вблизи границы вакуума наблюдаются в основном для катионных щелочных позиций.

В области поверхности диагональные элементы Гамильтониана могут быть разложены по составляющим следующим образом:

$$\hat{H}_{\alpha\alpha}(\mathbf{R} = 0) = H_{\alpha}^{\text{atom}} + H_{\alpha}^{\text{bulk}} + H_{\alpha}^{\text{surf}}, \quad (5.5)$$

где индекс  $\alpha$  нумерует базисные орбитали,  $H_{\alpha}^{\text{atom}}$  — решение уравнения Шредингера для изолированного атома, вследствие чего значения данной величины различны для двух неэквивалентных атомов.  $H_{\alpha}^{\text{bulk}}$  возникает вследствие взаимодействия того или иного атома с соседями. Значение

данной величины одинаково для атомов в кристаллографически эквивалентных положениях.



Верхний, средний и нижний ряды соответствуют результатам, полученным для соединений  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$  соответственно. Левый (правый) столбец —  $\text{A}^0\&\text{Bi}$ -( $\text{A}^T\&\text{A}^T$ -)окончанию поверхности. Отрицательные (положительные) значения на горизонтальной оси — области вблизи границы с вакуумом (области объема). Вертикальные линии обозначают положения атомных плоскостей

Рисунок 5.4 – Заселенность зарядов валентных оболочек, рассчитанная в рамках схемы Бейдера для атомов щелочных металлов и висмута для двух возможных случаев обрыва поверхности (001)

Наконец, последний вклад ( $H_\alpha^{\text{surf}}$ ) является возмущением в области поверхности. Данный вклад проливает свет на электростатические эффекты в данной области вследствие электронной релаксации в области границы с

вакуумом. Значения  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  различны для  $p_z$  и  $p_{xy}$  орбиталей в данной области и затухают в объеме.

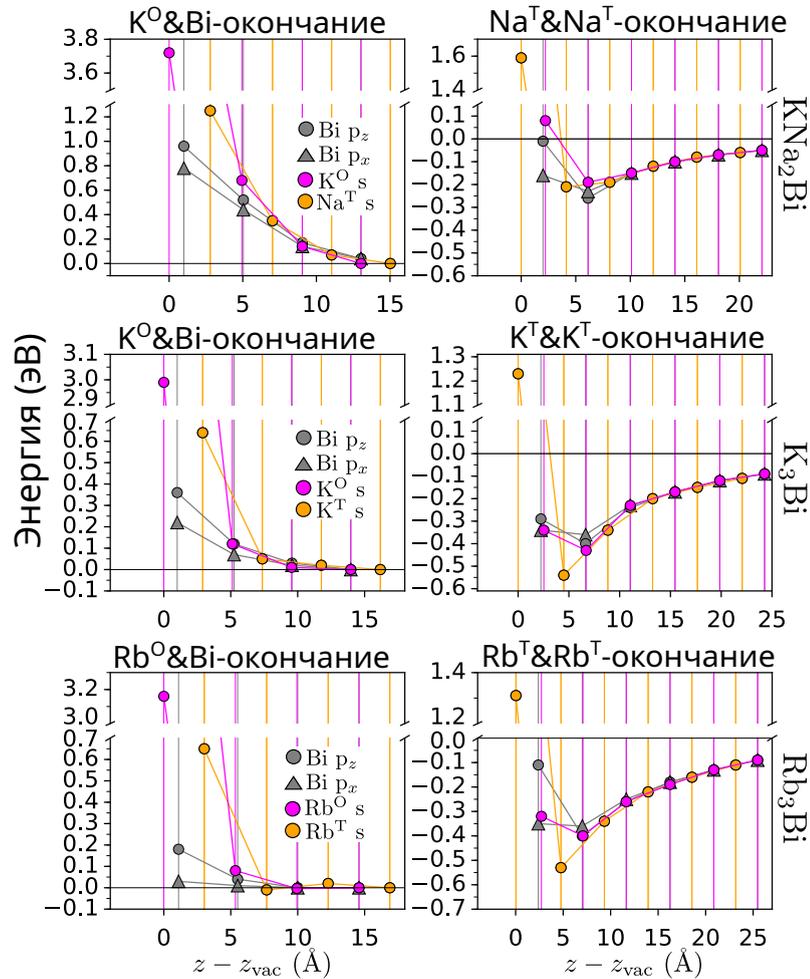
На рисунке 5.5 приведены значения вклада  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  для всех рассматриваемых в работе соединений и для двух возможных окончаний (001) поверхности. В случае  $A^O\&Bi$ -окончания (левые панели рисунка) значения данной величины являются ненулевыми и положительными вблизи 4–6 (6–10) верхних слоя для всех рассмотренных типов орбиталей. Знак данного вклада напрямую связан положительной ионизацией в области данной поверхности, что было получено при анализе заряда Бадера. Для каждого типа орбиталей максимум величины  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  наблюдается в самом верхнем поверхностном слое. При этом данная величина монотонно убывает при отдалении от поверхности. Заметной особенностью данной величины является относительно большое ее значение для самой верхней  $s^O$ -орбитали в  $KNa_2Bi$  ( $\sim 4$  эВ),  $K_3Bi$  ( $\sim 3$  эВ) и  $Rb_3Bi$  ( $\sim 3$  эВ). Для  $p$ -орбиталей поверхностное возмущение лежит в диапазоне  $\sim 0.4$ – $1$  эВ и несколько меньше в случае соединения с более тяжелым щелочным атомом в составе. Кроме того, существует разница между компонентами  $p_z$  и  $p_{xy}$ , т.е. в первом случае значение  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  на  $0.15$ – $0.3$  эВ больше. Отметим, что разница между  $p_{xy}$  и  $p_z$  больше для более тяжелых соединений. В соответствии с этим вклад  $p_{xy}$  в плоскости пренебрежимо мал для соединения  $Rb_3Bi$ .

Еще одно заметное поверхностное возмущение наблюдается в случае  $s^T$ -орбиталей. Так, для ближайшей к вакууму орбиталей данного типа  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  составляет  $1.25$  эВ в  $KNa_2Bi$  и  $0.65$  эВ в  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$ . В  $KNa_2Bi$  это возмущение заметно и для  $Na^T$ -орбиталей, находящихся во второй от границы с вакуумом  $Na^T$ -плоскостях.

$A^T\&A^T$ -окончание характеризуется отрицательными значениями  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  (правые панели на рисунке 5.5). Данный знак рассматриваемого вклада обусловлен отрицательной ионизацией поверхности, о чем также свидетельствует зарядовый анализ Бейдера. Положительный знак локально наблюдается лишь для самой верхней плоскости щелочных атомов, где эта величина резко смещается до  $\sim 1.6$  эВ в  $KNa_2Bi$  и до  $\sim 1.2$  эВ в  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$ . Подобный эффект был описан выше для самой верхней плоскости данного типа в случае  $A^O\&Bi$ -окончания. Этот эффект вызван близостью самых верхних орбиталей к вакууму. Таким образом, отрицательный знак

$H_{\alpha}^{\text{surf}}$  индуцируется начиная со второй атомной плоскости. Далее абсолютное значение рассматриваемой величины монотонно убывает внутрь объема.

Важным аспектом данного вклада является его более сложное поведение для  $p$ -орбиталей в случае  $A^T \& B^i$ -окончания. Максимумы  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  для  $p_z$  и  $p_{xy}$  орбиталей расположены в 0 второй плоскости  $A^O$  от границы с вакуумом. Кроме того, в данной плоскости абсолютное значение для  $p_z$  больше, чем для  $p_{xy}$ .



Верхние, средние и нижние панели соответствуют соединениям  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ , соответственно. Левая (правая) колонка —  $A^O \& B^i$  ( $A^T \& A^T$ )-окончанию поверхности

Рисунок 5.5 – Значения поверхностного вклада в диагональные элементы Гамильтониана ( $H_{\alpha}^{\text{surf}}$ ) для  $s^T$ -орбиталей, а также для  $p_{xy}$  и  $p_z$ -орбиталей висмута

Еще одной заметной особенностью  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$  для этого окончания является его слабое затухание. Ненулевые значения сохраняются вплоть до  $50 \text{ \AA}$  от границы вакуума вследствие слабого убывания рассматриваемого возмущения. Подчеркнем, что для точных расчетов в рамках метода поверхностных функций

Грина достаточно учитывать данное поведение Гамильтониана в области вплоть до 30 Å от границы с вакуумом. На большем расстоянии возмущение поверхности становится довольно малым, и им можно пренебречь.

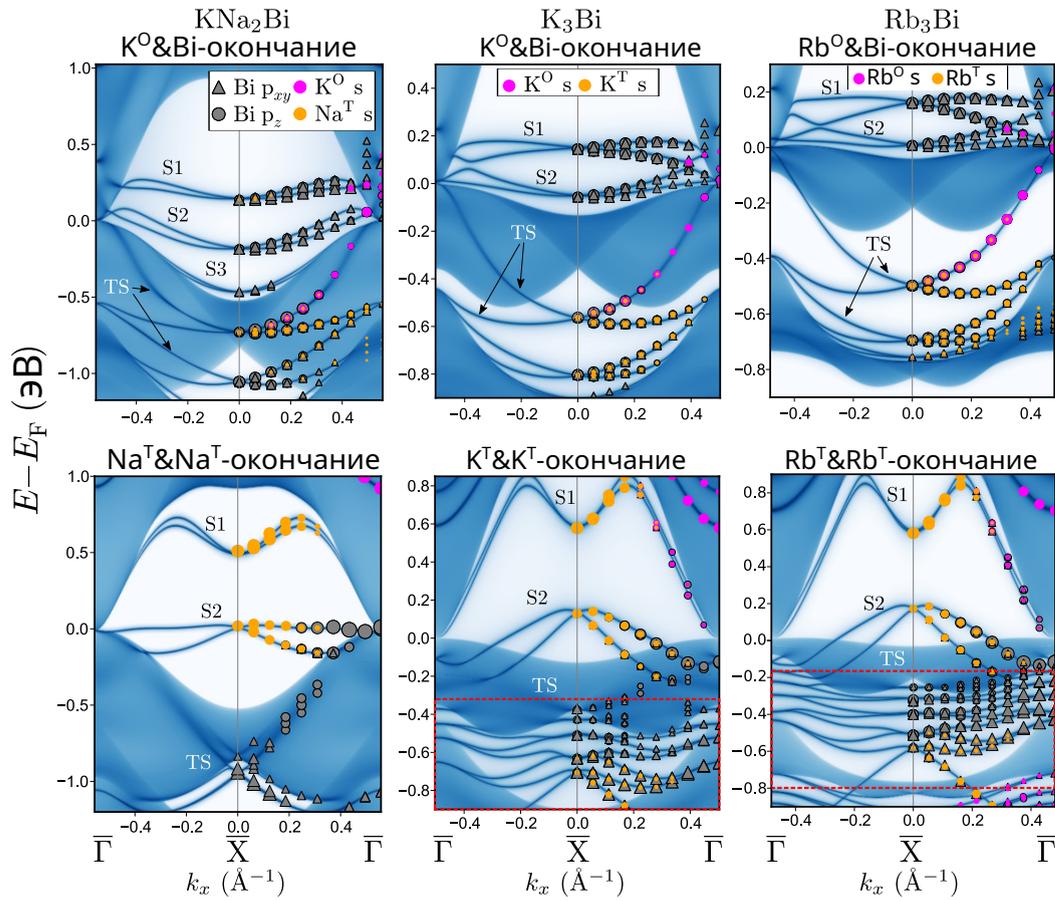
Следует также отметить, что на поверхности данных соединений существуют эффекты электронной структуры, которые нельзя объяснить в рамках рассмотрения  $H_{\alpha}^{\text{surf}}$ . Часть из них может быть вызвано изменением особенностей гибридизации вблизи поверхности, что отражается в недиагональных элементах Гамильтониана в локализованном базисе. Однако приведенные выше результаты анализа заряда по Бейдеру подтверждают, что в рассматриваемых соединениях объемный характер химической связи качественно не меняется в данной области. Еще одним важным типом эффектов, в которых также задействованы недиагональные элементы, связан со спин-орбитальным взаимодействием. Они обусловлены как эффективным градиентом потенциала вблизи поверхности, так и спин-орбитальным расщеплением атомных уровней. Например, спин-орбитальный вклад Рашбы значителен на поверхности висмута [95, 356] и золота [92, 357, 358]. Данный вклад проявляет себя в электронной структуре поверхности, что будет рассмотрено далее.

На рисунке 5.6 представлены спектры, рассчитанные с учетом релаксации атомных позиций вблизи поверхности. Следует отметить, что обсуждаемые далее детали электронной структуры имеют место также без атомных релаксаций и обусловлены в основном электростатическими эффектами, которые определяются характером химической связи рассматриваемых соединений.

В целом результаты, полученные для  $A^O\&Vi$ -окончания одинаковы для всех соединений, тогда как для  $A^T\&Vi$ -окончания наблюдаются различия между  $KNa_2Vi$  и  $K_3Vi$ ,  $Rb_3Vi$ . Спектры вдоль направлений  $\bar{\Gamma}-\bar{M}-\bar{\Gamma}$  и  $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$  (показаны на рисунке) идентичны вследствие изотропного характера электронной структуры по отношению к центру ЗБ.

Рассмотрим  $K^O\&Vi$ -окончание поверхности соединения  $KNa_2Vi$  (верхняя левая часть рисунка). Оно характеризуется рядом поверхностных особенностей, которые выделяются резким увеличением интенсивности спектральной функции. Так в спектре между  $\sim -1$  и  $\sim 1$  эВ в окрестности уровня Ферми имеется четыре поверхностных состояния. Три из них ( $S1$ ,  $S2$  и

S3) находятся в области глобальной запрещенной щели и образованы в основном р-орбиталями висмута. Данные состояния являются тривиальными и согласуются с формированием положительного вклада  $H_\alpha^{\text{surf}}$  для этого типа орбитали. Таким образом, указанные состояния можно рассматривать как тривиальные, которые отщеплены от объемного континуума края валентной зоны и наследуют особенности его орбитального вклада. Анализ спектральной функции со спиновым разрешением показывает, что все эти тривиальные состояния поляризованы по спину в плоскости.



Спектральные функции вдоль  $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$ -направления двумерной ЗБ в случае  $A^O \& Bi$ - (верхние панели) и  $A^T \& Bi$ -окончания (нижние панели) поверхностей. Левая, центральная и правая колонки соответствуют соединениям  $KNa_2Bi$ ,  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  соответственно. С правой стороны каждой панели величины вкладов орбиталей верхних атомов отражены радиусом кружков.

Тривиальные состояния отражаются как S1, S2, S3. Топологические состояния — как TS. В случае  $A^T \& A^T$ -окончаний соединений  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  топологические состояния выделены красными прямоугольниками

Рисунок 5.6 – Электронная структура поверхности соединений  $KNa_2Bi$ ,  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$

Четвертое поверхностное состояние является топологическим (TS) и располагается в проекции объемного континуума, обладая, таким образом, резонансным характером. Его формирование напрямую связано с инверсией состояний  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$ . Топологическая природа этого состояния также очевидна из его дисперсии, поскольку соединяет противоположные края запрещенной щели. В отличие от тривиальных состояний топологическое поверхностное состояние имеет сложный орбитальный состав. Вблизи уровня Ферми оно формируется преимущественно  $s^O$ -орбиталями и данный вклад сохраняется вплоть до 0.5 эВ. Начиная с этой энергии, оно сформировано орбиталями  $s^O$  и  $p_z$ , а также в меньшей степени  $p_{xy}$ . Наконец, в диапазоне энергий вплоть до 1.0 эВ существенный вклад в топологическое поверхностное состояние вносят как  $p_{xy}$ , так и  $p_z$ -орбитали. Топологические состояния защищены симметрией по обращению времени и по этой причине они являются устойчивыми к немагнитным поверхностным возмущениям. С другой стороны за счет поверхностных возмущений детали дисперсии данных состояний могут значительно изменяться. Такая защита отличает топологические состояния от тривиальных, которые легко подавляются при поверхностной пассивации [359, 360].

Электронные спектры соединений  $K_3Vi$  и  $Rb_3Vi$  в случае  $A^O \& Vi$ -окончания (вверху в центре и вверху справа соответственно) в целом аналогичны случаю  $KNa_2Vi$ . Эти соединения имеют только два тривиальных поверхностных состояния ( $S1$  и  $S2$ ), которые находятся вблизи края объемного континуума состояний тяжелых дырок, ближе к краю щели в точке  $\bar{X}$ . Данные особенности согласуются с меньшим значением  $H_\alpha^{surf}$  для  $p$ -орбиталей. Еще одна деталь в спектрах, которая отличает  $K_3Vi$  и  $Rb_3Vi$  от  $KNa_2Vi$ , связана с топологическим состоянием поверхности. А именно, имеется дополнительный вклад  $s^T$ -орбиталей в нижнюю энергетическую часть топологического поверхностного состояния при 0.8 ( $K_3Vi$ ) и 0.7 эВ (в  $Rb_3Vi$ ). Следует отметить, что большое положительное значение  $H_\alpha^{surf}$  для самой верхней  $s^O$ -орбитали не оказывает существенного влияния на дисперсию поверхностных состояний, но проявляется в небольшом вкладе данной орбитали вблизи  $\bar{\Gamma}$ -точки в состояниях  $S1$  и  $S2$ . Это подтверждалось вспомогательными расчетами в рамках метода сильной связи.

В случае  $A^T \& A^T$ -окончания поверхностей (нижние панели рисунка 5.6 все рассматриваемые соединения также демонстрируют сформированные тривиальные поверхностные состояния в локальной объемной щели. Одно из них расположено вблизи уровня Ферми, а второе находится примерно на 0.5–0.8 эВ выше. В отличие от случая  $A^T \& Bi$ -окончания, данные тривиальные состояния образованы в основном из  $s^T$ -орбиталями с дополнительным вкладом  $s^O$  и  $p$ -орбиталей вблизи точке  $\bar{\Gamma}$  для соединений  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$ . В соответствии с этим рассматриваемые тривиальные состояния наследуют свои свойства от проекции объемного континуума незанятой части спектра, образованного в основном  $s$ -орбиталями. Данная взаимосвязь обусловлена отрицательным вкладом  $H_\alpha^{surf}$  для  $s^T$ - и  $s^O$ -орбиталей.

Наконец, наиболее заметная особенность поверхностных спектров в случае  $A^T \& A^T$ -окончания соответствует топологическому поверхностному состоянию в  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$ . Данное состояние преимущественно образовано  $p$ -орбиталями с небольшой долей  $s^T$ -орбиталей, как и в случае  $A^O \& Bi$ -окончания. Топологическое состояние имеет бездисперсионный характер и возникает из-за отрицательного вклада  $H_\alpha^{surf}$  для  $p$ -орбиталей. Что еще более важно, оно сформировано набором почти квазидискретных зон. Эту дисперсию можно объяснить отрицательным значением  $H_\alpha^{surf}$ , которое простирается глубоко в подповерхностную область соединений. Для всех соединений нижняя часть топологического состояния в основном образована  $p_{xy}$ -орбиталями, тогда как вблизи уровня Ферми преобладают  $p_z$ -орбитали. Относительно малое значение  $H_\alpha^{surf}$  в  $KNa_2Bi$  незначительно влияет на его дисперсию и связана с появлением дополнительных объемных резонансов при  $\sim 1$  эВ вблизи края объемного континуума состояний тяжелых дырок.

В целом, рассмотренные детали электронной структуры исследуемых соединений обусловлены двумя основными факторами: зонной топологией и переносом заряда в области поверхности вследствие полярного характера химической связи при отсутствии доноров заряда для атомов висмута. Следовательно, рассмотренные выше электронные спектры чувствительны к пассивации поверхности, которая обеспечивает дополнительный перенос поверхностного заряда при возникновении новых доноров электронов.

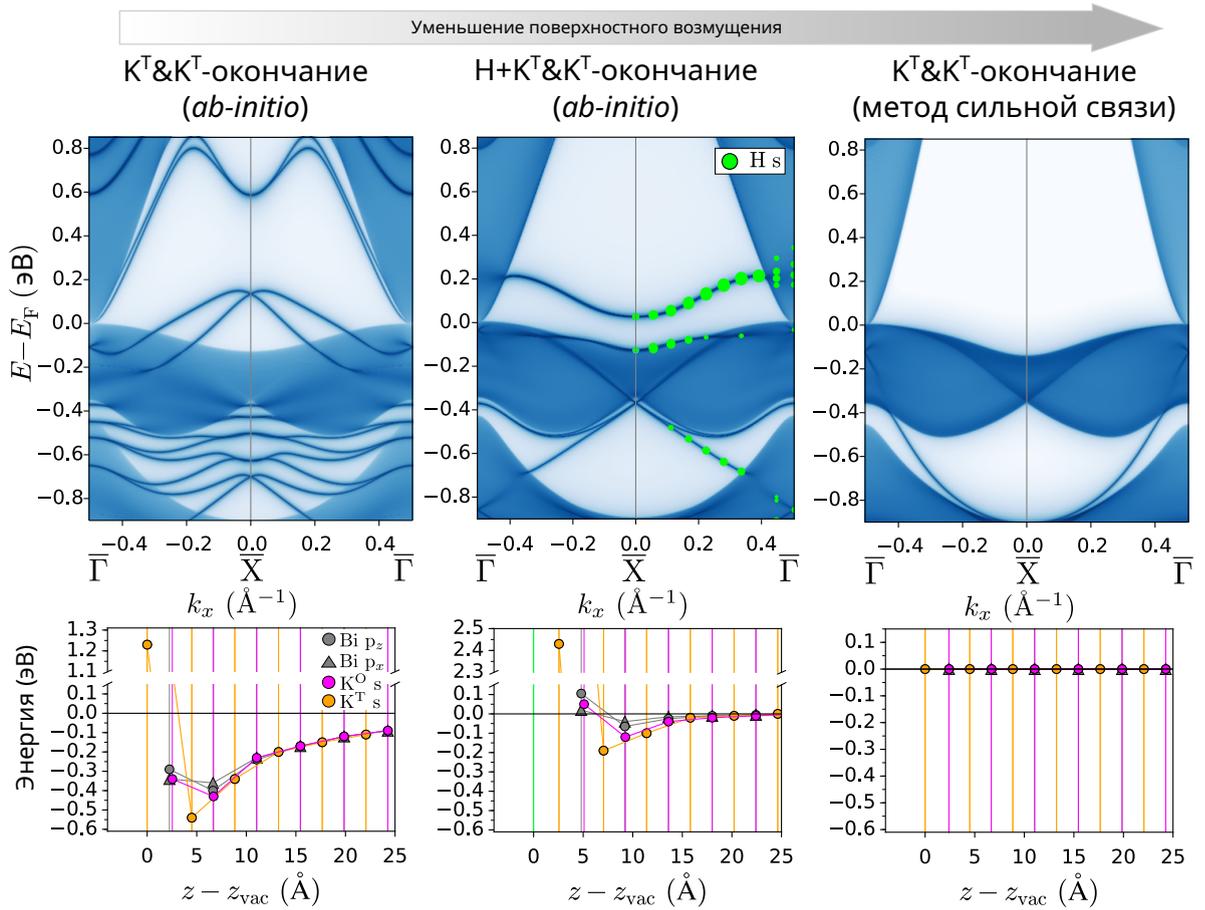
Чтобы охватить возможные возмущения поверхности, мы рассмотрим случай  $K^T \& K^T$ -окончания поверхности  $K_3Bi$  и сосредоточимся на ряде

особенностей в ее электронном спектре. Для сравнения электронная структура с дополнительным поверхностным адслоем водорода была рассчитана в рамках *ab initio* подхода (центральные панели рисунка 5.7). Также электронная структура исходного  $K^T \& K^T$ -окончания поверхности  $K_3Vi$  была оценена методом сильной связи (правая панель рисунка 5.7). Таким образом, представлены три спектра поверхности по мере убывания поверхностного возмущения слева направо

Максимальное возмущение поверхности наблюдается для чистого  $K^T \& K^T$ -окончания. Сопутствующие детали были описаны в предыдущем подразделе (левые панели рисунка 5.7 и нижняя центральную панель рисунка 5.6).

При пассивации поверхности адслоем водорода происходит дополнительный перенос заряда от водорода к атомам висмута (центральные панели рисунка 5.7). В результате вклад  $H_{\alpha}^{surf}$  подавляется по сравнению со случаем идеального исходного  $K^T \& K^T$ -окончания (левая и центральная нижняя панели рисунок 5.7). Здесь возмущение поверхности наблюдается только в самых верхних 10–11 атомных плоскостях (15 Å от границы с вакуумом). Таким образом, соответствующий спектр содержит незанятое тривиальное поверхностное состояние в локальной запрещенной щели, образованное атомами водорода. Другая часть состояний водорода участвует в формировании занятых тривиальных поверхностных состояний вблизи уровня Ферми вдоль валентного края. s-состояния водорода вносят вклад в топологическое поверхностное состояние в области спектра от  $\sim 0.5$  до  $\sim 0.8$  эВ. Следует отметить, что один и тот же эффект достигается при пассивации другими возможными восстановителями.

При использовании метода сильной связи спектр характеризуется отсутствием какого-либо поверхностного возмущения (правые панели рисунка 5.7). За счет этого прослеживается топологическая природа исследуемых соединений, поскольку в спектр характеризуется только топологическим  $h\nu$  поверхностным состоянием с точкой Дирака в области  $\sim 0.1$  эВ.



Верхние панели: Поверхностные спектральные функции соединения K<sub>3</sub>Bi вдоль направления  $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$  в случае (левые панели) K<sup>T</sup>&K<sup>T</sup>-окончания (расчеты *ab initio*), (центральные панели) K<sup>T</sup>&K<sup>T</sup>-окончания с дополнительным адслоем водорода [H+K<sup>T</sup>&K<sup>T</sup>-окончание] (*ab initio* расчеты) и (правые панели) K<sup>T</sup>&K<sup>T</sup>-окончание (модель сильной связи на основе *ab initio*). В случае H+K<sup>T</sup>&K<sup>T</sup>-окончания (центральная панель) вклады s-орбиталей водорода отмечены зелеными кружками в правой части панели. Нижние панели: соответствующие поверхностные в диагональные элементы Гамильтониана ( $H_{\alpha}^{\text{surf}}$ ) для каждого рассматриваемого случая

Рисунок 5.7 – Поверхностная электронная структура соединения K<sub>3</sub>Bi при различных значениях вклада поверхностного электростатического возмущения

Исследуемые соединения имеют аналоги среди топологических материалов со сходным типом химической связи с переносом заряда, связанным с заметной разницей электроотрицательностей между входящими в его состав атомами. Наибольшее сходство наблюдается с дираковским полуметаллом Na<sub>3</sub>Bi [38, 342, 361], который обладает тем же типом химической связи, но имеет гексагональную кристаллическую структуру типа Na<sub>3</sub>As, которая может быть получена из кубической структуры типа Li<sub>3</sub>Bi путем плавных геометрических

преобразований. При этом низкотемпературные модификации  $K_3Bi$  и  $Rb_3Bi$  относятся к  $Na_3As$ -типу. Экспериментальное наблюдение поверхностной электронной структуры (001)  $Na_3Bi$  выявило спектральную особенность вблизи объемной валентной зоны, вызванную потерей поверхностного заряда [342]. Данная потеря может быть возмещена путем пассивации поверхности атомами К. Наше настоящее исследование засвидетельствовало появление таких поверхностных особенностей состояний вблизи края запрещенной щели для всех указанных в заголовке соединений. Как показывает пример  $K^T \& K^T$ -окончания поверхности в  $K_3Bi$ , эти тривиальные состояния могут быть разрушены адслоем водорода, как и в случае пассивированного калием соединения  $Na_3Bi$ .

Топологический изолятор Кондо  $SmB_6$  [245] является примером соединения со сложным сценарием химического связывания, включающим как гомоядерные ковалентные химические связи, так и ионные взаимодействия. Полярность последних и связанные с этим некомпенсированные эффекты кристаллического поля на поверхности скола были являются причиной образования бездисперсионных тривиальных поверхностных состояний на поверхности  $SmB_6$ , обнаруженных как в фотоэмиссионных экспериментах, так и в первопринципных расчетах [341]. Таким образом в этом случае прослеживается сходство с исследуемыми соединениями.

Стоит отметить, что соединения с чисто ковалентной неполярной связью также подвержены образованию тривиальных поверхностных состояний, индуцированных вследствие формирования оборванных связей. Например, соединения  $HgX$  ( $X = Te, Se, S$ ) с ковалентно связанными алмазоподобными решетками демонстрирует сходство с рассматриваемыми в некоторых аспектах их объемной зонной структуры и топологии. Тривиальные поверхностные состояния, связанные с образованием состояний оборванных связей в указанных соединениях, наблюдались как в первопринципных [362], так и в модельных расчетах на основе метода сильной связи [126, 363]. В отличие от указанных соединений, тривиальные поверхностные состояния в рассматриваемых интерметаллидах были получены только с помощью первопринципных расчетов. Кроме того, ненулевое поверхностное возмущение может быть индуцировано в  $HgX$  ( $X=Te, Se, S$ ) за счет напряжений на

затворе, что приводит к формированию поверхностных состояний подобным тем, которые наблюдались в текущем исследовании.

## 5.2 Влияние гидростатического сжатия на электронную структуру соединения $\text{KNa}_2\text{Bi}$

Расчет электронной структуры производился на основе метода PAW при использовании кода VASP [139, 140]. В расчетах был применен PBE обменно-корреляционный функционал в рамках обобщенного градиентного приближения [283]. Гамильтониан содержит скаляр-релятивистские поправки и вклад SOV [364, 365]. Для интегрирования по зоне Бриллюэна была выбрана сетка размерности  $8 \times 8 \times 8$ . Объемные модели сильной связи были построены при использовании кода WANNIER90 [302] с базисом, содержащим шесть спинорных  $p$ -орбитали висмута ( $|p_x^\uparrow\rangle, |p_y^\uparrow\rangle, |p_z^\uparrow\rangle, |p_x^\downarrow\rangle, |p_y^\downarrow\rangle, |p_z^\downarrow\rangle$ ) и  $s$ -орбитали атомов щелочных металлов ( $|s^\downarrow\rangle, |s^\uparrow\rangle$ ). На основе параметров объемного гамильтониана были построены модели поверхности, на основе которых затем применялся метод рекурсивных функций Грина [324, 325]

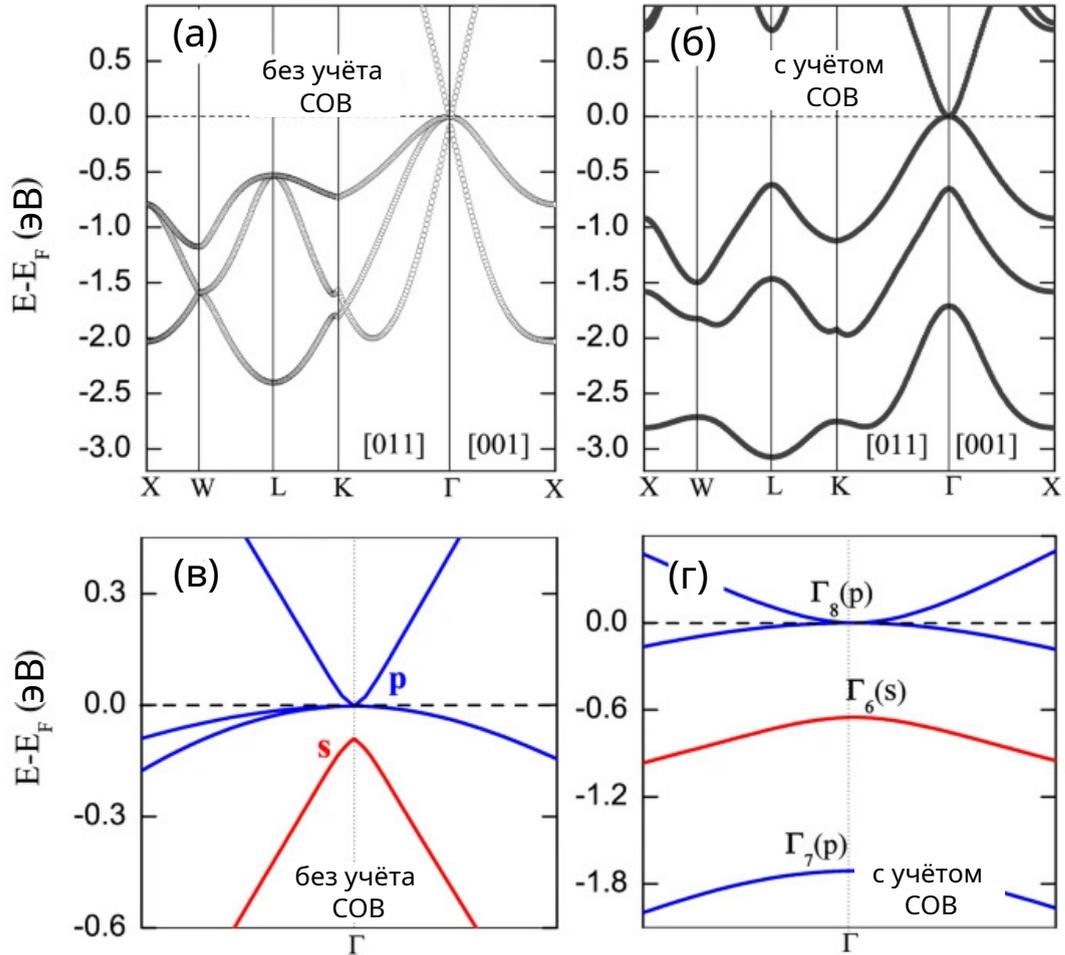
$\text{KNa}_2\text{Bi}$  кристаллизуется в кубической структуре (пространственная группа  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ), которая сформирована четырьмя гранецентрированными подрешетками, смещены на величину  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  в направлении диагонали. Подрешетки, которые соответствуют атомам натрия являются эквивалентными относительно операции трансляции. Параметр решетки  $a = 7.97 \text{ \AA}$  был получен в результате проведенной релаксации и несколько ниже экспериментального значения —  $7.896 \text{ \AA}$ . Положения атомов представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Параметры решетки ( $a$ ) и межатомные расстояния между атомом висмута и атомами щелочных металлов (в  $\text{\AA}$ )

Положение	$\text{KNa}_2\text{Bi}$		$a$	K-Bi	Na-Bi
$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$	K	теория	7.97	3.98	3.45
$\pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	Na	эксперимент	7.896	3.95	3.42
(0,0,0)	Bi				

На рисунке 5.8 продемонстрировано влияние SOV на электронную структуру  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ . Очевидно, что низкоэнергетические электронные свойства

$\text{KNa}_2\text{V}_i$  определяются дисперсией состояний, расположенных в области точки  $\Gamma$ , поскольку вне данной области валентная зона и зона проводимости хорошо разделены. Расположение зон, а также особенности инвертирования вкладов для данных состояний продемонстрированы на рисунке 5.8.в,г.



С учетом СОВ и (б) без учета СОВ. (в,г) Дисперсия объемных состояний в области  $\Gamma$ -точки 3D ЗБ. Для демонстрации эффекта инвертирования, зоны, образованные орбиталями s-типа и p-типа, указаны красным и синим цветом, соответственно

Рисунок 5.8 – Электронная структура объемного  $\text{KNa}_2\text{V}_i$

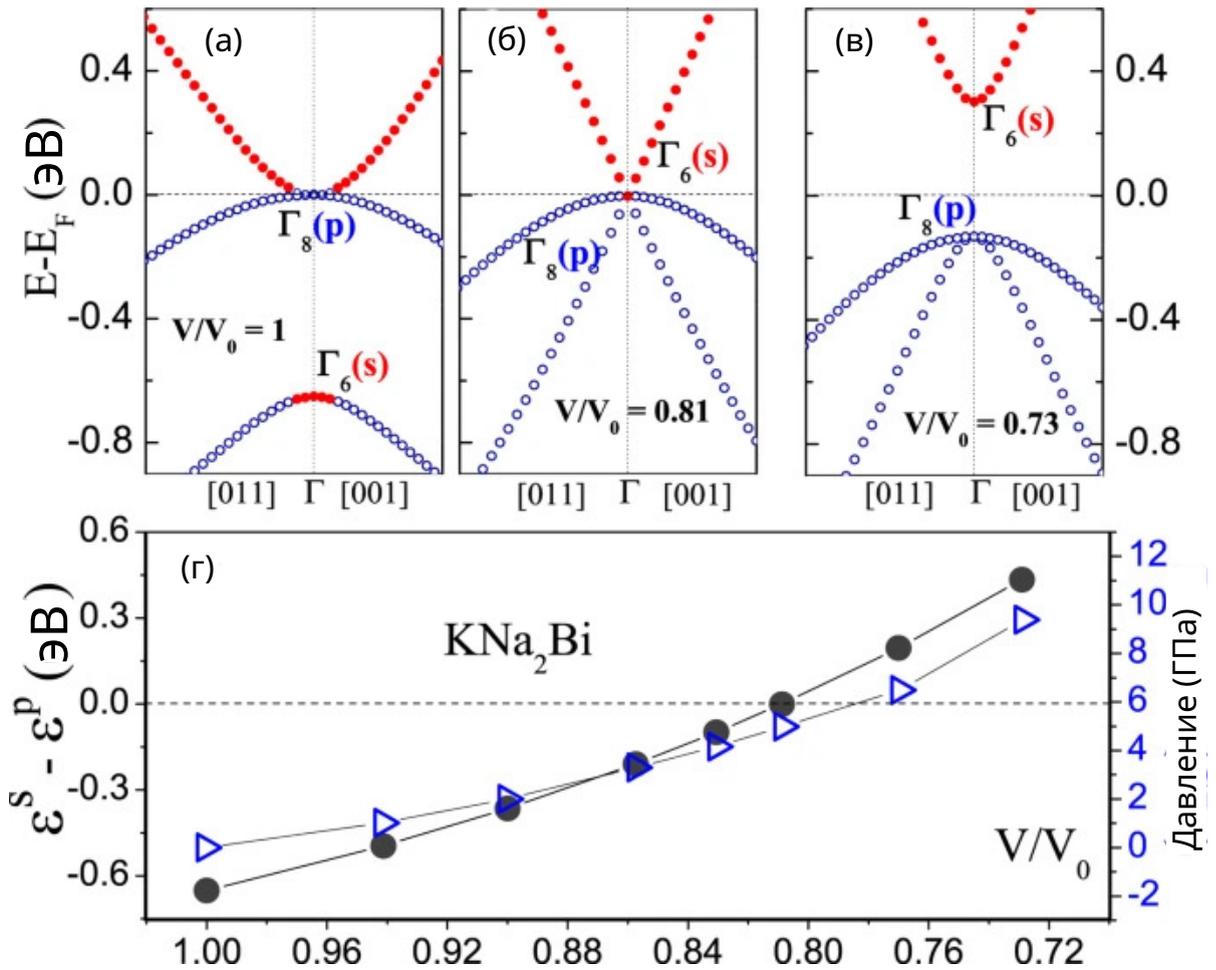
В отсутствие СОВ три зоны, образованные линейной комбинацией p-орбиталей, вырождены в точке  $\Gamma$  на уровне Ферми, а зона s-типа расположена ниже по энергии (рисунок 5.8.в). Учет СОВ значительно модифицирует электронную структуру валентных зон (рисунок 5.8.г): происходит снятия указанного трехкратного вырождения с образованием двух зон (соответствует неприводимому представлению  $\Gamma_8$  и отщепленной зоне ниже по энергии, что соответствует неприводимому представлению  $\Gamma_7$ ). Зона, образованная орбиталями s-типа (неприводимое представление  $\Gamma_6$ ) теперь находится в

области энергии между  $\Gamma_8$  и  $\Gamma_7$ . Таким образом, как с учетом СОВ, так и без его учета соединение  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  является бесщелевым полуметаллом, в котором зона проводимости и валентная зона вырождены в точке  $\Gamma$ . При этом учет СОВ не может снять вырождение  $\Gamma_8$ , что является следствием кубической симметрии кристалла.

Другой особенностью является инверсия зон в области точки  $\Gamma$ . При нормальном порядке следования зон край валентной зоны образован р-орбиталями  $\text{Bi}$ , а край зоны проводимости — s-типа. Однако в соединении  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  зона  $\Gamma_6$  расположена ниже по энергии, чем зона  $\Gamma_8$ , образованная р-состояниями висмута. Энергетическая щель, таким образом,  $(\epsilon_S(\Gamma_6) - \epsilon_P(\Gamma_8))$  является отрицательной: около  $-0.09$  эВ в расчете без учета СОВ и возрастает до  $-0.65$  эВ с его учетом.

Далее было проанализировано влияние гидростатического сжатия решетки на электронную структуру  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ . На рисунке 5.9 представлена эволюция электронных состояний в присутствии давления в окрестности точки  $\Gamma$ . При достаточно низких значениях давления соединение по-прежнему представляет собой полуметалл с касанием валентной и проводящей зон в точке  $\Gamma$  и инвертированной электронной структурой. При этом сжатие также приводит к уменьшению щели между  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$ . Значение величины энергетической щели с давлением показано на рисунке 5.9.г. При  $V/V_0 \sim 0.81$  щель исчезает, и все три зоны становятся вырожденными на уровне Ферми (рисунок 5.9.б). В точке пересечения две зоны обладают дисперсией конуса Дирака. При этом точку Дирака пересекает третья зона. Последующее увеличение давления открывает энергетическую щель между валентной зоной и зоной проводимости. Одновременно исчезает инвертированный характер электронной структуры в области точки  $\Gamma$ , т.е. последовательность зон соответствует случаю тривиального полупроводника, т.е. зона, образованная орбиталями s-типа ( $\Gamma_6$ ), теперь находится выше по энергии зоны  $\Gamma_8$ , образованной орбиталями р-типа (рисунок 5.9.в).

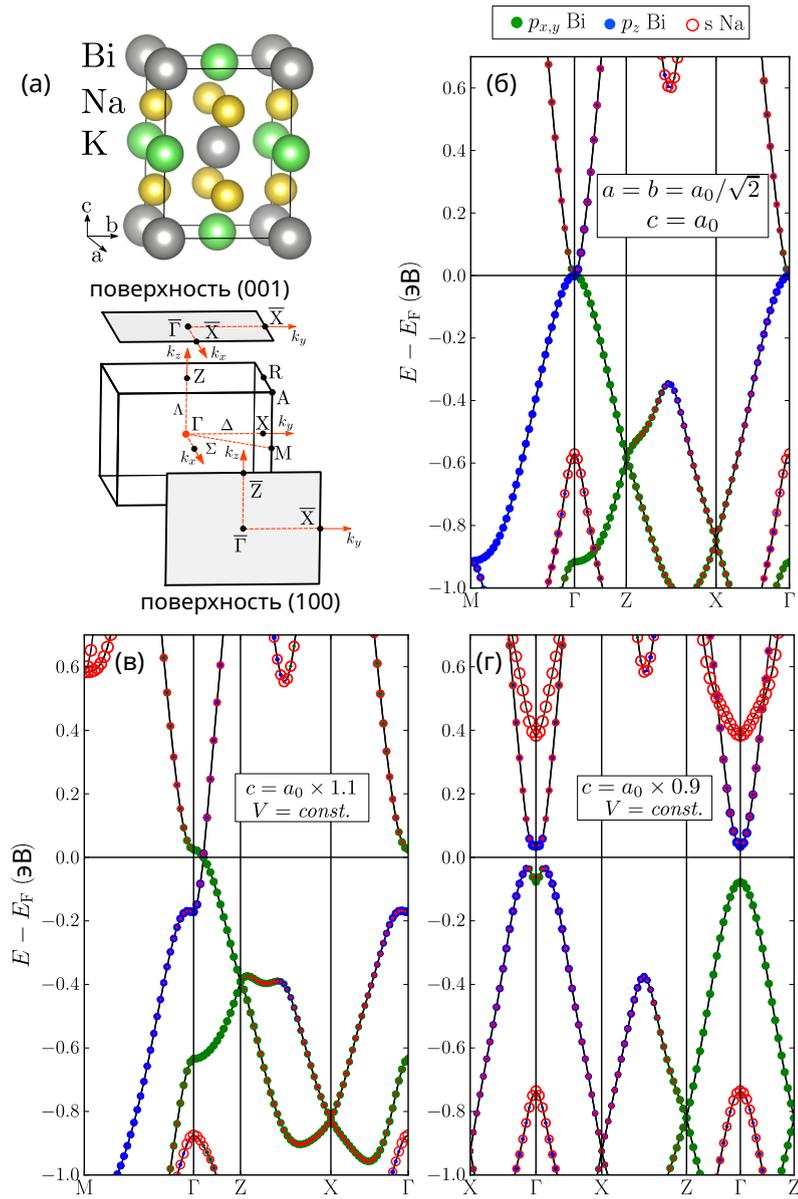
Аналогичный топологический фазовый переход полупроводник-полуметалл также был обнаружен в кристаллах  $\text{HgCdTe}$  [366]. При подборе состава легирующих элементов зонная структура полупроводника становится бесщелевой при критическом значении концентрации кадмия, а в центре ЗБ появляется дисперсия зон, соответствующая образованию конуса Дирака.



(а) при  $V_0$  (давление  $P = 0$ , фаза топологического полуметалла), (б)  $V/V_0 = 0.81$  ( $P \sim 5$  ГПа, точка топологического фазового перехода) и (в)  $V/V_0 = 0.73$  ( $P \sim 9.4$  ГПа, фаза топологически тривиального полупроводника). Не закрашенные синие кружки отражают зоны, сформированные р-орбиталями висмута, а закрашенные красные — s-орбиталями щелочных металлов. (г) Энергетическая щель ( $\epsilon_S(\Gamma_6) - \epsilon_P(\Gamma_8)$ ) как функция объема (черные точки). Не закрашенные треугольники демонстрируют значения давлений как функцию от  $V/V_0$ . Положительное значение соответствует фазе топологически тривиального полупроводника, отрицательные — фазе топологического изолятора

Рисунок 5.9 – Эволюция электронной структуры соединения  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  в случае электростатического сжатия решетки

Топологическими свойствами соединения  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  также можно управлять за счет приложения внешнего одноосного сжатия, что нарушает кубическую симметрию. В рамках проведенных исследований подобная деформация была приложена вдоль направления  $[001]$  (ось  $c$ ). Таким образом, происходит снижение кристаллической симметрии до тетрагональной (рисунок 5.10.а).



(а, верхняя панель) атомные позиции в случае тетрагональной структуры и (б, нижняя панель) высокосимметричные точки соответствующей объемной ЗБ и ее проекции вдоль  $[001]$  и  $[100]$  направлений поверхностной ЗБ. (б–г) Объемная электронная структура, рассчитанная (б) без приложения внешних возмущений и (в,г) в случае одноосного сжатия/растяжения при постоянном объеме

Рисунок 5.10 – Эволюция электронной структуры соединения  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  в случае электростатического сжатия решетки

В рамках работы было получено, что система реагирует по-разному в зависимости от того, происходит сжатие или же растяжение. Так, при расширении материал переходит в фазу трехмерного топологического полуметалла Дирака, а при сжатии — в фазу ТИ. В обоих случаях сохраняется инвертированный порядок зон в окрестности точки  $\Gamma$ , что является важным

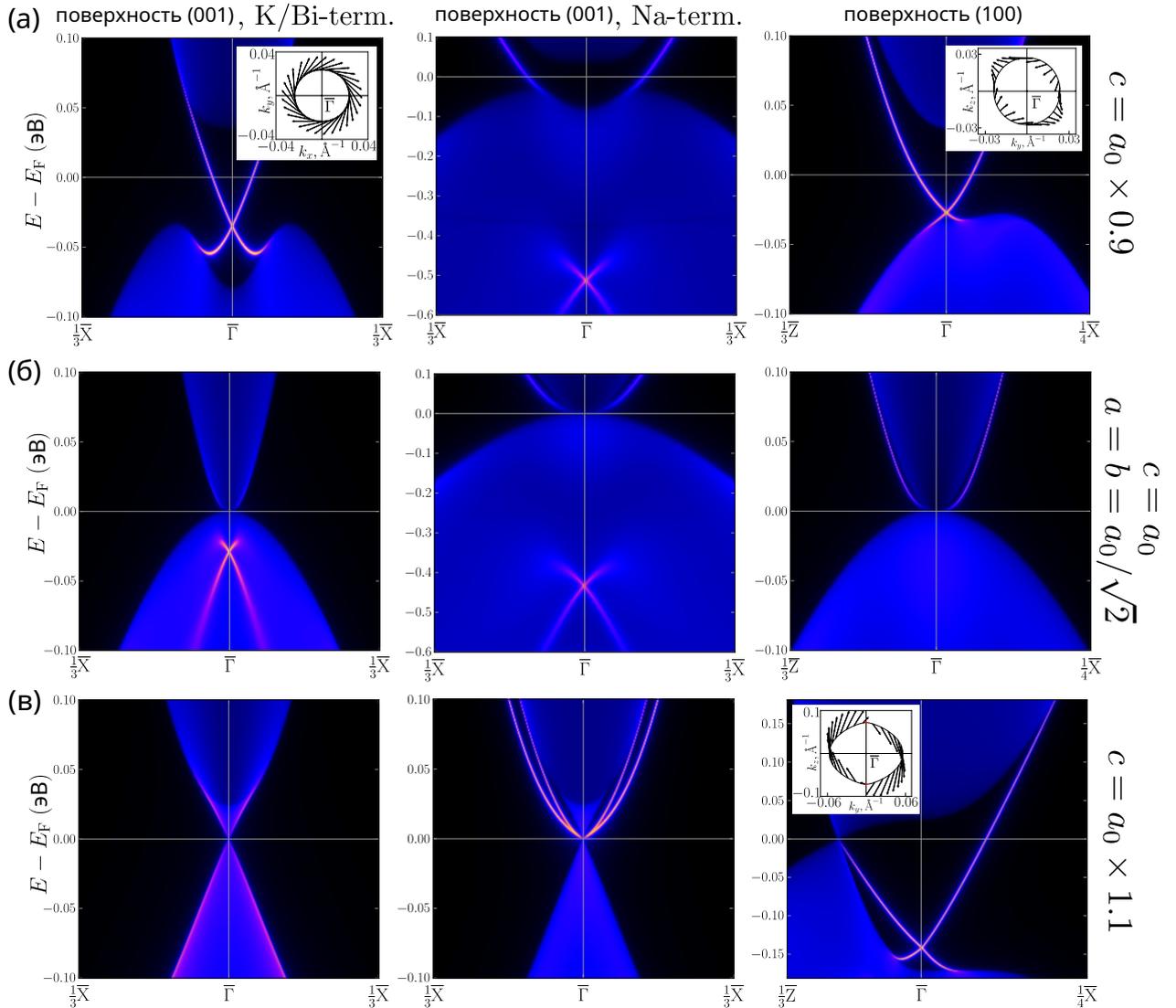
признаком нетривиального характера зонной топологии. На рисунке 5.9.а,б показана электронная структура  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ , рассчитанная с  $c = a_0 \pm 10\%$  при постоянном объеме. Последующая оптимизация кристаллической структуры не вносит качественные изменения в представленные спектры. Для облегчения сравнения была также использована примитивная тетрагональная элементарная ячейка при расчете электронной структуры недеформированного соединения (рисунок 5.10.б).

Когда одноосное сжатие нарушает кубическую симметрию, происходит снятие вырождения  $\Gamma_8$ , что формирует энергетическую щель в точке  $\Gamma$  между валентными состояниями, образованными орбиталями  $\text{Bi } p_{x,y}$ -типа, и зоной проводимости, сформированной, в основном,  $p_z$ -орбиталями висмута (рисунок 5.10.г). При этом в области точки  $\Gamma$  индуцируется непрямая энергетическая щель вследствие инверсии зон между состояниями  $p_{x,y}$  и  $p_z$  состояниями. Поскольку инвертированный порядок зон в точке  $\Gamma$  сохраняется, электронная структура имеет топологически нетривиальный характер.

Топологически характер электронной структуры проявляется в формировании ТПС на границе с вакуумом. Для того, чтобы продемонстрировать данную особенность поверхностной электронной структуры, были рассчитаны спектральные функции полубесконечных поверхностей в случае  $\text{Bi}\&\text{K}$ - и  $\text{Na}$ - окончаний поверхности (001), а также окончание (100) поверхности (рисунок 5.11). На рисунках на вставках также приведены соответствующие изоэнергетические спектры, соответствующие уровню Ферми. В случае отсутствия деформации (рисунок 5.11.б), поверхностные состояния дираковского типа находятся в области проекции валентных зон, что приводит к их гибридизации с объемными электронными состояниями. Данные ТПС хорошо заметны на поверхности (001) (рисунок 5.11.б, слева, посередине). Точка Дирака поверхностных состояний располагается примерно на 0.03 эВ (0.45 эВ) ниже уровня Ферми в зависимости от окончания поверхности.

В случае  $\text{Bi}\&\text{K}$ -терминированной (001) поверхности и одноосного сжатия решетки точка Дирака ТПС расположена области запрещенной щели (рисунок 5.11.а, левая панель). При этом спиновая текстура в верхней части конуса имеет закрутку по часовой стрелке. В случае  $\text{Na}$ -окончания и (001) поверхности точка Дирака находится внутри проекции объемных валентных

зон (рисунок 5.11.а, средняя панель). Однако имеет место другое поверхностное состояние, которое отщепляется от краев зон проводимости, но при касании проекции валентных зон данное состояние теряет поверхностный характер. Конус также наблюдается на (100) поверхности (рисунок 5.11.а, правая панель). В данном случае спиновая текстура сильно искривлена из-за нарушения  $C_4$ -симметрии в плоскости (z,y). Отметим, что каждый слой вдоль направления [100] состоит из четырех кристаллографически неэквивалентных атомов.



Для Bi&K-окончание (левые панели), Na окончания (центральные панели) (001) поверхности и для (100) поверхности (правые панели). Рассмотрены случаи (а) одноосного сжатия, (б) равновесных параметров решетки и (в) одноосного растяжения. Вставки отражают изоэнергетический спектр и соответствующие компоненты спина в плоскости

Рисунок 5.11 – Электронная структура поверхности в модели сильной связи, полученной на основе первопринципных расчетов

Важной особенностью электронного спектра в случае одноосного расширения является сохранение бесщелевого характера объемной электронной структуры (рисунок 5.10.с). При этом также происходит снятие вырождения в точке  $\Gamma$  при смещении вдоль оси  $k_z$  (в направлении  $\Gamma$ -Z) на величину  $\pm k_z \sim 0.2\pi/c$  (положение зависит от величины приложенной деформации). При формировании бесщелевого пересечения зон вдоль данного направления, имеющих дисперсию конуса Дирака, одна из ветвей формируется  $V_i$   $p_{x,y}$ -орбиталями, а другая —  $V_i$   $p_z$  орбиталями. Поскольку обе зоны двукратно вырождены, каждая точка Дирака трехмерного конуса соответствует четырехкратному вырождению спектра.

Формирование объемных конусов Дирака совместно с рассмотренным выше инвертированным порядком зон в области точки  $\Gamma$  предполагают существование нетривиальных поверхностных состояний (так называемых Ферми арок). В случае (001) поверхности проекция объемных электронных состояний находится в одной и той же области спектра, что и топологические состояния, индуцированные за счет инверсии зон в точке  $\Gamma$ . Поверхность Ферми в данном случае представляет собой точку. ТПС проявляются вблизи краев проекции валентной зоны и зоны проводимости с пересечением в точке  $\Gamma$  (рисунок 5.10.в, левая панель).

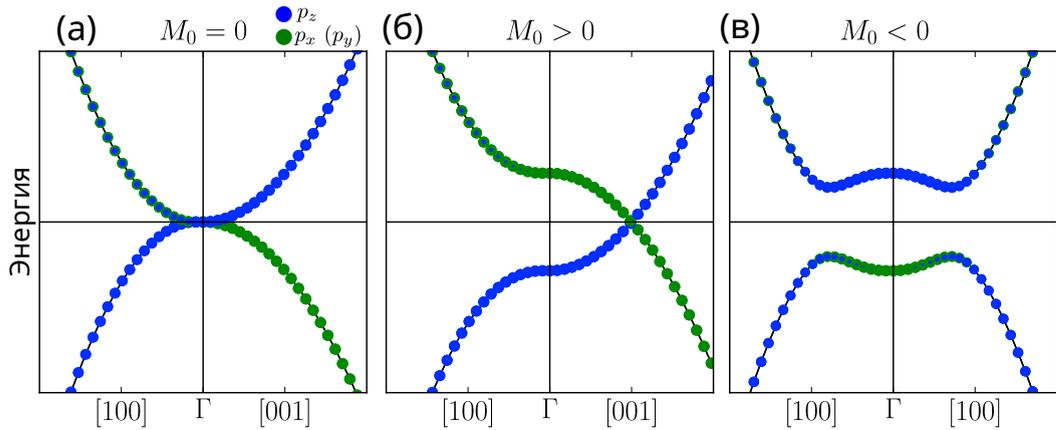
Однако на поверхности (100) проекция точек Дирака объемного соединения и ТПС разделены в спектре (рисунок 5.10.в, правая панель). Поверхность Ферми в данном случае образуется двумя полуокружностями Ферми арок, которые замыкаются двумя точками, соответствующими проекции объемных узлов Дирака. Спиновая текстура Ферми арок имеет винтовую структуру, где величина спина в особых точках равна нулю.

Для описания дисперсии зон в области точки  $\Gamma$  в случае внешнего одноосного растяжения/сжатия была рассмотрена низкоэнергетическая модель в рамках  $k \cdot p$ -приближения [367] с учетом симметрии вращения ( $C_4$  вдоль оси  $z$ ), симметрии по обращению времени и инверсионной симметрии. Поскольку инвертированный зонный порядок в окрестности  $\Gamma$  является характерной чертой рассматриваемого соединения и сохраняется при любой одноосной деформации, состояния  $s$ -типа не учитывались. В качестве базисных используются только низкоэнергетические электронные состояния в области точки  $\Gamma$ , которые в основном формируются на основе  $V_i$   $p_{x,y,z}$ -орбиталей:  $P_x^-, \uparrow$ ,

$P_z^-, \uparrow\rangle, P_x^-, \downarrow\rangle$  и  $P_z^-, \downarrow\rangle$ . Верхний индекс указывает на четность, а стрелка — спин. Вследствие изотропии в плоскости компоненты  $P_x^-, \uparrow (\downarrow)\rangle$  взаимозаменяемы. Также учитывается взаимодействие базисных состояний с одинаковой четность. В приведенном базисе Гамильтониан можно записать следующим образом:

$$H(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} M(\mathbf{k}) & Ak_z k_+ & 0 & B^*(\mathbf{k}) \\ Ak_z k_- & -M(\mathbf{k}) & B^*(\mathbf{k}) & 0 \\ 0 & B(\mathbf{k}) & M(\mathbf{k}) & -Ak_z k_- \\ B(\mathbf{k}) & 0 & -Ak_z k_+ & -M(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Здесь  $M(\mathbf{k}) = M_0 - M_1 k_z^2 - M_2(k_x^2 + k_y^2)$ ,  $B(\mathbf{k}) = \beta k_+^2$ ,  $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$ . Таким образом, параметрами модели являются  $M_{0,1,2}$ ,  $A$  и  $\beta$ . Зонная топология, в основном, определяется параметром  $M_0$ , который соответствует разнице в энергии между базисными орбиталями. Другие параметры фиксируются в рамках вычислений:  $M_1 = 1.0$  эВÅ<sup>2</sup>,  $M_2 = -1.0$  эВÅ<sup>2</sup>,  $A = 1.0$  эВÅ<sup>2</sup>, и  $\beta = 1.0$  эВÅ). Если  $M_0 M_1 < 0$ , то система соответствует фазе топологического изолятора, тогда как при  $M_0 M_1 > 0$  соответствует фазе дираковского полуметалла. Спектр Гамильтониана находится следующим образом,  $E = \pm \sqrt{M^2(\mathbf{k}) + \beta^2 k_+^2 k_-^2 + A^2 k_z^2 k_+ k_-}$  и представлен на рисунке 5.12.



(a)  $M = 0$ , (б)  $M > 0$  and (в)  $M < 0$ . Размер зеленых (синих) кружков отражает величину вклада  $|P_{x(y)}^-, \uparrow (\downarrow)\rangle$  ( $|P_z^-, \uparrow (\downarrow)\rangle$ ) состояний

Рисунок 5.12 – Дисперсия электронных состояний, полученных на основе Гамильтониана  $H(\mathbf{k})$  (уравнение 5.6)

Рассмотрим три возможные ситуации:  $M_0 = 0$ ,  $M_0 > 0$  и  $M_0 < 0$ . В случае, когда  $M_0 = 0$  (рисунок 5.12.а), электронный спектр соответствует бесщелевому

полуметаллу, когда две зоны с параболической дисперсией соприкасаются в точке  $\Gamma$ . Данная точка, таким образом, имеет четырехкратное вырождение. Данная конфигурация выполняется в случае кубической симметрии кристалла, когда энергии базисных орбиталей одинаковы. При  $M_0 \neq 0$  (одноосное сжатие или растяжение кристалла) происходит снятие указанного вырождения зон в точке  $\Gamma$ , и энергия  $E(|P_z, \uparrow (\downarrow) \rangle)$  находится выше (ниже) по сравнению с  $E(|P_{x(y)}, \uparrow (\downarrow) \rangle)$ , что соответствует  $M_0 < 0$  ( $M_0 > 0$ ). В случае  $M_0 > 0$  (рисунок 5.12.б) запрещенная щель не является глобальной, а электронная структура соответствует фазе дираковского полуметалла с точками Дирака, расположенными при  $\mathbf{k} = (0, 0, \pm \sqrt{M_0/|M_1|})$ . Также вдоль направления  $k_x$  зоны имеют параболическую дисперсию. Случай  $M_0 < 0$  (рисунок 5.12.в) соответствует фазе ТИ с образованием гибридной щели. Все три представленные ситуации полностью соответствуют изложенным ранее результатам, полученным в рамках метода сильной связи. Исследование четности занятых состояний в TRIM-точках [133] свидетельствует о топологическом характере электронной структуры в случае фазы топологического изолятора, когда  $\mathbb{Z}_2 = (1; 0, 0, 0)$ . В случае дираковской фазы  $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ , что соответствует фазе слабого ТИ. Данный факт согласуется с тем, что топологического состояния дираковского типа наблюдается в электронной структуре (100) и (010) поверхностей.

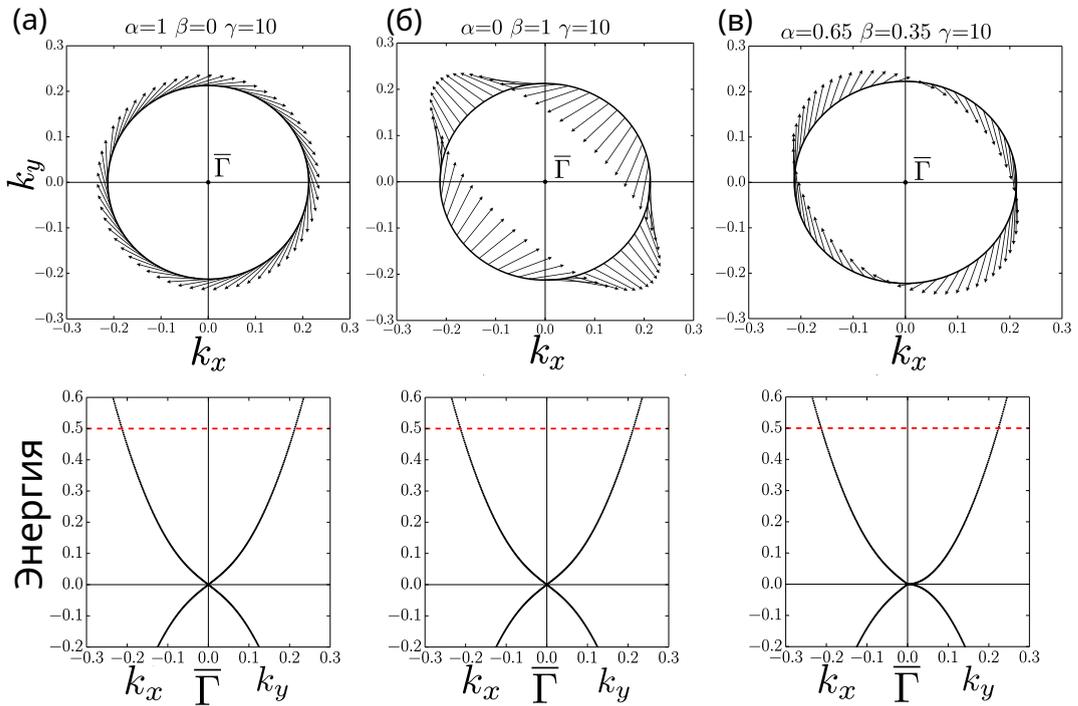
Для того, чтобы описать возможные спиновые текстуры рассмотрим двумерный Гамильтониан, содержащий спин-орбитальные вклады Рашбы и Дрессельхауз, а также дополнительный спин-кинетический вклад [368]:

$$H(\mathbf{k}) = \alpha(k_x\sigma_2 - k_y\sigma_1) + \beta(k_x\sigma_2 + k_y\sigma_1) + \gamma k^2\sigma_3. \quad (5.7)$$

Здесь  $k_x, k_y$  — компоненты вектора квазиимпульса,  $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ .  $\alpha$  и  $\beta$  определяют величину вкладов Рашбы и Дрессельхауз,  $\gamma$  — величину вклада спин-кинетического вкладов.  $\sigma_1, \sigma_2$  и  $\sigma_3$  — матрица Паули в спиновом пространстве. Первый и третий вклады являются изотропными, а вклад Дрессельхауз имеет  $C_2$  симметрию и может рассматриваться как кубическое искажение.

На рисунке 5.13 представлены три конфигурации спиновой текстуры, соответствующие рисунку 5.11. При одноосном сжатии (001) (рисунок 5.11.а, левая панель) спиновая текстура верхней части конуса Дирака имеет

закрутку по часовой стрелке без присутствия какой-либо деформации, которая качественно описывается при следующих параметрах:  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0$ ,  $\gamma = 10$  (рисунок 5.13.а). В этом случае вклад в плоские компоненты спина вносит только взаимодействие ТИ, а внеплоскостная компонента определяется спин-кинетическим вкладом. Существование ненулевой внеплоскостной компоненты спина также подтверждается нашими расчетами в рамках метода сильной связи. Спин-кинетический вклад также уменьшает радиус изоэнергетического контура и приводит к квадратичной дисперсии поверхностных состояний.



(а)  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 0$ ,  $\gamma = 10$ . (б)  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 10$ . (в)  $\alpha = 0.65$ ,  $\beta = 0.35$ ,  $\gamma = 10$ . Рассматриваемый энергетический уровень показан красной пунктирной линией

Рисунок 5.13 – Спиновая текстура поверхности ферми верхней части конуса Дирака на основе Гамильтониана 5.7

Спиновая текстура конуса Дирака на поверхности (100) (рисунок 5.11.а, правая панель) полностью описывается членом Дрессельхауз, имеющим  $C_2$  симметрию, т.е.  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 10$  (рисунок 5.13.б). Из рисунка видно, что текстура сильно искривлена из-за нарушения вращательной  $C_4$  симметрии на поверхностях (100) и (010) вследствие деформации вдоль направления [001]. Подобное искривление также наблюдалось в спиновой текстуре объемных состояний соединения HgTe [369] в случае деформации растяжения.

Наиболее интересным является случай поверхности (100) при одноосном расширении (рисунок 5.11.в, правая панель). Если в предыдущих случаях спиновую текстуру можно было описать с помощью либо вклада Рашбы, либо вклада Дрессельхауса, то в рассматриваемой ситуации необходимо учитывать все три члена в Гамильтониане. Различие в величине между  $\alpha$  и  $\beta$  приводит к спиральности спина, поэтому при  $\alpha = \beta$  спин будет направлен строго вдоль положительной (отрицательной) оси  $k_y$  в зависимости от того знака  $k_x$ . Наконец, спин-кинетический вклад приводит к большей изотропии дисперсии. Без учета данного вклада ( $\gamma = 0$ ) в пределе  $\alpha = \beta$  изоэнергетический контур состоял бы из двух параллельных линий с противоположным направлением вращения. Если  $\alpha \neq \beta$ , то дисперсия вдоль направлений  $k_x$  и  $k_y$  различается (рисунок 5.13.в). Также при  $k_x = 0$  плоскостные компоненты спина исчезают, что соответствует объемным точкам Дирака. Таким образом, используя простую  $k \cdot p$ -модель возможно описать наиболее интересные конфигурации спиновых текстур на поверхностях  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ . Эта модель также может быть использована для родственных соединений с кубической симметрией.

### 5.3 Выводы по пятой главе

Представлено исследование электронной структуры и наиболее примечательных аспектов химической связи кандидатов в топологические изоляторы  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ . С применением первопринципных методов исследования демонстрируется формирование на (001) поверхностях данных соединений тривиальных поверхностных состояний, которые сохраняются в отсутствие дополнительного легирования. Также данные состояния не индуцируются при исследовании в рамках метода сильной связи, результаты которого могут быть рассмотрены как спектр границы с вакуумом в отсутствие дополнительных электростатических возмущений. Формирование тривиальных поверхностных состояний является прямым следствием полярного, делокализованного характера химической связи, что провоцирует перераспределение заряда и реконструкцию электронной плотности вблизи поверхности. При этом дисперсия топологического поверхностного состояния изменяется от простой конусообразной формы, получаемой на основе моделей сильной связи, до последовательности связанных зон со слабой дисперсией.

Данное описание электронной структуры поверхности имеет важное значение при характеристике поверхностной реакционной способности, поверхностного переноса заряда и других свойств на интерфейсе полярных топологических материалов.

Химическая связь в рассматриваемых соединениях носит, с одной стороны, ненасыщенный и металлический характер, а с другой стороны, формально может быть описана в рамках концепции Цингеля–Клемма переносом заряда от щелочных металлов к атомам висмута. На основе метода максимально локализованных функций Ванье была подтверждена высокая степень делокализации валентных состояний вследствие вклада  $s$ -орбитали щелочных металлов и их многоцентровому связыванию  $p$ -орбиталями висмута. Обрыв поверхности приводит к дефициту доноров заряда, что влияет на поверхностный потенциал и, как следствие, на диагональные матричные элементы гамильтониана. Поверхностные вклады в данные элементы можно рассматривать как возмущение, которое было проанализировано для обоих возможных окончаний (001). Знак данных вкладов зависит от выбранного окончания и существенно влияет на детали поверхностной зонной структуры. Дополнительная пассивация поверхности донорами электронов (водородом) уменьшает амплитуду и глубину поверхностного возмущения.

Полученные результаты могут быть обобщены не только на структурно и химически родственные системы типа  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , но и на более широкий круг топологически различных систем с особенностями химической связи, характерными для рассмотренных полярных интерметаллидов. В качестве наиболее прямых кандидатов можно назвать несимморфные кристаллы с фермионами в виде «песочных часов»  $\text{KHgX}$  ( $X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) [221] и  $\text{KZnX}$  ( $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) [370], полуметалл Дирака  $\text{LiZnBi}$  и полуметалл с нодальными зонами  $\text{Ca}_3\text{Sn}$  [371].

Топологический характер рассмотренных в данной главе соединений напрямую связан с особенностями дисперсии объемных состояний вблизи уровня Ферми. Чтобы проверить это, мы сравнили полученные результаты при использовании ряда обменно-корреляционных функционалов в рамках теории функционала плотности. Было показано, что исследуемые соединения не теряют топологический характер электронной структуры при улучшении учета обменно-корреляционного взаимодействия с применением улучшенных

обменно-корреляционных приближений (гибридных или MetaGGA). В соответствии с приведенными данными смена приближения для обменно-корреляционного функционала приводит к уменьшению значения величины запрещенной щели, которая определяется разностью энергии между  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_8$  состояниями ( $|\Delta_g|$ ). При этом уменьшение растет по мере увеличения степени химической точности приближения. Данный эффект является дополнительным свидетельством топологического характера электронной структуры и ранее наблюдалось для других топологических материалах, включая как подобные рассматриваемым соединениям топологические полупроводники  $\text{HgX}$  ( $X=\text{Te, Se, S}$ ) [271, 372, 373], так и тетрадимитоподобные топологические изоляторы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [10, 298, 355, 374]. О схожем поведении сообщалось в ряде работ для других улучшенных схем, как в рамках MBJLDA [375, 376], так и за пределами DFT ( $GW$ -приближение [271, 377]).

Рассмотрение влияния гидростатического сжатия на электронные свойства  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  выявило индуцирование топологического фазового перехода в фазу тривиального полупроводника. При значении сжатия, соответствующем топологическому переходу, электронная структура соединения характеризуется фазой дираковского полуметалла с формированием единственного конуса с точкой Дирака в центре ЗБ. Тривиальная фаза характеризуется нормальной последовательности зон в точке  $\Gamma$  без образования инвертированной запрещенной щели между зонами.

Нарушение кубической симметрии за счет одноосного сжатия индуцирует топологический фазовый переход в две различные фазы. При одноосном расширении соединение становится трехмерным дираковским полуметаллом с парой конусов Дирака вдоль  $\Gamma$ - $Z$  направления ЗБ. Это, в свою очередь, формирует на боковых поверхностях состояния арки Ферми. С другой стороны, одноосное сжатие ведет к формированию фазы топологического изолятора.

Аналогичные деформационные переходы ранее были предсказаны теоретически для соединений  $\alpha$ - $\text{Sn}$  и  $\text{HgTe}$  [126, 131, 373, 378, 379]. Также существование топологических поверхностных состояний при одноосной деформации  $\text{HgTe}$  также было продемонстрировано экспериментально в рамках ARPES-измерений [127]. В отсутствие давления, как и в случае  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\alpha$ - $\text{Sn}$  и  $\text{HgTe}$  являются бесщелевыми полуметаллами с инвертированной объемной зонной структурой в области точки  $\Gamma$  и поверхностными

состояниями, расположенными на краю зон проводимости и в области спектра, соответствующей проекции валентных зон, что указывает на нетривиальную топологию их электронной структуры [379]. Также эти полуметаллы переходят в фазу трехмерного топологического изолятора за счет приложения одноосного сжатия [131]. Таким образом, деформация индуцирует объемную запрещенную щель с образованием в данной области конуса Дирака [126, 131, 379]. Как и в случае  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ , бесщелевые поверхностные состояния в  $\text{HgTe}$  оказались чувствительными к выбору скола поверхности [127]. При одноосном растяжении соединения  $\text{HgTe}$  вырождение в точке  $\Gamma$  также снимается, но фундаментальная запрещенная зона не формируется. Как и в  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ , валентная зона и зона проводимости образуют пару точек Дирака на линии  $Z-\Gamma-Z$  [380].

## 6 Электронные свойства магнитных топологических изоляторов

В последнее время слоистые соединения с Ван дер Ваальсовыми взаимодействиями между структурными фрагментами привлекают все большее внимание как еще один класс квантовых материалов [381–384]. Особый интерес исследователей вызывают магнитные системы [383, 384], поскольку на их основе возможна реализация многих практически важных эффектов, таких как аномальный эффект Холла [385], гигантское магнетосопротивление [386], перенос спинового момента, позволяющих реализовать, например, прототипы магнеторезистивной оперативной памяти [3] или спинового транзистора [6]. Наиболее яркими примерами магнитных 2D Ван дер Ваальсовых соединений магнитное поведение которых изучено вплоть до толщины нескольких слоев в настоящее время являются  $\text{CrI}_3$  [387] и  $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$  [388], а также  $\text{VSe}_2$ ,  $\text{MnSe}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{GeTe}_2$  [384].

Магнитные ТИ представляют собой узкозонные полупроводниковые соединения, сочетающие нетривиальную зонную топологию и магнитный порядок [11]. В отличие от своих немагнитных аналогов, они могут формировать щелевые поверхностные состояния, за счет чего могут быть индуцирован экзотический тип топологического транспорта, что может привести к их потенциальному применению в спинтронике [389]. До сих пор магнитные ТИ создавались только путем легирования немагнитных ТИ 3d-элементами из переходных металлов. Однако такой подход приводит к сильно неоднородным магнитным [46] и электронным [390] свойствам этих материалов, ограничивая наблюдение важных эффектов очень низкими температурами [46]. Стехиометрическое хорошо упорядоченное магнитное соединение на основе Ван дер Ваальсовских систем, являющееся собственным магнитным топологическим изолятором, могло бы быть решением указанных проблем, но такого материала до сих пор не наблюдалось.

Относительная простота изготовления Ван дер Ваальсовских систем значительно облегчила их всестороннее изучение. Однако важный шаг к функционализации и контролируемому производству полученных гибридных систем оказался сложным. Один из возможных способов их получения — отслоение сверхтонких пластин от ферромагнитных Ван дер Ваальсовских кристаллов. Альтернативной стратегией является эпитаксиальный рост, при помощи которого на поверхности ТИ  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  был выращен двухмерный

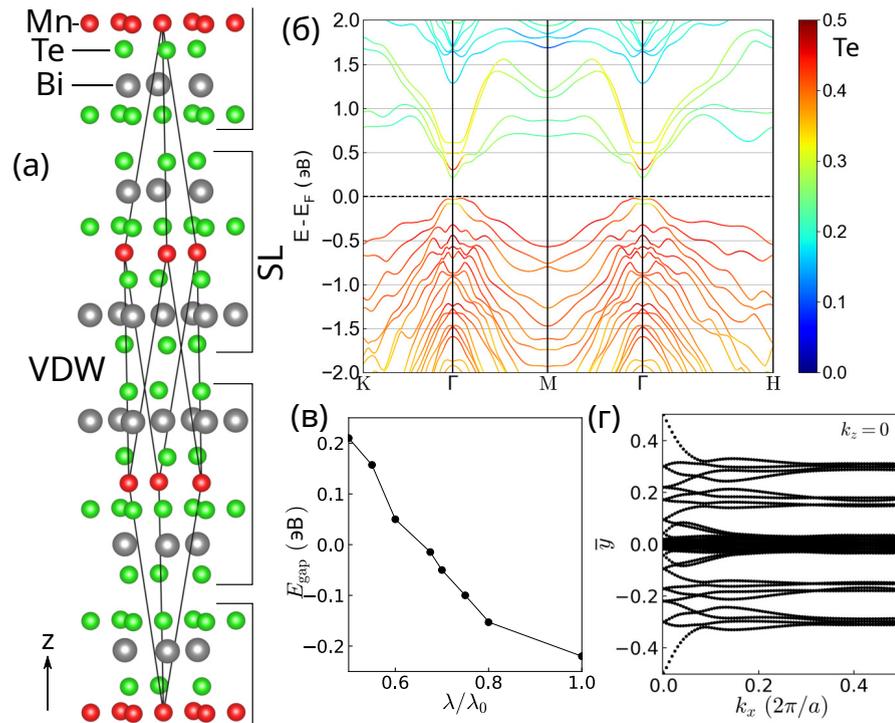
блок семислойного ферромагнитного слоя  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  [40]. Подобные системы позднее были теоретически предложены в качестве перспективной платформы для реализации квантованного аномального эффекта Холла и магнитоэлектрического эффекта при повышенных температурах [43, 44]. Позже сообщалось об эпитаксиальном росте многослойной гетероструктуры  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  [41], образованной последовательностью семислойных блоков  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  и пятислойных блоков  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

Возможными претендентами на роль магнитных топологических изоляторов являются родственные соединения, сформированные семислойными, также образующие гомологические ряды, а именно  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  и  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ . Здесь параметр  $n$  определяет количество вставок пятислойных блоков соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в матрицу магнитного полупроводника  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ , соответственно. Отметим, что результаты успешного синтеза соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  ранее были изложены в работе [42].

Результаты изложенных ниже исследований нашли отражения в следующих публикациях автора [71–73, 75, 78].

### 6.1 Электронная структура соединений $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$

Первое упоминание о  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  как о стабильном химическом соединении относится к 2013 году, когда он был синтезирован в виде порошка [42]. Тригональная структура (пространственная группа  $R\bar{3}m1$ ) данного соединения состоит из семислойных блоков, уложенных друг на друга в направлении  $[0001]$  и связанных друг с другом силами Ван дер Ваальса (рисунок 6.1.а). Вследствие магнетизма соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , в работе были рассчитана его магнитная конфигурация на основе расчета обменных интегралов. Результаты расчетов демонстрируют ферромагнитный порядок внутри семислойных блоков ( $J_{\parallel} \sim 0.09$  мЭВ/ $\mu_B$ ) и антиферромагнитный порядок между двумя ближайшими блоками ( $J_{\parallel} \sim -0.02$  мЭВ/ $\mu_B$ ). Энергия анизотропии равняется 0.225 мЭВ на атом Mn и свидетельствует в пользу ориентации магнитного момента ( $\pm 4.6 \mu_B$ ) вне плоскости. Таким образом, вследствие межслоевого антиферромагнетизма магнитная ячейка данного соединения содержит большее число атомов и сформирована шестью семислойными блоками.



(а) Кристаллическая структура  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Черными линиями выделена элементарная ячейка. Также выделены семислойные блоки (SL) и промежуток Ван дер Ваальса (VDW). (б) Электронная структура  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Цветовая шкала отражает величину вкладов p-орбиталей теллура. (в) Величина запрещенной щели ( $E_{\text{gap}}$ ) в зависимости от величины вклада спин-орбитального взаимодействия ( $\lambda$  — выбранная величина,  $\lambda_0$  — естественная величина данного вклада). (г) Ванье центры  $\bar{y}$ , рассчитанные вдоль  $k_x$  направления ЗБ

Рисунок 6.1 – Кристаллическая структура и электронные свойства соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$

Значение ширины запрещенной зоны, определенное из расчета GGA+U (приближение обобщенного градиента с поправкой Хаббарда U для 3d-состояний Mn), составляет  $\sim 220$  мэВ (рисунок 6.1.б). Чтобы определить, является ли данная щель отрицательной (инвертированной), были выполнены расчеты спектров при уменьшении константы спин-орбитальной связи  $\lambda$  от ее естественного значения  $\lambda_0$  до  $\lambda = 0.5\lambda_0$  (рисунок 6.1.в). Оказалось, что при  $\lambda/\lambda_0 \sim 0.675$  щель становится закрытой, а при других значениях  $\lambda/\lambda_0$  она отлична от нуля. Т.е. при  $\lambda/\lambda_0 < 0.675$  соединение становится топологически тривиальным полупроводником. Другое указание на нетривиальную топологию — инверсия вкладов в области центра ЗБ.

Из рисунка 6.1.б видно, что занятые состояния, в основном, сформированы вкладом Те за исключением области  $\Gamma$ -точки, где данный вклад имеет место в незанятой области спектра.

$\mathbb{Z}_2$ -классификация АФМ-изоляторов была введена [11] на основе  $S = \Theta T_{1/2}$  симметрии, которая входит в группу симметрий  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Здесь  $\Theta$  — симметрия по обращению времени,  $T_{1/2}$  — трансляционная симметрия примитивной решетки (полутрансляция вдоль оси  $z$ ). На основе четностей волновых функций было найдено, что  $\mathbb{Z}_2 = 1$ . Результат, полученный в рамках  $\mathbb{Z}_4$ -классификации, (раздел 1.2) подтверждает данный вывод ( $\mathbb{Z}_4=2$ ). Спектр Ванье центров  $\bar{y}$ , рассчитанный вдоль  $k_x$  направления ЗБ ( $k_z = 0$ ), находится в полном согласии с данными результатами, имея бесщелевой характер (рисунок 6.1.г). Данный спектр становится щелевым при  $\lambda/\lambda_0 < 0.675$ . При этом подобные расчеты, выполненные при  $k_z = \pi/a$ , дают щелевой спектр Ванье центров при любом значении  $\lambda/\lambda_0$ , что согласуется с инвертированием зон в точке  $\Gamma$ . Таким образом, приведенные результаты расчетов на основе четностей волновых функций, дисперсии Ванье центров, а также поведения щели при изменении параметра  $\lambda/\lambda_0$  свидетельствует, что  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  является антиферромагнитным топологическим изолятором (АТИ), а также магнитным ТИ высшего порядка.

На рисунке 6.2 представлена поверхностная электронная структура соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  в случае двух окончаний — (001) [панель (а)] и (100) [панель (б)]. В случае поверхности (001), которая является естественной поверхностью скола, происходит нарушение  $S$ -симметрии, что приводит к формированию обменной запрещенной щели величиной 88 мэВ в поверхностных состояниях конуса Дирака. Данная особенность в спектре является основой для реализации квантового аномального эффекта Холла и топологического магнетоэлектрического эффекта. Отметим, что подобного эффекта также можно добиться при формировании тонкого слоя данного соединения величиной в один блок на поверхности немагнитного топологического изолятора [43, 44]. В случае боковой поверхности (100)  $S$ -симметрия сохраняется, поэтому в данном случае сохраняется бесщелевой характер ТПС. Таким образом, приведенные результаты электронной структуры поверхности находятся в полном согласии с таковыми для объемного соединения.

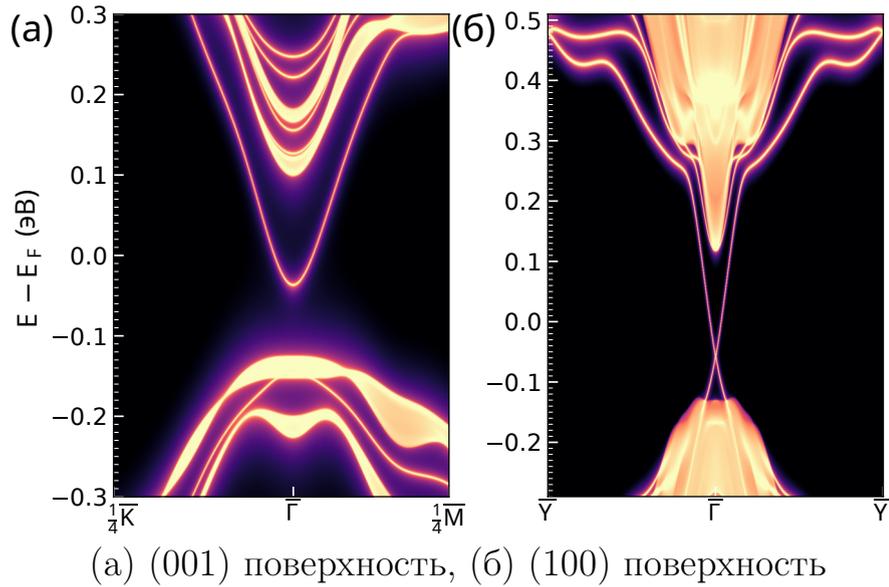


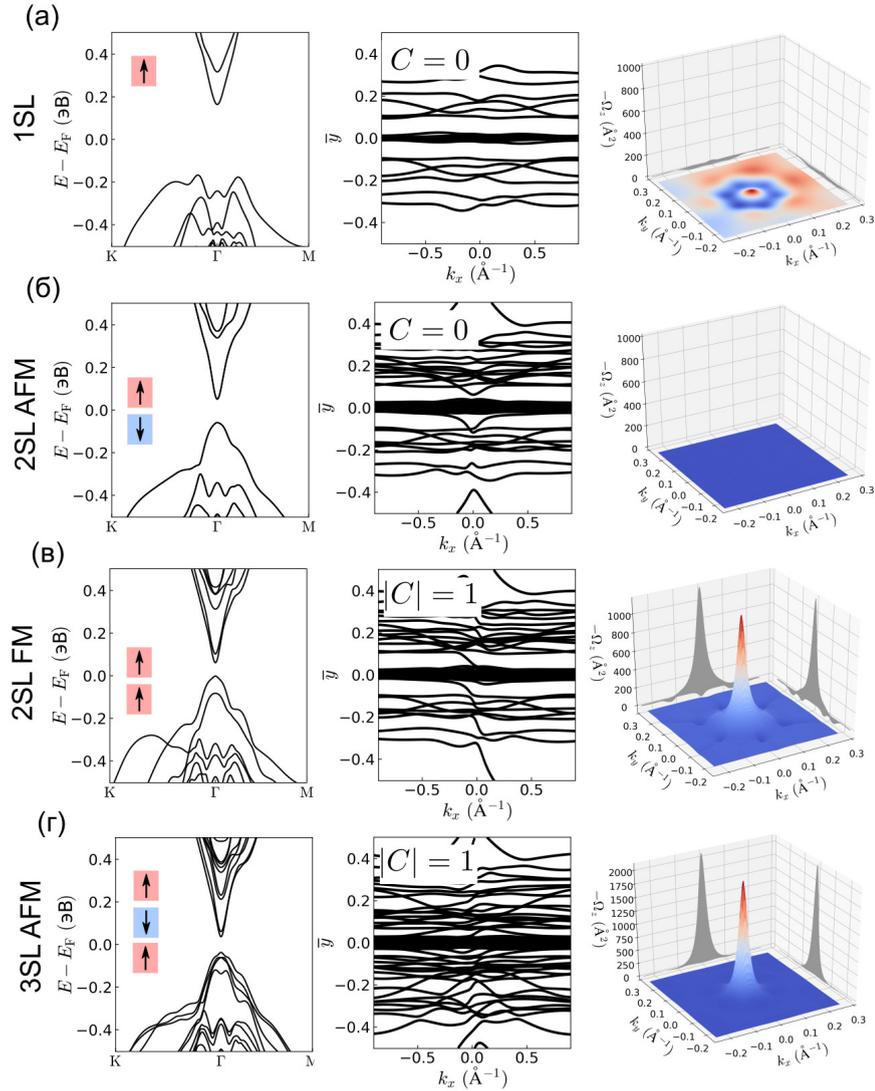
Рисунок 6.2 – Электронная структура поверхности  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$

Далее были рассмотрены тонкие электронные и топологические свойства тонких пленок соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Прежде всего была проведена магнитная характеристика таких систем. Так, на сравнение полных энергий двух магнитных конфигураций, соответствующих внутрислоевому ферромагнетизму и антиферромагнетизму, свидетельствует, что в данном случае внутрислоевой антиферромагнетизм выгоднее по энергии ( $\Delta E = 14.77$  мэВ). Внутрислойный ферромагнетизм также не зависит от толщины пленок  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ .

Для пленки толщиной два семислойных блока (2SL) расчеты полной энергии показывают, что межслоевое взаимодействие является антиферромагнитным, что приводит к компенсированному магнитному упорядочению также как это происходит в объемном материале. Увеличение толщины до 3SL сохраняет межслоевой обмен антиферромагнитным, но, поскольку число блоков нечетно, возникает нескомпенсированный магнитный момент. Подобно случаям толстых пленок 2SL и 3SL, также были получены антиферромагнитные нескомпенсированные и компенсированные конфигурации для более толстых пленок, состоящих из четного и нечетного числа семислойных блоков соответственно (таблица 6.1).

Электронный спектр семислойного блока соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  представлен на рисунке 6.3.а (левая панель). В хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [391] величина запрещенной щели составляет  $\sim 0.32$  эВ. Отметим также, что в работе [392] была получена запрещенная щель величиной 0.73 эВ. Рассмотрение топологических свойств данной

пленки свидетельствует, что она является топологически тривиальным полупроводником, на что указывает как щелевой спектр Ванье центров (рисунок 6.3.а, центральная панель), так и слабый вклад компоненты вне плоскости искривления Берри ( $\Omega_z$ ) (рисунок 6.3, правая панель). Интеграл от искривления Берри по зоне Бриллюэна, таким образом, дает нулевое значение числа Черна ( $C = 0$ ) (таблица 6.1).



Электронная структура (левые панели), Ванье центры (центральные панели) и искривление Берри,  $\Omega_z$  (правые панели) тонких пленок  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , образованных (а) одним [1SL], (б,в) двумя (2SL) и (г) тремя (3SL) семислойными блоками. В случае двух семислойных блоков отражена как (б) антиферромагнитная [AFM], так и (в) ферромагнитная [FM] конфигурация магнитных моментов. На левых панелях рассматриваемые конфигурации отражены дополнительными схемами

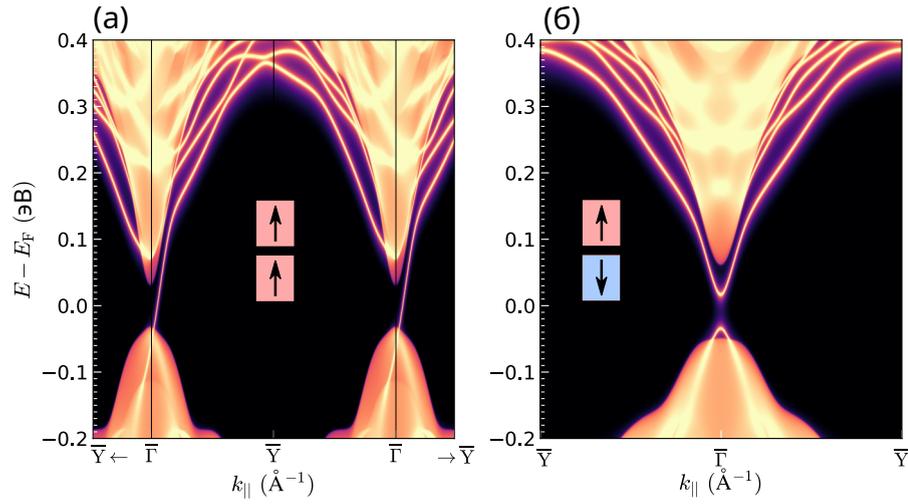
Рисунок 6.3 – Электронная структура и топологические свойства тонких пленок  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$

Таблица 6.1 – Магнитный порядок (FM — ферромагнитный, cAFM/uAFM — скомпенсированный/нескомпенсированный антиферромагнитный), наблюдаемый эффект, число Черна и величина запрещенной щели в зависимости от количества семислойных блоков (SL) в тонких пленках соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$

SL	Магнитный порядок	Эффект	Число Черна ( $C$ )	Ширина щели (мэВ)
1	FM	-	0	321
2	cAFM	КАЭХНП	0	107
3	uAFM	КАЭХ	-1	66
4	cAFM	КАЭХНП	0	97
5	uAFM	КАЭХ	-1	77
6	cAFM	КАЭХНП	0	87
7	uAFM	КАЭХ	-1	85

При увеличении толщины до двух семислойных блоков (2SL) имеет место межслоевой антиферромагнитный (AFM) порядок. Таким образом, вследствие инверсионной симметрии зоны в спектре являются двукратно вырожденными (рисунок 6.3.б, левая панель), что всегда дает нулевую кривизну Берри и, следовательно,  $C = 0$  (правая панель) и также подтверждается щелевым спектром Ванье центров (центральная панель). Для данной системы ширина запрещенной зоны равна 107 мэВ.

Однако при расчете пленки толщиной 2SL в случае искусственной ферромагнитной (FM) фазы (рисунок 6.3.в) инверсионная симметрия нарушается, что снимает двукратное вырождение зон. При этом спектр Ванье центров является бесщелевым, что указывает на формирование топологически нетривиальной фазы. Это подтверждается расчетом числа Черна, которое оказывается равным -1 ( $C = -1$ ) и что указывает на формирования состояния квантового аномального эффекта Холла (КАЭХ) в рассматриваемой полупроводниковой пленке. Соответствующая краевая электронная структура системы показывает одну одномерную киральную моду (рисунок 6.4.а). Стоит отметить, что FM фаза в данном случае может быть достигнута за счет наведения внешнего магнитного поля.



(а) ферромагнитная конфигурация, (б) антиферромагнитная конфигурация  
 Рисунок 6.4 – Электронная структура тонких пленок  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , образованных двумя семислойными блоками

Изменение направления магнитного момента на противоположный ведет также к смене знака числа Черна, что также указывает на формирования фазы квантового аномального эффекта Холла в нулевом плато (КАЭХНП) в случае АФМ конфигурации пленки. Данное состояние проявляется в появлении плоских участков на гистерезисной зависимости холловской проводимости от внешнего поля  $\sigma_{xy}(H)$ . В некоторой области величины  $H$  наблюдается плато  $\sigma_{xy} = 0$ , которое соответствует полупроводниковому характеру электронной структуры. За пределами данного диапазона значение  $\sigma_{xy}$  является квантованным достигая значений  $e^2/h$  или  $-e^2/h$ , что зависит от направления намагниченности. Такая ситуация ранее достигалась либо в (i) состоянии нулевой намагниченности магнитно-легированного КАЭХ-изолятора вследствие формирования магнитных доменов с противоположными моментами [48], либо (ii) в состоянии антипараллельной намагниченности в случае гетероструктуры типа FM1/TI/FM2 гетероструктура QAH, где FM1 и FM2 — два разных FM полупроводника, а TI — тонкая пленка TI [18].

Чтобы проверить, реализуется ли состояние КАЭХНП в 2SL пленке  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , была рассчитана краевая электронная структура основного состояния системы (АФМ конфигурация). Полученный спектр является щелевым (рисунок 6.4.б), что соответствует  $\sigma_{xy} = 0$ . Таким образом, пленка  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  толщиной 2SL представляет собой первый пример материала, в котором данное состояние достигается без формирования доменов

или гетероструктур. Кроме того, представленные результаты наглядно иллюстрируют взаимодействие топологии и магнетизма: система могла бы быть изолятором с КАЭХ ( $|C| = 1$ ) если бы не формирование межслоевого AFM порядка, индуцирующего состояние КАЭХНП ( $C = 0$ ).

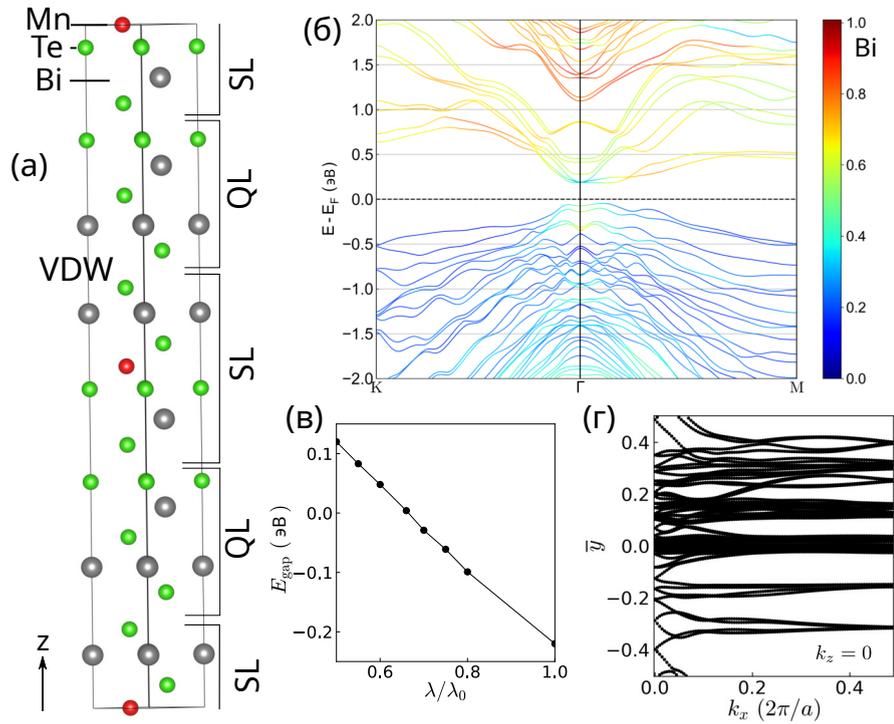
При толщине пленки 3SL как и в случае 2SL (FM конфигурация) запрещенная зона является инвертированной вследствие вклада COB и система находится в состоянии КАЭХ ( $C = -1$ ). Это также подтверждается расчетами на основе кривизны Берри и Ванье центров (центральная и правая панели рисунка 6.3.г). Аналогично случаям пленок толщиной 2SL (толщиной 3SL), в работе также были получены собственные состояния КАЭХНП (КАЭХ) для пленок толщиной 4SL и 6SL (5SL и 7SL) (таблица 6.1).

Далее в работе был рассмотрена электронные свойства соединения  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ . Кристаллическая структура  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  представляет собой последовательность пятислоеного ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и семислоеного ( $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ) блоков атомов (рисунок 6.5.а). В плоскости скола кристалла атомные блоки взаимодействуют между собой слабыми связями Ван Дер Ваальса.

Перпендикулярно плоскости скола наблюдается слабое обменное взаимодействие атомов марганца через пятислоеный блок. Однако соединение, также как и ранее рассмотренное  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , является межслоевым антиферромагнетиком, что было получено на основе расчета полных энергий в двух возможных магнитных конфигурациях. Также наблюдается ярко выраженный внутрислоевой ферромагнетизм. Соединение частично образовано атомами висмута и теллура, которые дают значительный вклад COB в полную энергию за счет чего формируется магнитокристаллическая анизотропия. Ее расчет показал, что направление вне плоскости магнитного момента марганца величиной  $4.6\mu_B$  является наиболее энергетически выгодным. Полученные результаты не зависят от выбора параметра Хаббарда для d орбиталей марганца, а изложенные аспекты объемного  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  не претерпевают изменений вблизи границ с вакуумом.

Учитывая направление магнитного момента вне плоскости, межслоевой антиферромагнетизм, а также наличие вклада спин-орбитального взаимодействия, кристаллическая структура  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  обладает комбинированной  $S = \Theta T_{1/2}$ -симметрией, где  $T_{1/2}$ -смещение вдоль оси z на половину элементарной ячейки,  $\Theta$  — симметрия по обращению времени.

Последняя отсутствует вследствие наличия магнетизма.  $S$ -симметрия сохраняется в случае любой выбранной боковой поверхности и нарушается в случае скола вдоль промежутка Ван дер Ваальса (0001 поверхность).



(а) Кристаллическая структура  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ . Черными линиями выделена элементарная ячейка. Также выделены семислойные блоки (SL), пятислойные блоки (QL) и промежуток Ван дер Ваальса (VDW). (б) Электронная структура  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ . Цветовая шкала отражает величину вкладов р-орбиталей теллура. (в) Величина запрещенной щели ( $E_{\text{gap}}$ ) в зависимости от величины вклада спин-орбитального взаимодействия ( $\lambda$  — выбранная величина,  $\lambda_0$  — естественная величина данного вклада). (г) Ванье центры  $\bar{y}$ , рассчитанные вдоль  $k_x$  направления ЗБ

Рисунок 6.5 – Кристаллическая структура и электронные свойства соединения  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$

Объемная электронная структура имеет полупроводниковый характер с величиной запрещенной щели порядка 220 мэВ (рисунок 6.5.б). Вблизи уровня Ферми она образована преимущественно р-орбиталями теллура и висмута (занятая часть спектра — р-орбиталями теллура, незанятая — р-состояниями висмута (отмечено на рисунке)). Вблизи центра зоны Бриллюэна указанные вклады обладают инвертированным характером, что указывает на формирование нетривиальной зонной топологии данного соединения.

Топологический характер электронной структуры подтверждается также при рассмотрении зависимости величины запрещенной щели от величины вклада спин-орбитального взаимодействия (рисунок 6.5.в). Так, при  $\lambda/\lambda_0 = 2/3$  наблюдается топологический фазовый переход ТИ–тривиальный полупроводник. Наконец, это также подтверждается также спектром Ванье-центров (рисунок 6.5.г). Таким образом, данное соединение, также как и  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , является еще одним примером антиферромагнитного ТИ.

Вследствие нетривиальной зонной топологии, на поверхности данного соединения образуются двумерные поверхностные состояния, которые обладают различными свойствами в зависимости от выбора плоскости скола. Электронная структура поверхности (0001), оканчивающейся пятислойным блоком  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , представлена на рисунке 6.6. Спектр характеризуется наличием двух обменных запрещенных щелей в поверхностных состояниях (выделены красными прямоугольниками). Первая располагается выше по энергии вблизи уровня Ферми, а другая — на уровне  $\sim -0.32$  эВ. Отсутствие вырождения Крамерса поверхностных состояний подтверждает нарушение  $T\tau_{1/2}$ -симметрии, которая имеет место в случае данной плоскости скола.

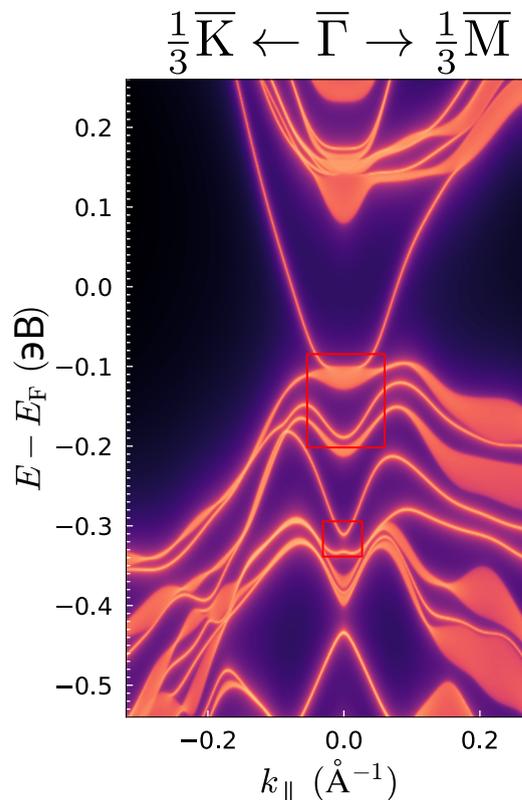
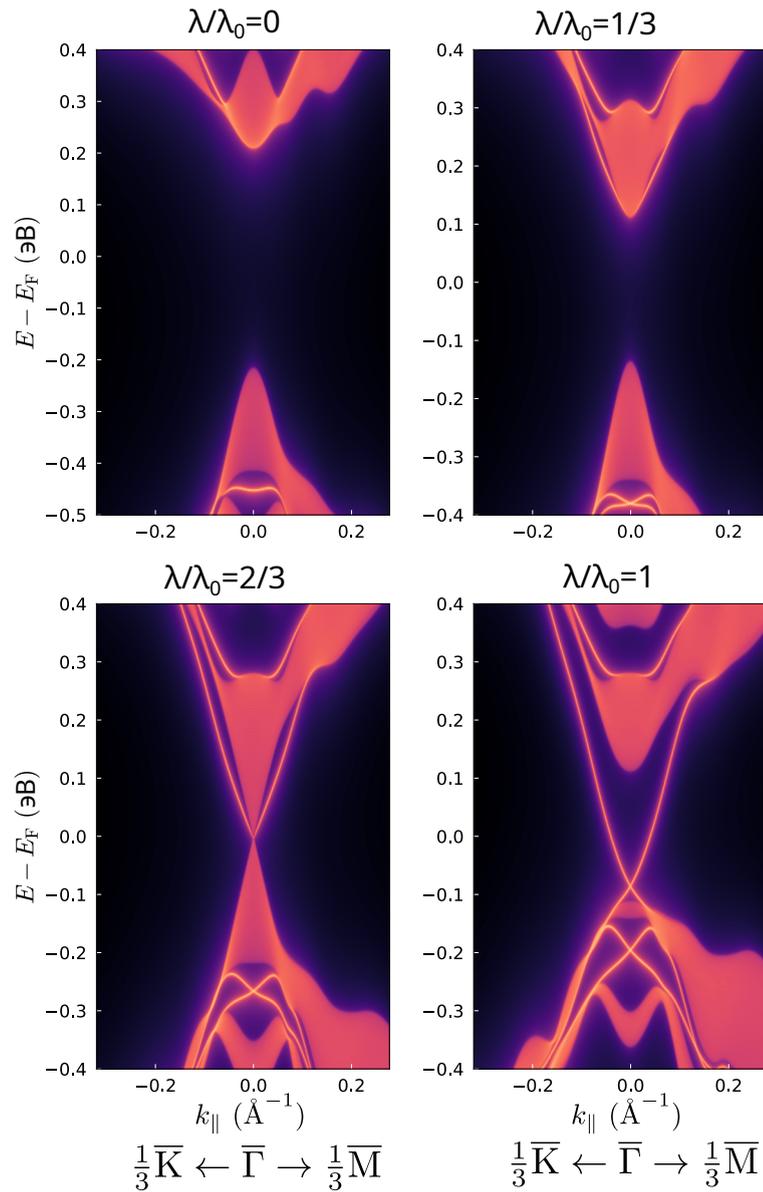


Рисунок 6.6 – Электронная структура поверхности (0001) соединения  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$

Было рассмотрено как спин-орбита и магнетизм влияют на электронный спектр в случае (0001) поверхности  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  на основе сопоставления спектров без учета магнетизма при различных значениях вклада СОВ ( $\lambda/\lambda_0$ , рисунок 6.7)  $\lambda/\lambda_0$ , где  $\lambda$  — выбранное значение вклада спин-орбитального взаимодействия,  $\lambda_0$  — естественное значение данного вклада в рамках первопринципных расчетов. В отсутствии вкладов данных взаимодействий ( $\lambda/\lambda_0 = 0$ ) наблюдается двукратно вырожденное по спину тривиальное состояние, которое располагается 0.21 эВ ниже уровня Ферми. Также соединение представляет собой прямозонный полупроводник с топологически тривиальным характером.



Представлены данные при различных значения вклада СОВ ( $\lambda/\lambda_0$ )  
Рисунок 6.7 – Электронная структура поверхности (0001) соединения  
 $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  без учета магнетизма

Вследствие образования градиента потенциала вблизи границы с вакуумом, учет СОВ ( $\lambda/\lambda_0 = 1/3$ ) приводит к расщеплению по типу Рашбы указанного тривиального состояния с образованием вырождения Крамерса в центре зоны Бриллюэна. При этом происходит уменьшение объемной запрещенной щели. В случае  $\lambda/\lambda_0 = 2/3$  данная щель схлопывается, что соответствует фазе дираковского полуметалла с образованием объемного конуса Дирака. При дальнейшем увеличении параметра СОВ вплоть до  $\lambda/\lambda_0 = 1$  соединение находится в фазе топологического изолятора с образованием поверхностного конуса Дирака. Отметим, что без учета магнетизма поверхностные состояния двукратно вырождены вследствие наличия симметрии по обращению времени.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в случае поверхности (0001) наблюдаемые обменные запрещенные щели принадлежат состояниям, имеющим различную природу. Более высокая по энергии щель принадлежит расщепленному по обмену топологическому состоянию и вызвана инвертированием объемных состояний краев запрещенной щели. Другая наблюдаемая обменная щель относится к тривиальному состоянию, расщепленному по типу Рашбы. При учете магнетизма крамерсовское вырождение данных состояний нарушается и соединение находится в фазе антиферромагнитного топологического изолятора.

Для дополнительного подтверждения фазы антиферромагнитного ТИ соединения  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$  был рассмотрен его электронный спектр в случае боковой (1000) поверхности (рисунок 6.8). Данный спектр характеризуется наличием бесщелевых поверхностных состояний, защищенных  $S$ -симметрией, а также набором тривиальных состояний оборванных связей, расположенных выше по энергии. Образование последних является следствием нарушения трансляционной периодичности кристалла вдоль направления перпендикулярного плоскости скола, а также сильного ионо-ковалентного характера химических связей в плоскости.

## 6.2 Электронная структура соединений $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$

Далее перейдем к рассмотрению электронных свойств гомологического ряда магнитных полупроводников  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ . Вначале было

рассмотрено наиболее простое соединение данной группы —  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ . Данное соединение растет в тригональной  $R\bar{3}m$  структуре [393, 394], которая образует последовательность семислойных блоков (SL) (рисунок 6.9.а). Также было теоретически показано, что данная структура более энергетически выгодна по сравнению со случаем моноклинной ячейки [395], наблюдающаяся для других халькогенидов с похожей формулой [396].

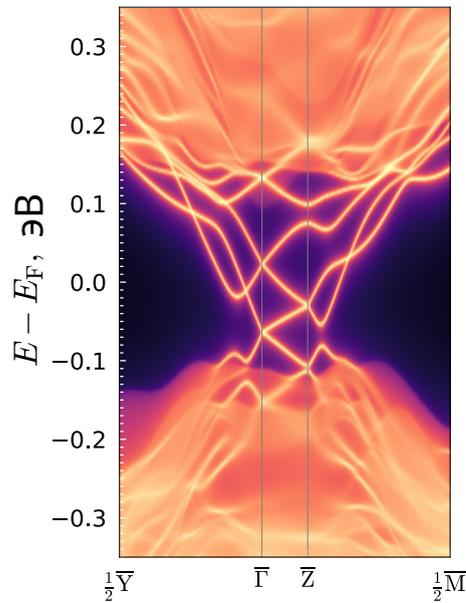
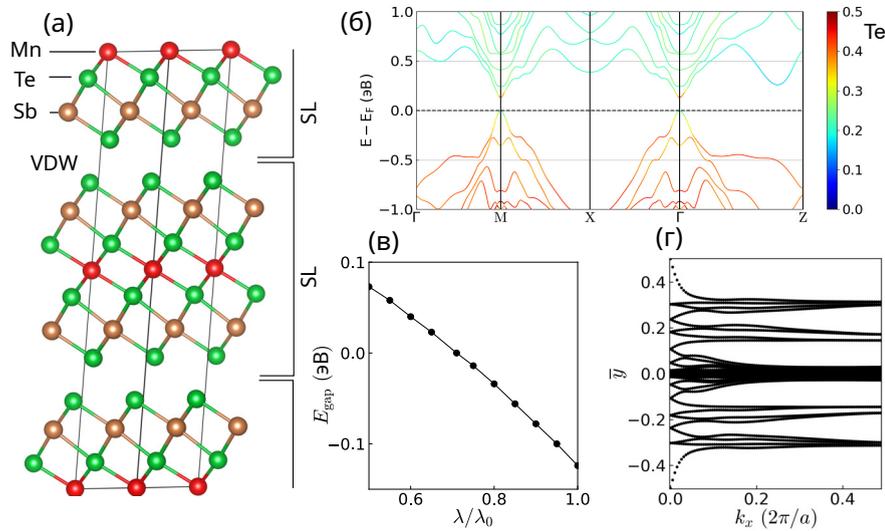


Рисунок 6.8 – Электронная структура поверхности (1000) соединения  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$

Установлено, что магнитные свойства  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  зависят от степени смешивания Mn–Sb: чем больше атомов Mn, входящих в слои Sb, тем сильнее вероятность межслоевого ферромагнетизма [394, 397]. Экспериментально установлено, что при самых низких уровнях перемешивания, а также при некотором дефиците Mn, подобно ранее рассмотренному  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , рассматриваемое соединение является межслойным антиферромагнетиком, в котором слои марганца соседних семислойных блоков связаны антипараллельно друг другу при температуре Нееля ниже 19 K [393, 397]. В работе было найдено, что идеальная структура энергетически более выгодна, чем структура с разупорядочением Mn–Sb, поэтому электронные свойства будут в дальнейшем рассматриваться для упорядоченного случая. Далее мы находим положительную энергию магнитной анизотропии, равную 0.115 мэВ на формульную единицу, при легкой оси вне плоскости ориентации локального

магнитного момента ( $4.59 \mu_B$ ), что опять же согласуется с экспериментальными данными.



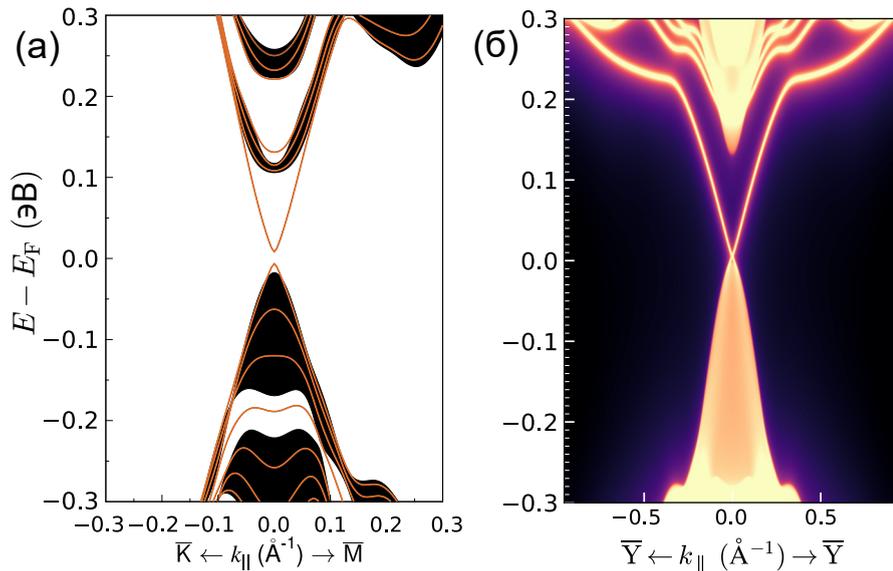
(а) Кристаллическая структура  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ . Черными линиями выделена элементарная ячейка. Также выделены семислойные блоки (SL) и промежутки Ван дер Ваальса (VDW). (б) Электронная структура  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ . Цветовая шкала отражает величину вкладов р-орбиталей теллура. (в) Величина запрещенной щели ( $E_{\text{gap}}$ ) в зависимости от величины вклада СОВ ( $\lambda/\lambda_0$ ). (г) Ванье центры  $\bar{y}$ , рассчитанные вдоль  $k_x$  направления ЗБ

Рисунок 6.9 – Кристаллическая структура и электронные свойства соединения  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$

Сочетание тригональной структуры и межслоевого АФМ-порядка делает соединение  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  S-симметричным, где S является комбинацией обращенной во времени  $\Theta$  и трансляционной симметрии  $T_{1/2}$  примитивной решетки,  $S = \Theta T_{1/2}$  [11, 398]. Чтобы определить, является ли система полупроводниковой, была рассмотрена объемная электронная структура в случае обсуждавшегося выше основного магнитного состояния. Расчеты показывают полупроводниковый характер спектра. Величина глобальной запрещенной зоны равна 124 мэВ с учетом СОВ (рисунок 6.9.б).  $\mathbb{Z}_2$ -инвариант, рассчитанный на основе четности занятых зон равен единице, что относит  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  к классу антиферромагнитных ТИ и означает, что запрещенная щель материала является инвертированной. Связь данной величины с величиной вклада СОВ ( $\lambda/\lambda_0$ ) ступенчато снижается от ее естественного значения  $\lambda_0$  до  $\lambda = 0.35\lambda_0$  (рисунок 6.9.в). Как видно из рисунка, система претерпевает ТФП, т.е. проходит через состояние с нулевой щелью, когда вклад СОВ

уменьшается примерно до  $0.7\lambda_0$ . Бесщелевой характер спектра центров Ванье (рисунок 6.9.г) подтверждает данный вывод о формировании нетривиальной топологии электронного спектра  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ .

Инвертирование глобальной запрещенной щели приводит к формированию топологических спин-поляризованных состояний на поверхностях материала. В случае антиферромагнитных ТИ данные состояния может обладать или нет обменной запрещенной щелью в зависимости от того, сохраняет ли поверхность S-симметрию. Нарушение данной симметрии снимает защиту точки Дирака, и даже бесконечно малая составляющая намагниченности, перпендикулярная поверхности вызовет формирование обменной запрещенной щели. Чтобы проверить, проявляет ли поверхность  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  данные свойства, была рассчитана электронная структура поверхности (0001), нарушающую S-симметрию, а также поверхности  $(10\bar{1}1)$ , сохраняющую данную симметрию. На рисунке 6.10.а видно, что спектр поверхности (0001) действительно имеет щель величиной 14.8 мэВ в ТПС. С другой стороны, поверхность  $(10\bar{1}1)$ , сохраняющая S-симметрию, характеризуется формированием бесщелевого конуса Дирака (рисунок 6.10.б), как и предполагается для антиферромагнитных ТИ. Эти результаты являются еще одним доказательством наличия фазы антиферромагнитного ТИ в соединении  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ .



(а) Поверхность нормальная к плоскости скола (0001) и (б) боковая  $(10\bar{1}1)$  поверхность

Рисунок 6.10 – Электронная структура поверхности  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$

Для соединения  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  в пределе тонких пленок устанавливается межслоевой антиферромагнитный порядок (компенсированный/некомпенсированный для четного/нечетного количества SL) (таблица 6.2). Спектр одиночной SL демонстрирует непрямую щель 419 мэВ, что значительно больше, чем в случае ранее рассмотренного соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  ( $\sim 0.32$  эВ). Запрещенная щель в точке  $\Gamma$  при этом имеет ширину 811 мэВ. Расчет числа Черна показывает топологически тривиальный характер электронной структуры ( $C = 0$ ). При увеличении толщины до 2SL, 3SL и 4SL устанавливается межслойный AFM-порядок, но  $C = 0$  для всех из них. Для этих систем мы находим ширину запрещенной зоны  $\bar{\Gamma}$  210, 69 и 65 мэВ соответственно. Однако при расчете в искусственной FM-фазе (что может быть достигнуто приложением внешнего магнитного поля) число Черна оказывается равным -1 в случае пленки толщиной 4 SL (для 2SL и 3SL  $C = 0$ ). Это означает, что 4SL  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  является изолятором Черна, который, как ожидается, будет проявлять КАЭХ во внешнем магнитном поле, но без уровней Ландау. Инверсия намагниченности пленки  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  толщиной 4SL приводит к состоянию изолятора Черна  $C = +1$ , что также доказывает КАЭХНП в случае компенсированного AFM порядка для такой пленки.

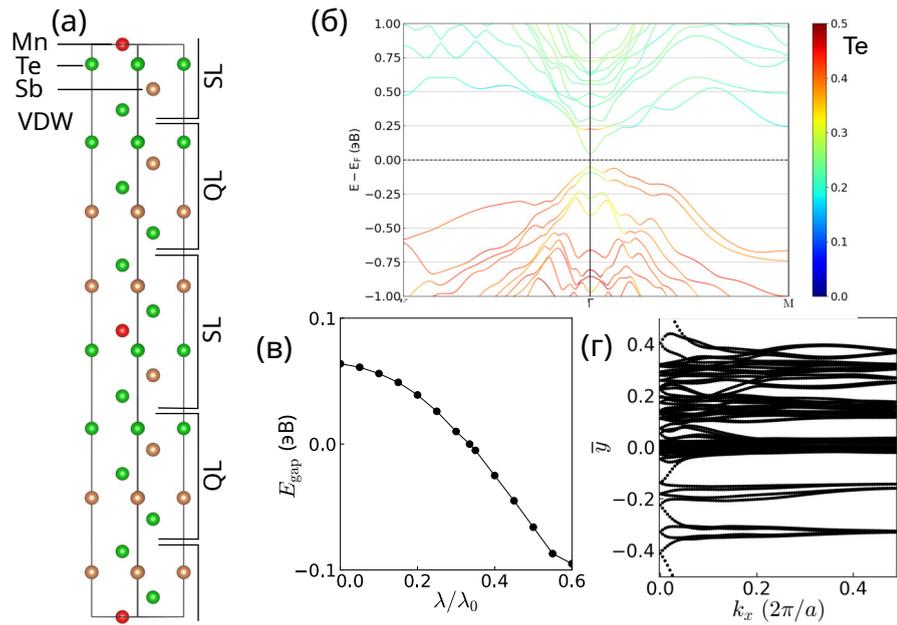
Таблица 6.2 – Магнитный порядок (FM — ферромагнитный, cAFM/uAFM — скомпенсированный/нескомпенсированный антиферромагнитный), наблюдаемый эффект, число Черна и величина запрещенной щели в зависимости от количества семислойных блоков (SL) в тонких пленках соединения  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$

SL	Магнитный порядок	Эффект	Число Черна ( $C$ )	Ширина щели (мэВ)
1	FM	-	0	811
2	cAFM	-	0	210
3	uAFM	-	0	69
4	cAFM	КАЭХНП	0	65
5	uAFM	-	0	18
6	cAFM	КАЭХНП	0	30
7	uAFM	КАЭХ	-1	4
8	cAFM	КАЭХНП	0	124

При толщине  $5SL$   $MnSb_2Te_4$  снова находится в фазе тривиального изолятора, ширина запрещенной щели которого равна  $18$  мэВ. Как и в случае пленки толщиной  $4$   $SL$ , мы также предсказываем КАЭХНП для пленок толщиной  $6SL$  и  $8SL$ . Таким образом, в случае FM фазы они демонстрируют КАЭХ без уровней Ландау). Пленка  $MnSb_2Te_4$  толщиной  $7SL$  находится в фазе КАЭХ с щелью  $4.8$  мэВ. Таким образом, подобно  $MnBi_2Te_4$  в тонкопленочном пределе пленки  $MnSb_2Te_4$  также демонстрируют чередование топологических фаз. Однако из-за меньшего вклада COB в  $MnSb_2Te_4$  они возникают при большей толщине, чем в случае  $MnBi_2Te_4$ .

Фаза антиферромагнитного ТИ в  $MnSb_2Te_4$  указывает на то, что она может иметь место в ряде родственных соединений. Действительно соединения с формулой  $XY_2Z_4$  ( $X = Ge, Sn, Pb$ ;  $Y = Sb, Bi$  и  $Z = Se, Te$ ) как правило формируют сверхструктуры  $(XY_2Z_4) \cdot (Y_2Z_3)_n$ , которые обладают нетривиальной топологией. [37, 399, 400] Поэтому перейдем к рассмотрению гипотетического соединения  $MnSb_4Te_7$ , кристаллическая структура которого образована чередованием пятислойных блоков (QL)  $Sb_2Te_3$  и семислойных блоков (SL)  $MnSb_2Te_4$  (пространственная группа  $P\bar{3}m1$ ; рисунок 6.11.а). Расчеты полной энергии показывают, что каждый SL блок  $MnSb_4Te_7$  упорядочен ферромагнитно, а межслоевое обменное взаимодействие является антиферромагнитным. Дальнейшие расчеты показывают, что система имеет легкую ось, направленную по нормали к плоскостям Mn. При этом энергия магнитной анизотропии оказывается значительно ниже, чем в  $MnSb_2Te_4$ :  $0.05$  мэВ.

Как и в случае  $MnSb_2Te_4$ , в  $MnSb_4Te_7$  сочетание  $P\bar{3}m1$ -структуры с межслоевым антиферромагнитным упорядочением сохраняет S-симметрию. Также согласно расчетам объемная электронная структура данного соединения характеризуется наличием инвертированной объемной запрещенной щелью  $0.1$  эВ, что подтверждается уменьшением величины запрещенной щели вплоть до ТФП при  $\lambda/\lambda_0 = 0.3$  по мере увеличения вклада COB (рисунки 6.11.б и в). Расчетное значение  $Z_2 = 1$ , а также бесщелевой характер Ванье центров (рисунок 6.11.г) подтверждают нетривиальный характер зонной топологии соединения  $MnSb_2Te_4$ , которая является антиферромагнитным ТИ.

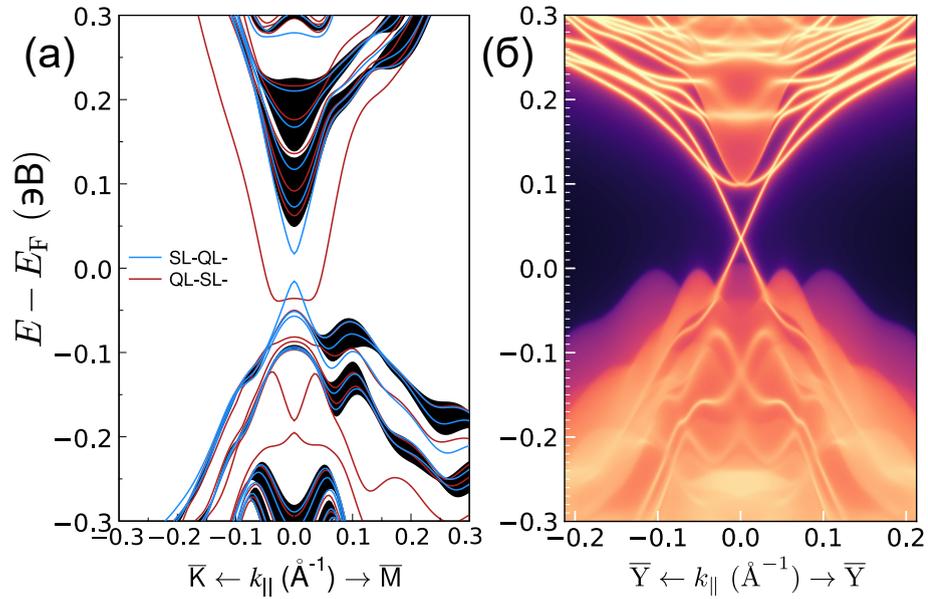


(а) Кристаллическая структура  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$ . Черными линиями выделена элементарная ячейка. Также выделены семислойные блоки (SL), пятислойные блоки (QL) и промежуток Ван дер Ваальса (VDW). (б) Электронная структура  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$ . Цветовая шкала отражает величину вкладов р-орбиталей теллура. (в) Величина запрещенной щели ( $E_{\text{gap}}$ ) в зависимости от величины вклада COB ( $\lambda/\lambda_0$ ). (г) Ванье центры  $\bar{y}$ , рассчитанные вдоль  $k_x$  направления ЗБ

Рисунок 6.11 – Кристаллическая структура и электронные свойства соединения  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$

Важным отличием соединений  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$  является наличие двух возможных окончаний поверхности (0001) у последнего (QL-окончание и SL-окончание). В соответствии с принципом соответствия электронной структуры объема и поверхности в случае двух данных поверхностей образуются ТПС (рисунок 6.12.а). При этом дисперсии данных ТПС сильно различаются в зависимости от типа окончания. В случае SL-окончания ТПС находится в области глобальной объемной запрещенной щели и обладает обменным расщеплением величиной 32.5 мэВ, что связано с нарушением S-симметрии в случае данной плоскости скола. Поверхностная электронная структура наблюдаемая в случае QL-окончания является более сложной вследствие локализации ТПС, затрагивающей также поверхностный SL блок в окрестности точки  $\bar{\Gamma}$ . Такое поведение приводит к отклонению дисперсии ТПС от линейной в данной области ЗБ, и состояние конуса Дирака может

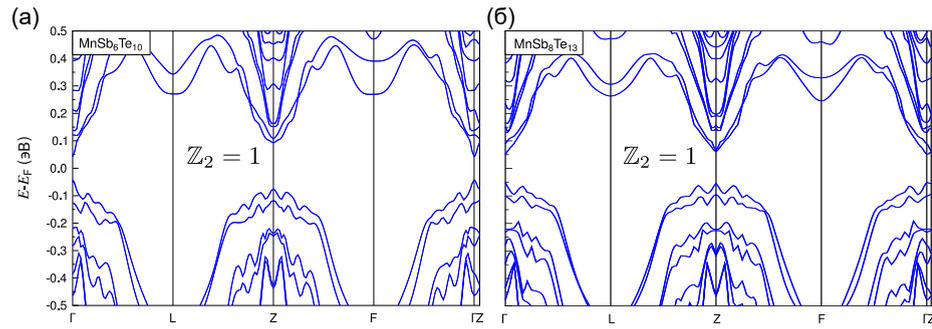
демонстрировать сильно выраженную изломоподобную дисперсию. [401] В случае QL-окончания ТПС также демонстрирует сильное отклонение от линейной дисперсии при  $k_{\parallel} \approx 0.035 \text{ \AA}^{-1}$ . При этом состояние Дирака имеет обменную щель величиной 46.3 мэВ в области  $\bar{\Gamma}$ , однако нижняя ветвь ТПС индуцируется при -0.08 эВ между расщепленными подзонами вершины валентной части объемного спектра. Напротив, на боковой поверхности, сохраняющей S-симметрию, наблюдается единственное бесщелевое ТПС (рисунок 6.12.б).



(а) Нормальная к плоскости скола (0001) поверхность, (б) боковая (10 $\bar{1}1$ ) поверхность

Рисунок 6.12 – Поверхностная электронная структура  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$

Другим потенциальным членом семейства  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  является  $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$ . В данном соединении, имеющем тригональную структуру с пространственной группой  $R\bar{3}m$ , каждый SL блок  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  разделен двумя QL блоками  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , что приводит к еще более слабому обменному взаимодействию между марганцами разных блоков, которое, тем не менее, остается антиферромагнитным. Объемный спектр (рисунок 6.13.а) имеет прямую запрещенную щель в точке  $\Gamma$  величиной 91 мэВ, которая также является инвертированной. Это также подтверждается расчетами  $\mathbb{Z}_2$ -инварианта ( $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$  также является S-симметричным), которые дают значение 1, что означает, что данное соединение принадлежит к классу антиферромагнитных ТИ.



(а)  $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$  и (б)  $\text{MnSb}_8\text{Te}_{13}$ . Дополнительно отмечены соответствующее значение  $\mathbb{Z}_2$ -инварианта

Рисунок 6.13 – Объемная электронная структура

Общим свойством соединений  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$  является слабая межслоевая обменная связь. Разность полных энергий между межслоевыми AFM и FM конфигурациями в  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$  ( $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$ ) в 6 (10) раз меньше, чем в  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ , что указывает на резкое падение вклада межслоевого обменного взаимодействия через один (два) QL блока  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  для пары соседних SL блоков  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ . При дальнейшем увеличении количества пятислойных блоков  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  до трех и образовании соединения  $\text{MnSb}_8\text{Te}_{13}$  межслоевое обменное взаимодействие между ферромагнитными SL блоками практически исчезает. Это приводит к тому, что ниже температуры Кюри  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  намагниченность выбранного SL блока хаотически ориентирована либо параллельно, либо антипараллельно направлению  $[0001]$ . Отметим, что при расчете в случае антиферромагнитной конфигурации  $\text{MnSb}_8\text{Te}_{13}$  данное соединение также обладает инвертированной объемной запрещенной щелью  $\sim 100$  мэВ (рисунок 6.13.б).

Таким образом, можно предположить, что аналогично  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , гомологический ряд  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  может содержать соединения при  $n > 3$ , т.е.  $\text{MnSb}_{10}\text{Te}_{16}$ ,  $\text{MnSb}_{12}\text{Te}_{19}$  и т.д., которые также будут топологически нетривиальными. Это связано с тем, что добавление большего количества QL блоков  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  сделает инверсию запрещенной зоны сильнее, поскольку материал становится более похожим на  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Таким образом, при охлаждении соединения с  $n \geq 3$  ниже критической температуры FM-упорядочения SL блоков образуется особая фаза, в которой нетривиальная топология электронной структуры сосуществует с частичным магнитным

беспорядком в системе 2D-ферромагнетиков, намагниченности которых направлена случайным образом вдоль направления вне плоскости.

### 6.3 Выводы по шестой главе

Представленные теоретические результаты демонстрируют, что  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  является первым примером антиферромагнитного топологического изолятора. Таким образом, он представляет собой идеальную платформу для исследования полуцелого квантового эффекта Холла [11] ( $\sigma_{xy} = e^2/(2h)$ ), что может способствовать экспериментальному подтверждению так называемому  $\Theta = \pi$ -квантованному магнитоэлектрическому связыванию. Материал, показывающий данный эффект, известен как аксионный изолятор, который до сих пор искали в сэндвич-гетероструктурах с применением легирования магнитными атомами [49, 402]. К сожалению, было обнаружено, что такие системы демонстрируют суперпарамагнитное поведение [46, 403], чего не наблюдается в  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , что делает его кандидатом в собственные аксионные изоляторы.

В двумерном пределе данное соединение демонстрирует уникальный набор топологических переходов в зависимости от толщины пленки, а также формирование состояний квантового аномального эффекта Холла и нулевого плато квантового аномального эффекта Холла. Важно подчеркнуть принципиальное преимущество предложенных двумерных полупроводниковых систем на основе  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ . Так, они являются упорядоченными структурами, что гарантирует им защиту от эффектов, связанных с разупорядочением: флуктуаций ширины запрещенной зоны [390] или суперпарамагнетизма [46, 403]. Данный факт вместе с относительно большим значением ширины запрещенной щели может облегчить наблюдение эффекта квантового аномального эффекта Холла при заметно более высоких температурах, чем достигнутые до сих пор. Также следует упомянуть реализацию электродинамики аксионов в состоянии нулевого плато квантового аномального эффекта Холла недавно предложенную в работе [18]. До сих пор подобное физическое явление искали в гетероструктурах FM1/TI/FM2 (FM1 и FM2 — два разных FM полупроводника, а TI — тонкая пленка TI). В таких системах относительно толстая прокладка TI позволяет перемагничивать отдельные слои FM1(2), которые имеют разные коэрцитивные силы, что приводит к общей

AFM конфигурации и, следовательно, к состоянию нулевого плато квантового аномального эффекта Холла [20, 50]. В отличие от последних гетероструктур тонкие пленки  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , состоящие из четного числа семислойных блоков, реализуют это состояние без необходимости приложения дополнительного магнитного поля.

Рассмотрение соединений  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ , являющихся естественными гетероструктурами на основе блоков  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , показало, что при  $n = 1, 2$  ( $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ) соединения также как и  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  ( $n = 0$ ) являются антиферромагнитными ТИ, а при  $n = 3$  ( $\text{MnBi}_8\text{Te}_{13}$ ) ферромагнитным изолятором. При бóльших значениях  $n$  межплоскостное обменное взаимодействие становится слабым, что приводит к формированию фрустрированного магнетизма.

Также было предсказано существование семейства магнитных топологических изоляторов в ряду Ван дер Ваальсовых слоистых соединений  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ . Так, материалы  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  ( $n = 0$ ),  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$  ( $n = 1$ ) и  $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$  ( $n = 2$ ) являются антиферромагнитными топологическими изоляторами. При  $n \geq 3$  (т.е. от  $\text{MnSb}_8\text{Te}_{13}$  и далее) образуется фаза магнитного топологического изолятора, в которой намагниченности 2D ферромагнитно упорядоченных слоев Mn структурных блоков  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  разупорядочены вдоль  $[0001]$  направления. Наконец, в двумерном пределе пленки  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  демонстрируют ряд топологически нетривиальных состояний, среди которых состояние квантового аномального эффекта Холла. Таким образом, семейство  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  также как и  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  представляет собой основу для реализации множественных и перестраиваемых экзотических состояний, и экспериментальная реализация этого семейства явилась бы большим шагом вперед в исследованиях магнитной топологической материи.

## 7 Электронные свойства магнитных доменных стенок на поверхности топологических изоляторов и рашбовских систем

В настоящее время в качестве возможного приложения в спинтронике интерес исследователей прикован к свойствам двумерных электронных систем со значительным вкладом спин-орбитального взаимодействия, которое индуцирует снятие вырождения по спину состояний в области уровня Ферми. Основное внимание при исследовании таких систем уделяется свойствам данных спин-орбитальных состояний: их спиновой текстуре, пространственной локализации. Данные состояния могут индуцироваться вследствие зонной топологии в объеме материала как это имеет место в случае топологических изоляторов. Результаты исследования таких систем представлены в разделе 1.2, а также в главах 2, и 4. С другой стороны, спин-орбитальное расщепление на поверхности может быть индуцировано в топологически тривиальных материалах, содержащих тяжелые элементы, за счет электростатических эффектов вблизи границы с вакуумом, как это имеет место в теллурогалогенидах висмута  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) за счет эффекта изгиба зон [27, 29, 30, 108–110, 304], что было рассмотрено также в главе 3. Кроме того, рашбовские состояния также могут индуцироваться в сверхтонких пленках данных систем.

Влияние магнетизма усложняет электронную структуру и особенности зонной топологии в системах с исследуемыми в рамках данной работы спин-орбитальными эффектами, что является следствием нарушения симметрии по обращению времени. Это выражается в спектре как снятие крамерсовского вырождения и появление обменной запрещенной щели состояний дираковского конуса и Рашбы. Индуцирование является причиной многих магнетотранспортных явлений таких как, например, недавно предложенный киральный эффект орбитальной магнетизации [14] или квантовый аномальный эффект Холла [153, 389, 404–406]. При этом существует четыре основных метода наведения магнитного порядка. Первый способ — это напыление магнитных примесей вблизи границы с вакуумом или в объеме материала, что в ряде случаев позволяет организовать дальний магнитный порядок (ТИ  $\text{Cr}_x(\text{Bi,Sb})_{2-x}\text{Te}_3$  [16],  $\text{V}_x(\text{Bi,Sb})_{2-x}\text{Te}_3$  [407] и теллурогалогенид висмута  $\text{V}_x\text{BiTeI}$  [65, 408, 409]). Второй способ — формирование гетероструктур, когда поверхность материала приводится

в контакт, например, с магнитным полупроводником или в случае магнитной модуляции (формирование тонких слоев хрома или ванадия в области границы с вакуумом в тонких пленках  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  [50, 410, 411], гетероструктуры  $(\text{Zn,Cr})\text{Te}/(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3/(\text{Zn,Cr})\text{Te}$  [412], пленка  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  или  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  [413, 414],  $\text{MnBi}_2\text{Se}_4$  на поверхности  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  [415]). Третий способ — приложение внешнего некваंटующего магнитного поля. Наконец, четвертый способ состоит в формировании материалов или сверхструктур, являющихся собственными магнитными ТИ (материалы, рассмотренные в главе 6,  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  сверхрешетки [416]).

Как правило, поверхность магнитных материалов характеризуется последовательностью доменов с противоположным направлением магнетизации, формирующихся вследствие температурных флуктуаций [417] или структурных дефектов [418]. Формирование доменной структуры на поверхности магнитных ТИ было экспериментально зафиксировано в ряде экспериментальных работ при использовании магнитосиловой спектроскопии [45, 46] и транспортных измерений [46, 47]. Как также было показано, подобная доменная структура может быть сопоставлена с формированием индуцированных одномерных состояний, что также было экспериментально подтверждено в рамках измерений поперечной проводимости [46, 47]. Отметим, что связь между формированием мультидоменной структуры с зонной топологией и, в свою очередь, особенностями электронного транспорта была выявлена в широком спектре экспериментальных работ, посвященных материалам на основе ТИ [46–52]. Со стороны теории, в свою очередь, связь зонной топологии с магнетизмом на поверхности ТИ была выявлена в работах [53–58].

Прогресс в исследовании наиболее широко исследуемого магнитного ТИ  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ , характеризуемого легкой осью намагничивания вне плоскости, в рамках спектроскопических измерений при использовании ARPES столкнулся с проблемой, связанной с несоответствием результатов различных экспериментов. Так, в работе [71] была обнаружена хорошо заметная обменная щель в конусе Дирака с шириной порядка 70 мэВ. С другой стороны, в работе [419] в различных образцах данного соединения уже были зафиксированы как щели порядка 60–70 мэВ, так и 20 мэВ. Наконец, результаты ряда более поздних работ свидетельствуют о безщелевом характере поверхностной электронной

структуры в данном ТИ [420–422] даже при температуре ниже температуры Нееля. Отсюда возникает вопрос как последовательность МДС может влиять на электронный спектр поверхности магнитных ТИ. Результаты исследования электронной структуры МДС изложены в разделе 7.1.

Влияние магнитных примесей на электронную структуру рашбовских систем было исследовано в ряде работ на основе теллуридогалогенида висмута  $\text{BiTeI}$  [65, 408, 409], поверхность которого осаждалась атомами ванадия. При достаточно малой концентрации магнитных примесей величина магнитной запрещенной щели в состояниях Рашбы достигает 90 мэВ [65]. При этом увеличении концентрации начиная с некоторого значения приводит к уменьшению данного значения, что связано с влиянием антиферромагнитного обмена между атомами ванадия [409]. Формирование низкоразмерных состояний на границах магнитных доменов может являться одним из механизмов уменьшения обменной запрещенной щели в экспериментах, что было рассмотрено в разделе 7.2.

Результаты изложенных ниже исследований нашли отражения в следующей публикации автора [65, 76, 77].

### 7.1 Электронная структура магнитных доменных стенок на поверхности магнитных топологических изоляторов

За основу в исследовании была взята низкоэнергетическая  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -модель, описывающая безмассовые двухкомпонентные фермионы на поверхности 3D ТИ в присутствии дополнительного вклада обменного поля:

$$H(\mathbf{k}) = -\nu[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}]_z + J(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\sigma}). \quad (7.1)$$

Здесь первый вклад низшего порядка в разложении определяет свойства Дираковских квазичастиц в малой области вблизи  $\bar{\Gamma}$ -точки ЗБ и зависит от значений квазиимпульса в плоскости ( $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ ).  $\nu$  — это скорость Ферми (также подразумевается  $\hbar = 1$ ),  $\boldsymbol{\sigma}$  — три матрицы Паули  $\sigma_i$  ( $i = x, y, z$ ) в пространстве спина. Магнитный вклад описывается обменным полем на поверхности  $\mathbf{M}(x, y)$ , амплитуда которого определяется множителем  $J$ . На основе данного вклада становится возможным учитывать влияние различных конфигураций обменного поля на спектральные свойства

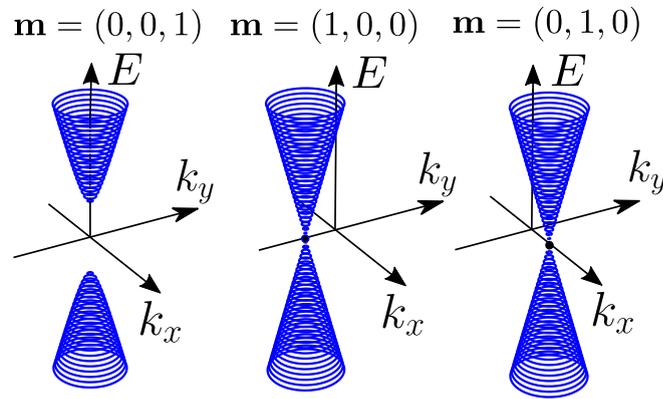
поверхностных фермионов. Также подразумевается, что  $|M(x, y)| = \text{const}$ . В рамках исследования предполагается, что исследуемые особенности спектров рассматриваемых МДС находятся вне проекций объемных состояний ТИ. Также не учитывается гексагональный вклад, поскольку интерес представляет достаточно малая область вблизи центра ЗБ.

В случае однородного характера направления обменного поля спектр Гамильтониана 7.1 определяется следующим образом:  $E^2 = (\nu k_x - JM_y)^2 + (\nu k_y + JM_x)^2 + J^2 M_z^2$ . Таким образом, когда вектор  $\mathbf{M}$  ориентирован вдоль поверхности, 2D состояния характеризуются бесщелевым характером дисперсии. При этом точка Дирака и весь конус смещается вдоль направления на плоскости  $(k_x, k_y)$  перпендикулярного  $\mathbf{M}$ , что отражено на рисунке 7.1. Однако в случае конечного  $M_z$  в дисперсии ТПС образуется обменная запрещенная щель, что также отражено на рисунке. Однако взаимодействия магнетизма и зонной топологии ТПС не ограничиваются указанными случаями. Указанные случаи дисперсии ТПС при различных направлениях намагничивания были реализованы в соединении GdBiTe [77].

Топологические индексы поверхностных состояний определяются либо со знаком обменной щели или знаком смещения конуса в плоскости 2D ЗБ, что зависит от направления легкой оси намагничивания. При этом в случае неоднородного распределения магнитного поля на поверхности ТИ существует контакт областей с разными топологическими индексами. Таким образом, образуемые таким образом магнитная доменные стенки (МДС) соответствуют интерфейсу электронных систем с различными топологическими индексами и, как следствие, на таких границах будут индуцироваться одномерные состояния.

Наличие магнитного порядка в объеме магнитных ТИ как правило сосуществует с существенными локальными вариациями намагниченности на поверхности, описываемые полем  $\mathbf{M}(x, y)$ . Таким образом, МДС некоторых типов могут соединять дираковские фермионы, характеризующиеся разными топологическими индексами. Для того, чтобы выявить наиболее общие черты электронной структуры в случае образования МДС, в данном разделе приведены результаты исследования основных видов магнитных конфигураций, когда фиксируются величины магнитных моментов,  $|\mathbf{M}(x, y)| = M_0$ . При этом также имеет смысл ввести векторное поле единичных векторов  $\mathbf{M}(x, y)/M_0 = \mathbf{m}(x, y)$ . Также исследование ограничено одномерными

моделями, когда модуляция магнитной текстуры ограничено только одним направлением вдоль плоскости поверхности  $\mathbf{m}(x, y) \rightarrow \mathbf{m}(x)$ , тогда как вдоль перпендикулярного направления в плоскости магнетизм однороден, т.е.  $k_y$  является квантовым числом. При этом не производилось сравнение полной энергии рассматриваемых конфигураций, однако изложенные в дальнейшем электронные спектры являются основой для того, чтобы оценить их интегральное воздействие на спектр ТПС.



Представлены данные в случае однородной намагниченности вдоль оси  $z$  (левая панель),  $x$  (центральная панель) и  $y$  (правая панель)

Рисунок 7.1 – Дисперсия ТПС в пространстве квазиимпульса  $(k_x, k_y)$

Для численного исследования электронной структуры МДС лежащая в основе модель 7.1 была регуляризована в модель сильной связи на основе следующей замены:  $k_{x,y} \rightarrow (1/a) \sin(k_{x,y}a)$ . Здесь параметр  $a$  — параметр трансляции двумерной решетки. В рамках вычислений в методе сильной связи проводилось с параметром  $JM_0a/\nu = 0.1$ , который является основным параметром системы. Для того, чтобы исключить индицирование ложных конусов на границах ЗБ [423], в расчеты был включен вилсоновский вклад  $\frac{2w\sigma_z}{a^2}[2 - \cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$ , который не влияет на спектр в области центра ЗБ. Для того, чтобы исследовать электронные свойства МДС, вычисления выполняются на основе техники рекурсивных функций Грина [324, 325], которая применялась для получения данных функций для двух полубесконечной поверхностей магнитных интерфейсов ( $G_L$  для  $x < 0$  и  $G_R$  для  $x > 0$ ). Затем функция Грина для МДС была найдена на основе уравнения Дайсона для каждого  $k_y$ :  $G_W = G_0 + G_0(\Sigma_L + \Sigma_R)G_W$ , где  $G_0$  — невзаимодействующая функция Грина для МДС. Здесь  $\Sigma_L$  и  $\Sigma_R$  — собственные энергии, описывающие взаимодействие области МДС и

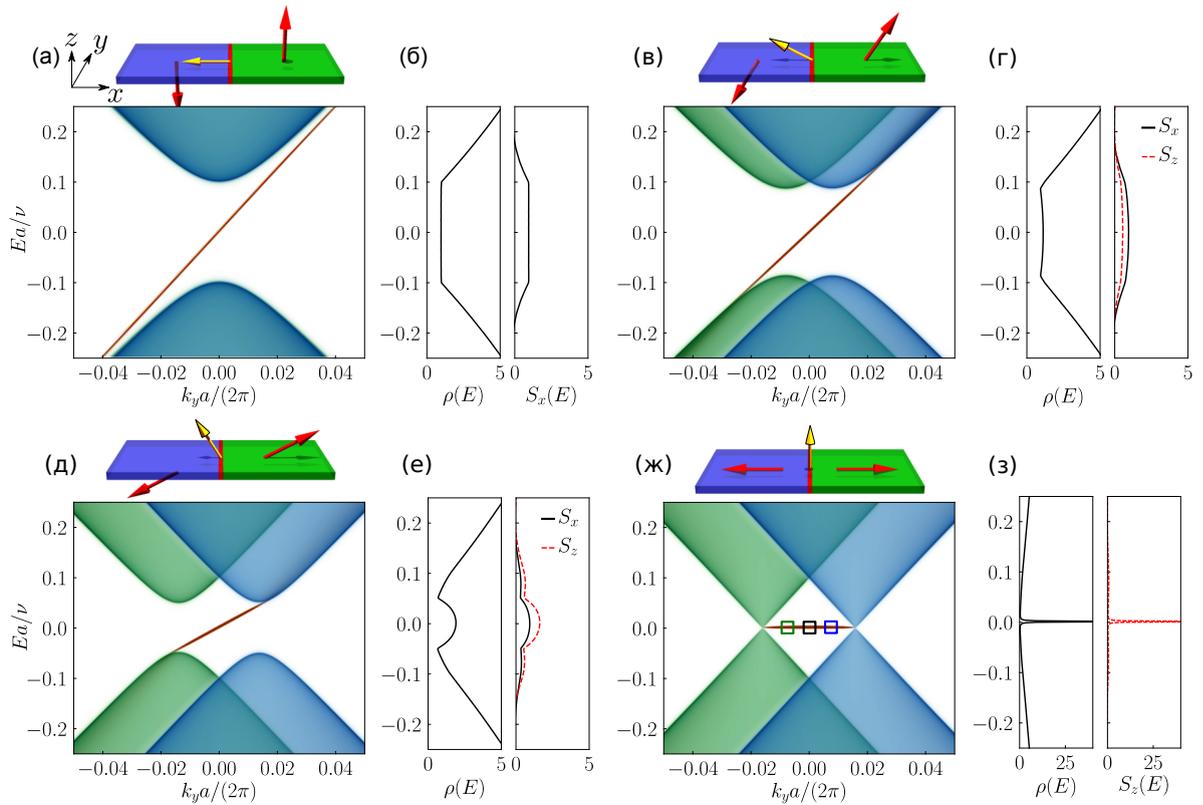
полубесконечных магнитных доменов, которые пространственно локализованы при  $x < 0$  (L) и  $x > 0$  (R). Данные собственные энергии были получены как  $\Sigma_L = V_{LW}^+ G_L V_{LW}$  и  $\Sigma_R = V_{RW}^+ G_R V_{RW}$ , где  $V_{RW}$  ( $V_{LW}$ ) — это матричные элементы Гамильтониана в модели сильной связи, описывающие гибридизацию центральной области МДС и полубесконечных магнитных областей при  $x < 0$  ( $x > 0$ ).

Для вычисленных функций Грина для МДС ( $G_W(E, k_y)$ ) при выбранном распределении магнитного поля  $\mathbf{M}(x, y)$ , соответствующие спектральные функции ( $\rho(E, k_y)$ ) и спиновая поляризация моделируются как  $\rho(E, k_y) = (-1/\pi)\text{ImTr}G_W(E, k_y)$  и  $S_i(E, k_y) = (-1/\pi)\text{ImTr}\sigma_i G_W(E, k_y)$  соответственно. Также на основе разрешенных по квазиимпульсу спектральных характеристик можно получать интегральные ПЭС и разрешенной по спину ПЭС  $\rho(E) = (2\pi/a) \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_y \rho(E, k_y)$  и  $\rho(E) = (2\pi/a) \int_{-\pi/a}^{\pi/a} dk_y \rho(E, k_y)$ , зависящие от энергии,  $E$ . Пространственное распределение заряда на основе локальной плотности состояний, определяемой как  $\rho(E, x, k_y) = (-1/\pi)\text{Im}[E + i\epsilon - H(x, k_y)]^{-1}$  при энергии  $E$ , где  $i\epsilon$  — малый параметр уширения зон.

Рассмотрим свойства связанного состояния, локализованного в области МДС. Конфигурация рассмотренной МДС характеризуется резким изменением направления магнитного момента в пространстве таким образом, что знак намагниченности противоположен для двух приведенных в контакт магнитных доменов. Также граница МДС направлена вдоль оси  $y$  ( $k_y$  — квантовое число) и центрирована в  $x = 0$ . Конфигурация рассматриваемой МДС описывается функцией  $\mathbf{m}(x, y) = \mathbf{m}(x) = \mathbf{m}_0 \text{sgn}(x)$ , т.е. направление легкой оси намагниченности меняет знак при пересечении границы ( $x = 0, y$ ). При этом внутри каждого домена магнитное поле равномерно распределено. Направление единичного вектора легкой оси магнетизации в сферических координатах определяется следующим образом  $\mathbf{m}_0 = (\cos(\phi) \sin(\theta), \sin(\phi) \sin(\theta), \cos(\theta))$ , где полярный угол  $\theta$  и азимутальный угол  $\phi$  описывают ориентацию по отношению к оси  $z$  и плоскости  $(x, y)$  соответственно. Также рассматриваемая конфигурация МДС соответствует приближению, что область МДС меньше характерной области локализации одномерных состояний.

В рамках проведенных численных расчетов были выявлены и рассмотрены особенности спектральной функции в рамках решеточного

приближения при использовании метода сильной связи. Основным параметром модели был выбран  $JM_0a/\nu = 0.1$ . При этом изменение данного параметра в рамках расчетов качественно не влияет на получаемые результаты. На рисунке 7.2 представлено спектры рассматриваемой МДС, что позволяет проследить дисперсию низкоразмерных состояний ( $E(k_y)$ ), а также приведены соответствующие суммарные ПЭС ( $\rho(E)$ ) и ПЭС в спиновом разрешении ( $S_i(E)$ ) для выбранных значений угла  $\theta$ . Кроме того, на рисунках также приведены схематические представления рассматриваемых конфигураций.



Связанные электронные состояния, которые индуцированы изолированной МДС с резким изменением направления магнитного момента в пространстве при увеличении угла  $\theta$ . Панели (а,б), (в,г), (д,е), (ж,з) соответствуют  $\theta = 0, \pi/6, \pi/3, \pi/2$ , соответственно Проекция двумерных состояний конусов Дирака при  $x < 0$  (синий цвет) и  $x > 0$  (зеленый цвет). На панели (а) дисперсия двух проекций совпадает. Красным цветом отображается дисперсия связанного состояния, локализованного на МДС. Также на рисунке отражены суммарная ПЭС ( $\rho(E)$ ) и разрешенная по спину ПЭС ( $S_i(E)$ ) [панели (б), (г), (е), (з)].

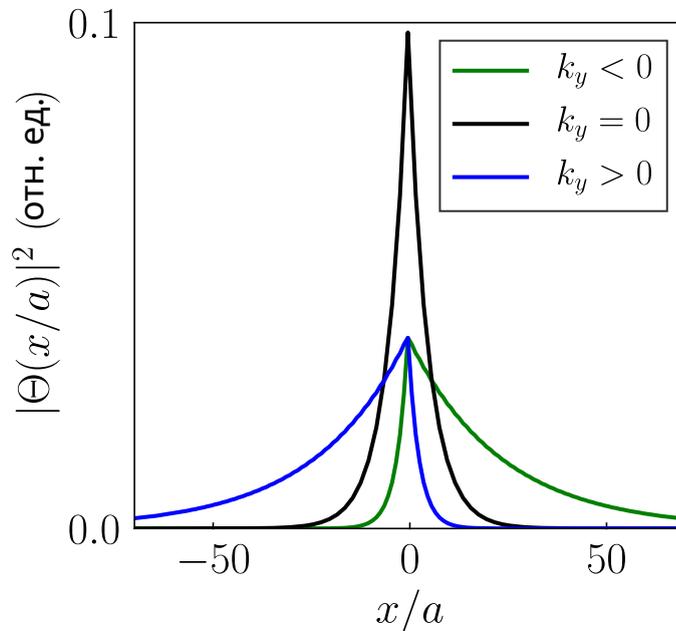
Также на рисунках над панели отражены конфигурации МДС. Здесь желтыми стрелочками представлено направление вклада спинового момента связанного состояния

Рисунок 7.2 – Электронная структура изолированной МДС

Интерес представляет низкоэнергетическая часть спектра и область центра одномерной ЗБ ( $|k_y| < \pi/a$ ). На рисунках хорошо заметны низкоэнергетические одномерные состояния в области запрещенной щели, образованной проекцией двумерных состояний. Данные одномерные состояния дискретны и имеют хорошо выраженную дисперсию (красный цвет на рисунке). Проекции двумерных состояний на одномерную ЗБ, которые локализованы на магнитных доменах с правой (зеленый цвет) и с левой (синий цвет) сторон от МДС, обладают непрерывным характером электронного спектра. Смещение проекций двумерных состояний Дирака на одномерную ЗБ вдоль оси квазиимпульса как по отношению друг к другу, так и центру ЗБ определяется отношением  $2k_0 \sin(\theta)$ , где  $k_0 = Ja/\nu$ . Величина запрещенной щели является ненулевой в случае конечного значения компоненты легкой оси намагничивания вне плоскости и определяется выражением  $2JM_0 \cos(\theta)$ .

Наиболее яркая особенность представленных спектров — индуцированные одномерных связанных состояний, которые обладают дисперсией при  $\cos(\theta) \neq 0$  и локализованы в области МДС. Свойства данных состояний напрямую зависят от полярного угла  $\theta$  и качественно отличаются в случае, когда легкая ось намагничивания лежит в плоскости поверхности ( $m_z = 0$ ) и вне плоскости ( $m_z \neq 0$ ). Как видно из рисунков 7.2.а,б, при  $\cos(\theta) = 1$  образуется спин-поляризованное ( $S_x \neq 0$ ) связанное состояние с неизменяющейся с энергией спиновой поляризацией, которое соединяет края проекций расщепленной по обмену запрещенной щели состояний Дирака величиной  $2JM_0$ . В случае, когда  $\theta \neq 0$  (рисунок 7.2.в,г для  $\theta = \pi/6$  и д,е для  $\theta = \pi/3$ ), данная запрещенная щель постепенно меняет характер: групповая скорость ( $\nu_* = \nu \cos(\theta)$ ) линейно уменьшается с увеличением  $\theta$  за счет уменьшения  $m_z$  компоненты магнитного момента. При этом происходит уменьшение вклада  $S_x$  компоненты спина и, наоборот, увеличение вклада  $S_z$  компоненты. Что касается ПЭС, то поведение данной величины изменяется таким образом, что ненулевое значение наблюдается в меньшем интервале энергии при увеличении ее абсолютного значения. Также заметно, что при  $\theta \neq 0$  ПЭС начинает меняться с энергией. Наконец, при  $\cos(\theta) = 0$  (рисунок 7.2.ж) наблюдается плоское одномерное состояние с энергией  $E = 0$ , которое соединяет две точки Дирака, находящиеся при  $\pm k_0$ . Данное состояние также называется состоянием тяжелого фермиона и выражается в формировании пика в ПЭС,

что описывается дельта-функцией ( $\delta(E)$ ) (рисунок 7.2.з). На рисунке 7.3 представлена пространственная локализация плотности данного состояния при различных значениях квазиимпульса, обозначенных на рисунке 7.2.ж. Из рисунков видно, что распределение смещается в область того или иного магнитного домена, что зависит от положения выбранного значения импульса по отношению к положению точек Дирака ( $k_0$ ).



Представлены данные при различных значениях  $k_y$  (цветные квадраты на рисунке 7.2 (ж))

Рисунок 7.3 – Пространственная локализация плоской зоны МДС

Таким образом, результаты проведенных численных расчетов свидетельствуют о формировании кирального связанного состояния в области обменной запрещенной щели, которое локализовано на границе магнитных доменов. Киральность данного состояния заключается в однозначной связи направления магнитного момента и его спиновой поляризации, которые ортогональны друг-другу (положения соответствующих векторов отражены на рисунке 7.2). Отсюда изменение магнитного профиля  $\mathbf{m}(x)$  с конфигурации "хвост к хвосту" к конфигурации "нос к носу" приводит также к смене знака спиновой поляризации  $\langle \sigma \rangle$  на противоположный, а также знака киральности одномерные фермионов.

Спектральные и спиновые особенности связанных состояний чувствительны к направлению легкой оси намагничивания  $\mathbf{m}_0$  по отношению к нормали к поверхности. При этом формирование данных состояний на

границе рассматриваемых доменных стенок является неизбежным (т.е. они топологически защищены), поскольку МДС являются топологической границей двух фаз с различающимися направлениями магнитных моментов. Когда направление легкой оси направлено строго по нормали к поверхности, индуцированное обменное взаимодействие формирует запрещенную щель 2D состояний конуса Дирака величиной  $2JM_0$ . На границе данной рассматриваемой МДС, в полной согласии также с известными работами [424, 425], формируется киральное топологическое состояние с линейной дисперсией (рисунок 7.2.а), которое индуцируется вследствие инвертированного характера обменных щелей величиной  $+2JM_0$  и  $-2JM_0$  двух соседних магнитных доменов. В случае смешанных конфигураций, когда совместно существуют ненулевые вклады направления магнитного момента в плоскости и вне плоскости, по мере увеличения угла  $\theta$  вплоть до значения  $\theta = \pi/2$  происходит увеличение угла наклона связанного состояния (рисунки 7.2.в,д). При этом  $\theta = \pi/2$  (рисунок 7.2.ж) соответствует случаю плоской зоны ( $E = 0$ ), соединяющей точки Дирака конусов двух противоположных магнитных доменов при  $k_y = \pm k_0$ . Формирование подобного типа состояний тяжелых фермионов было также предсказано в работах Волкова и Панкратова в ферроэлектрических полупроводниках  $A^4B^6$  [426].

В случае, когда направление магнетизма на поверхности лежит на плоскости  $(y, z)$ , рассматриваемая антифазная МДС, характеризующаяся  $\mathbf{m}_0 = (0, \sin(\theta), \cos(\theta))$ , содержит киральные одномерные состояния для любого угла  $0 \leq \theta \leq \pi/2$ . Однако в случае легкой оси намагниченности вдоль МДС (т.е.  $\theta = \pi/2$  и  $\varphi = \pi/2$ ) связанные состояния не индуцируются.

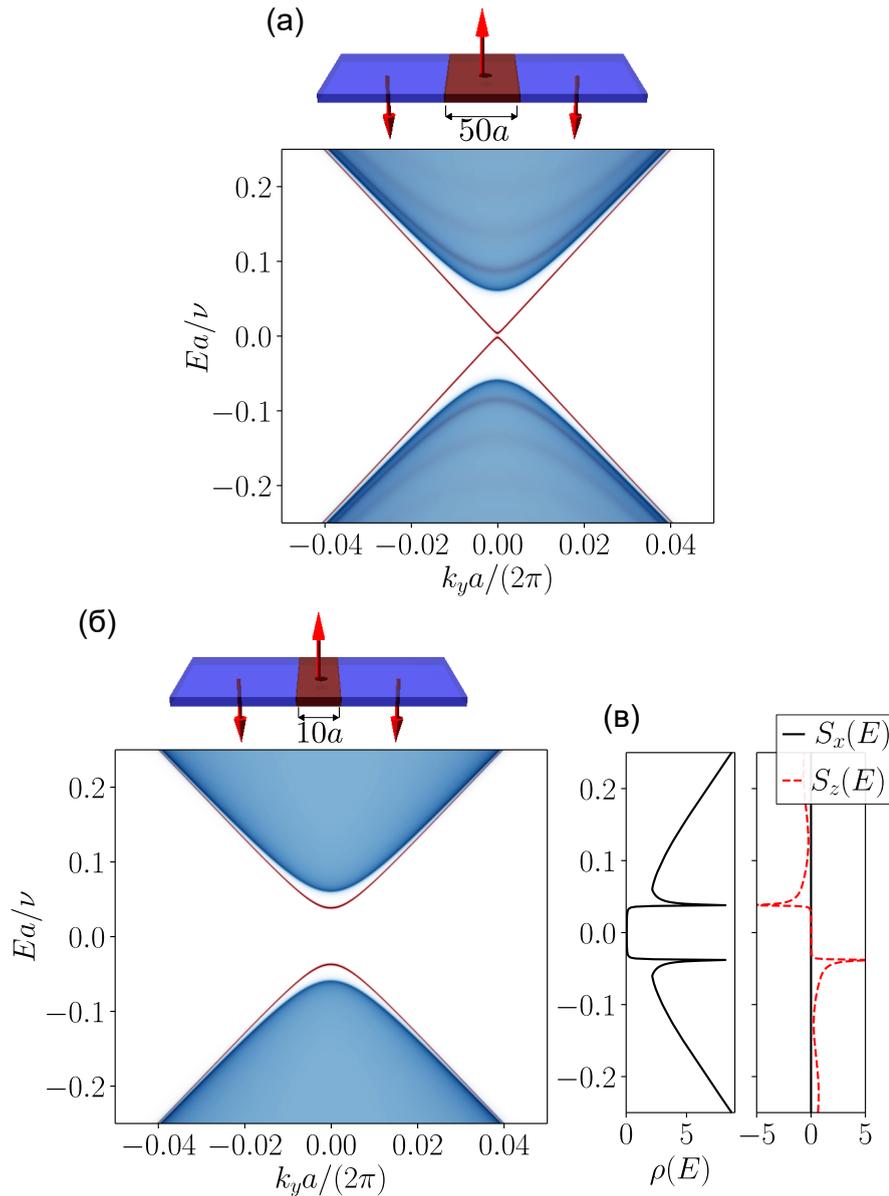
В том случае, когда расстояние между МДС не слишком большое, возможно индицирование гибридизации связанных состояний, что приводит к модификации электронной структуры. Для того, чтобы проанализировать данную модификацию, была рассмотрена конфигурация магнитной текстуры, состоящая из трех различных областей, разделенных резкой МДС в пространственных областях  $x = \pm L/2$ . Когда легкая ось намагничивания направлена вне плоскости, сформированный домен с направлением магнитного момента «вверх» представляет собой тонкую полосу шириной  $L$ , расположенный между двумя полубесконечными

областями с одинаковой магнетизацией, что описывается следующим образом:  
 $\mathbf{m}(x) = (0, 0, -1)h(|x| - L/2) + (0, 0, 1)h(L/2 - |x|)$ .

Когда перекрывание волновых функций достаточно слабое, происходит индицирование двух ветвей одномерных состояний в области обменной запрещенной щели шириной  $2JM_0$ . Данные состояния образуют небольшую запрещенную щель в области центра ЗБ, что является следствием их гибридизации (рисунок 7.4.а. Также как выше, так и ниже по энергии индуцируются два набора параболических состояний, которые имеют сходство с состояниями квантовой ямы. В случае, когда пара МДС расположена близко друг к другу ( $Lk_0 \ll 1$ ), значительная гибридизация одномерных состояний приводит к формированию пары слабо локализованных состояний с параболической дисперсией в области краев проекций двумерных состояний (рисунок 7.4.б). Также данная гибридизация также приводит к формированию ненулевой  $S_z$  компоненте в ПЭС. Соответствующие кривые представлены на рисунке 7.4.в.

Несколько другая картина наблюдается в случае легкой оси намагничивания в плоскости, когда профиль магнитной текстуры для пары МДС включает в себя как конфигурацию «хвост-к-хвосту», так и «нос-к-носу». В рамках рассматриваемой текстуры подразумевается, что две магнитных области с одинаковым направлением магнитных моментов разделены вставкой с противоположно направленным моментом, что характеризуется следующим выражением:  $\mathbf{m}(x) = (-1, 0, 0)h(|x| - L/2) + (1, 0, 0)h(L/2 - |x|)$ .

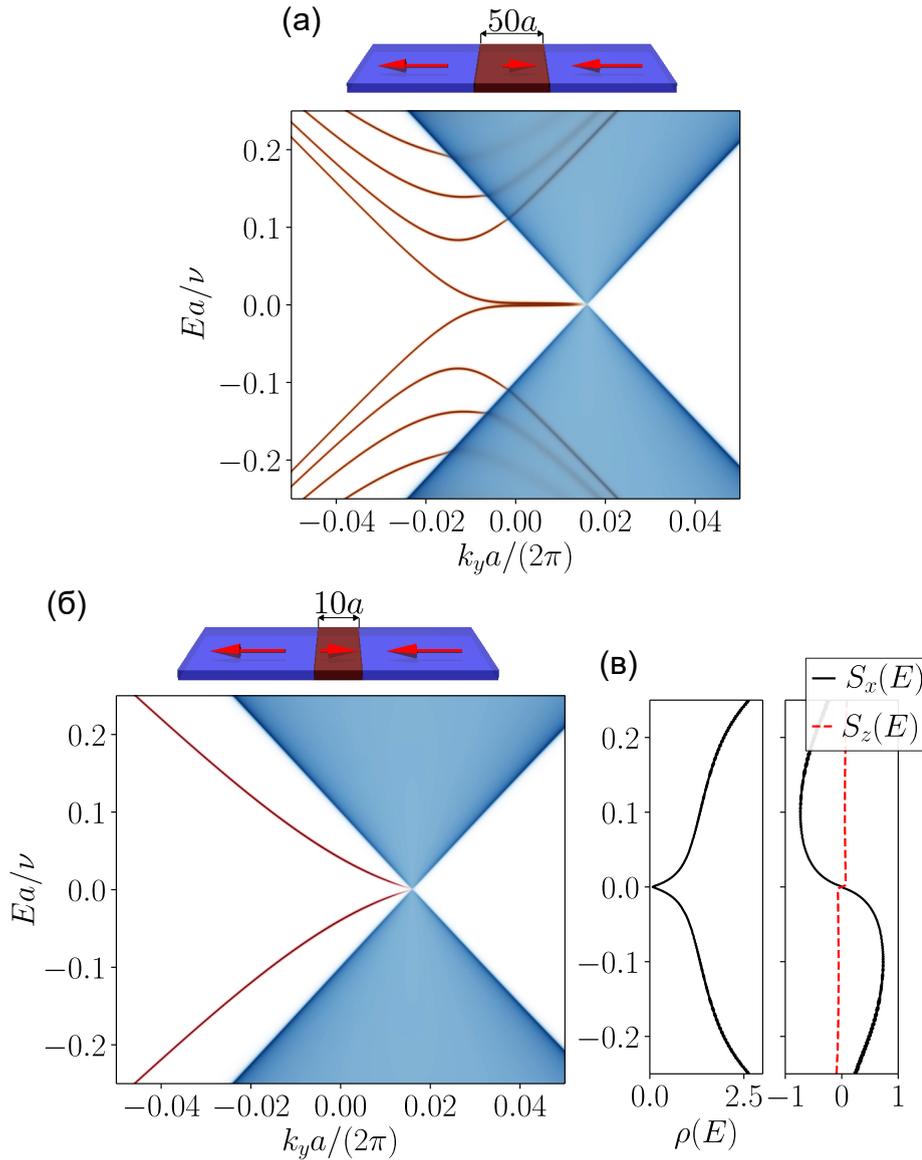
Соответствующий спектр в случае меньшей гибридизации одномерных состояний, что соответствует более широкой вставке ( $L = 50a$ ), представлен на рисунке 7.5.а. Из рисунка видно, что состояниям, локализованным в области магнитной вставки соответствует слабо выраженный конус Дирака, состоящий из ряда дискретных уровней. При этом в низкоэнергетической области также наблюдается дисперсия состояний тяжелых фермионов. Также как и в случае ранее рассмотренной конфигурации, в случае большего значения величины  $L$  также существует два набора параболических состояний, которые вместе формируют угадывающуюся дисперсию проекции конуса Дирака.



Электронный спектр связанных электронных состояний, индуцированных парой доменных стенок на поверхности ТИ в случае направления легкой оси намагниченности вне плоскости (выделены красным цветом). Спектры представлены для случаев двух дистанций между ДМС (схемы над панелями) —  $L = 50a$  (а) и  $L = 10a$  (б). Суммарная ПЭС ( $\rho(E)$ ) и разрешенные по спину ПЭС,  $S_i(E)$ , отражены на панели (в). На приведенных схемах магнитная текстура представлена красными стрелочками

Рисунок 7.4 – Электронная структура пары доменных стенок в случае легкой оси намагничивания вне плоскости

Как было показано в дополнительных расчетах, при увеличении  $L$  область проекции конуса Дирака для состояний вставки постепенно заполняется все увеличивающимся количеством рядом стоящих параболических зон.



Тоже самое, что рисунок 7.4, но для случая направления легкой оси намагниченности в плоскости

Рисунок 7.5 – Электронная структура пары доменных стенок в случае легкой оси намагничивания в плоскости

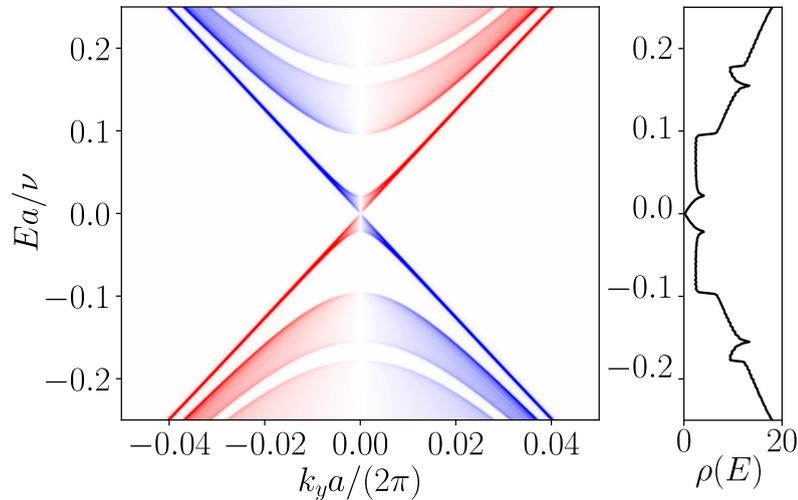
Когда  $Lk_0 \ll 1$ , как конус Дирака, соответствующий области магнитной вставки, так и одномерные состояния тяжелых фермионов отсутствуют (рисунок 7.5.б). В свою очередь, формирующаяся пара зон, обладающих заметной дисперсией формирует  $S_x$  компоненту вклада ПЭС в разрешении по спину. Таким образом, представляемые результаты расчетов показывают, что спектральные особенности в случае магнитной вставки подвержены значительной модификации в зависимости от величины расстояния между МДС ( $L$ ).

Далее в исследовании были рассмотрены одномерные периодические коллинеарные текстуры намагниченности, представляющие собой полосы противоположно направленных магнитных доменов, чередующихся вдоль оси  $x$  и простирающихся вдоль оси  $y$  ( $k_y$  — квантовое число). Данные конфигурации описываются следующим выражением  $\mathbf{m}(x) = \mathbf{m}_0 \operatorname{sgn}[\sin(\pi x/L)]$ , где  $2L$  — период магнитной текстуры. Таким образом, суммарная намагниченность поверхности равна нулю. Поляризация того или иного домена  $\mathbf{m}_0$  приводится к направлению легкой оси намагниченности. Рассмотрение ТПС в рамках предложенных конфигураций намагниченности было проведено для легкой оси намагниченности вне плоскости, когда  $\mathbf{m}_0 = (0, 0, 1)$ , и в плоскости вдоль оси  $x$  ( $\mathbf{m}_0 = (1, 0, 0)$ ).

Проведенные вычисления в рамках метода сильной связи были выполнены с увеличенной элементарной ячейкой, которая включает в себя пару полосок магнитных доменов с противоположным направлением намагниченности, т.е. вдоль оси  $x$  выполняется  $2L = Na$ , где  $N$  — количество атомных центров в рамках модели на единицу элементарной ячейки. Как ранее уже было показано, локальное изменение направления намагниченности индуцирует связанное состояние. Поскольку рассматриваемые конфигурации образуют многодоменную текстуру, происходит гибридизации данных одномерных состояний на соседних МДС. Вследствие этого можно ожидать появление дисперсии зон вдоль оси  $k_x$ , т.е. электронный спектр зависит уже от двух величин ( $E_n(k_x, k_y)$ ) в пространстве эффективной 2D ЗБ, и выполняются следующие соотношения:  $|k_y| < \pi/a$ ,  $|k_x| < \pi/(2L)$ .

Как уже было отмечено, в случае легкой оси намагниченности вдоль  $z$  2D состояния Дирака образуют обменную запрещенную щель вне зависимости от ее знака. В тоже время единичная МДС фортмирует одномерное связанное состояние. Поскольку в исследуемой конфигурации домены чередуются регулярно, низкоэнергетический спектр может быть представлен в следующей форме  $E_0^\pm(k_x, k_y) = \pm \sqrt{\nu^2 k_y^2 + \xi^2(k_x) + \Delta^2}$ , что свидетельствует о появлении небольшой гибридизационной щели, величина которой намного меньше величины обменной щели 2D состояний Дирака. В случае слабой гибридизации связанных состояний доменов, когда величина  $k_0^{-1}$  несколько меньше, чем расстояние между доменами, появляется слабая дисперсия зон вдоль  $k_x$ . Ситуация, когда величина  $k_0^{-1}$  сравнима с  $2L$  приведена

на рисунке 7.6 ( $L = 30a$ ). В этом случае на границах 2D ЗБ ( $|k_x| = \pi/(2L)$ ) открывается запрещенная щель в спектральной плотности в области энергии  $|E| \approx 0.16\nu/a$  при  $k_y \approx 0$ , которая проявляется и в проекции спектральной функции на одномерную ЗБ. При этом спиновое разрешение приведенного спектра свидетельствует, что сохраняется связь квазиимпульса с направлением спинового момента состояний за исключением области вблизи  $k_y \approx 0$ , где спектр обладает непрерывным характером.

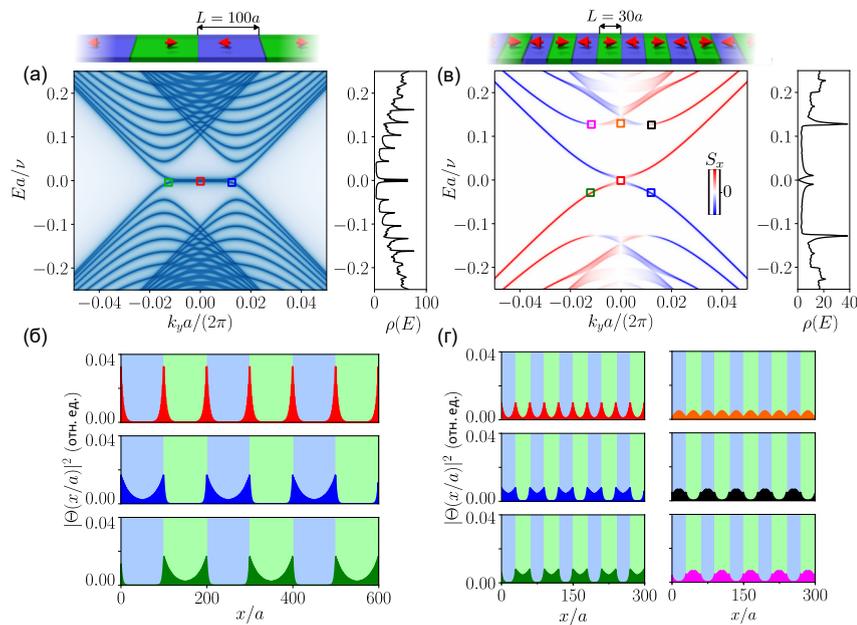


Электронные состояния, индуцированные в системе с периодической последовательности МДС и с резким изменением магнитного момента на границах доменов, в случае направления легкой оси намагниченности вне плоскости. Проекция спектральной функции в спиновом разрешении ( $S_x(E)$ ) на одномерную ЗБ для элементарной ячейки величиной  $2L$ , где  $L = 30a$ . Амплитуда положительного (отрицательного) знака спиновой поляризации отражена интенсивностью красного (синего) цвета. Над панелью приведена схема рассматриваемой текстуры магнитного профиля, где направления магнитных моментов отражены стрелочками. На правой панели приведена суммарная ПЭС

Рисунок 7.6 – Электронная структура периодической последовательности МДС в случае направления легкой оси намагниченности вне плоскости

Более сложная конфигурация возникает в случае направления легкой оси намагниченности в плоскости. Когда соседние МДС находятся на относительно большом расстоянии друг от друга ( $L \gg k_0^{-1}$ ) (рисунок 7.7.a для  $L = 100a$ ), спектр довольно слабо отличается от такового для случая изолированной МДС. Небольшим изменением является появление

пары плоских зон ( $E = 0$ ) с очень небольшой щелью между ними. Также имеет место очень слабая дисперсия в области центра ЗБ. Также имеют место различия пространственной локализации состояний при  $k_y = 0$  и при конечном  $k_y$ . При этом указанные различия схожи с таковыми для ранее рассмотренной конфигурации для изолированной МДС (рисунок 7.7.б). Что касается относительно делокализованных состояний 2D конуса Дирака, то как видно из рисунка 7.7.а, спектр проекций конусов Дирака распадается на ряды рядом стоящих зон,  $E_n(|k_y| = k_0) \approx \pi\nu n/(2L)$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots$



Электронные состояния, индуцированные в системе с периодической последовательности МДС и с резким изменением магнитного момента на границах доменов, в случае направления легкой оси намагниченности в плоскости. (а) Проекция спектральной функции ( $\rho(E)$ ) для элементарной ячейки величиной  $2L$ , где  $L = 100a$ . (в) Тоже самое, что (а), но спектральная функция в спиновом разрешении ( $S_x(E)$ ) и при  $L = 30a$ . Амплитуда положительного (отрицательного) знака спиновой поляризации отражена интенсивностью красного (синего) цвета. Над панелями (а) и (в) приведены схемы рассматриваемых текстур магнитного профиля, где направления магнитных моментов отражены стрелочками. На панелях (б) и (г) приведены пространственные профили плотностей вероятности при различных значениях  $k_y$  в областях спектра, обозначенных цветными квадратами на панелях (а) и (в) соответственно

Рисунок 7.7 – Электронная структура периодической последовательности МДС в случае направления легкой оси намагниченности в плоскости

По мере того как расстояние между доменными стенками уменьшается вплоть до значения  $L \sim k_0^{-1}$  низкоэнергетические состояния электронного спектра приобретают хорошо выраженную параболическую дисперсию вдоль оси  $k_y$ , что отражено на рисунке 7.7.в для случая  $L = 30a$ . Отметим, что по мере уменьшения  $L$  также происходит уплощение зон при энергии  $|E| \approx \pm 0.13\nu/a$  вследствие модификации состояний конуса Дирака, что также выражается в появлении двух дополнительных ярких пиков в ПЭС. Также отметим уменьшение вклада  $S_x(E, k_y)$  ПЭС в спиновом разрешении в области центра ЗБ, в которой индуцирована поляризация вне плоскости. Соответствующее поведение волновых функций в выбранных областях спектра представлено на рисунке 7.7.г. Из рисунка можно заметить, что поведение профилей спектральной функции в низкоэнергетических областях спектра наследуется из такового для изолированной МДС. В тоже время для областей спектра с большей энергией поведение усложняется при этом качественно не изменяясь по сравнению с областями с большей энергией.

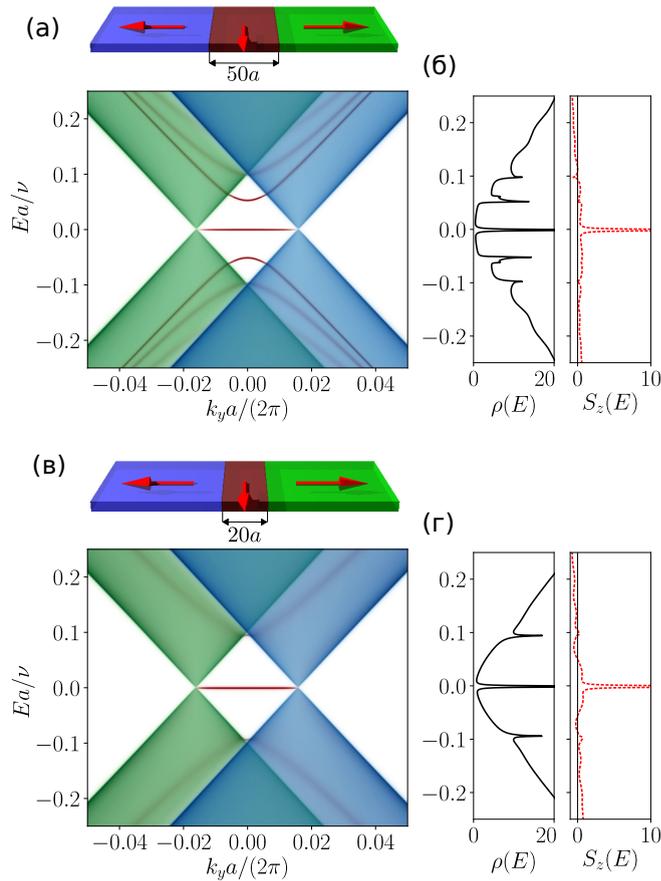
Выше были рассмотрены антифазные МДС, характеризующиеся коллинеарной текстурой намагниченности:  $\mathbf{m}(x) = \mathbf{m}_0 \text{sgn}(x)$ . Теперь обратимся к результатам исследования МДС с профилем магнитных текстур более сложного вида, представляющих собой последовательность неколлинеарно направленных магнитных моментов на поверхности магнитных ТИ, которые варьируются в некоторой области пространства.

Для того, чтобы выявить свойства связанных состояний в таких текстурах были рассмотрено несколько основных примеров одномерных конфигураций, направления легкой оси в которых отличаются на  $180^\circ$  градусов. При этом намагниченность, как и в случае предыдущих конфигураций, варьируется вдоль оси  $x$  ( $\mathbf{m}(x) = (\mathbf{m}_x(x), \mathbf{m}_y(x), \mathbf{m}_z(x))$ ) и имеет фиксированную амплитуду  $|\mathbf{m}(x)| = 1$ . Для упрощения были выбраны конфигурации, в рамках которых пространственный профиль намагниченности сформирован тремя областями, отличающимися ориентацией магнитных моментов с границами, направленными вдоль оси  $y$ :  $\mathbf{m}(x) = \mathbf{m}_s h(|x| - l) \text{sgn}(x) + \mathbf{m}_m h(l - |x|)$ ,  $\mathbf{m}_s$ , где  $\mathbf{m}_s$  и  $\mathbf{m}_m$  не зависят от координаты. Магнетизация двух полубесконечных областей поверхности ( $\pm \mathbf{m}_s$ ) антипараллельна друг-другу и ортогональна центральной области ( $\mathbf{m}_m$ ), т.е.  $(\mathbf{m}_s \cdot \mathbf{m}_m) = 0$ . Представленная конфигурация является некоторым приближением геликоидального или циклоидального

поворота вектора намагниченности в центральной области, когда направление магнитного момента монотонно меняется при переходе от одной границы центральной и полубесконечной области до соседней, что соответствует магнитной текстуре блоховского (геликоидальный поворот) или неелевского (циклоидальный поворот) типа.

В представленном приближении компланарные вектора  $\mathbf{m}_s = (1, 0, 0)$  и  $\mathbf{m}_m = (0, 1, 0)$  определяют МДС блоховского типа на поверхности магнитных ТИ. Схематичное изображение данной конфигурации представлено над панелями а и в рисунка 7.8. На рисунке также отражены спектральные характеристики МДС для случаев  $2l = 50a$  and  $2l = 20a$ . Наиболее важно отличительной чертой электронной структуры в случае представленной конфигурации намагниченности является наличие бездисперсионного связанного состояния с энергией  $E_0(k_y) = 0$ , которое имеет место в интервале квазиимпульса  $|k_y| < k_0$  при любом значении величины центральной области ( $l$ ).

Появление данного состояния также отражается в формировании резкого пика как в суммарной ПЭС, так и в  $S_z(E)$  компоненте разрешенной по спине ПЭС в соответствующей области энергии (рисунки 7.8 б и г). Отметим, что в случае достаточно широкого размера центральной области ( $l > k_0^{-1}$ ), спектр МДС содержит одномерные щелевые состояния с параболической дисперсией ( $E_n(k_y) = E_n(-k_y)$ ,  $n = \pm 1, \pm 2, \dots \pm N$ ) в области локальной щели двумерных состояний конуса Дирака. С увеличением размера центральной области количество данных состояний возрастает, что также сказывается на особенностях ПЭС в областях энергии на экстремумах параболических зон в центре ЗБ. В случае относительно резкой МДС, когда выполняется условие  $l < k_0^{-1}$ , дополнительные параболические зоны не индуцируются.

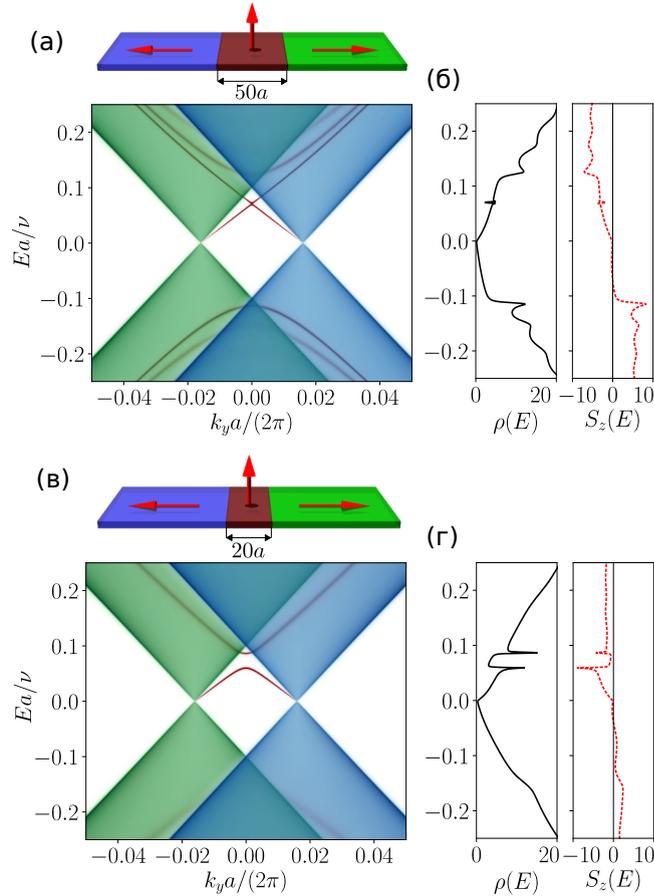


Конфигурация текстуры представляет собой вставку центральной области величиной  $2l$ , где (а,б)  $2l = 50a$  и (в,г)  $2l = 20a$ . Соответствующие схематические представления конфигураций представлено чуть выше панелей (а) и (в). На схемах области полубесконечной поверхности справа и слева от вставки обозначены зеленым и синим цветом соответственно. Область вставки — красным цветом. Стрелки обозначают направления магнитных моментов. (а,в) Проекция электронной структуры на одномерную ЗБ двух полубесконечных двумерных областей справа и слева от вставки обозначены зеленым и синим цветом соответственно. Спектр, соответствующий центральной области выделен красным цветом. (б,г) Суммарная ПЭС ( $\rho(E)$ ) и  $S_z(E)$  компонента ПЭС

Рисунок 7.8 – Электронная структура магнитной текстуры блоховского типа в случае направления легкой оси намагничивания в плоскости

Перейдем к рассмотрению конфигурации неелевского типа, когда легкая ось намагниченности лежит в плоскости  $(x, z)$ , что определяется следующими значениями параметров намагниченности центральной области и двух приведенных в контакт полубесконечных областей поверхности:  $\mathbf{m}_s = (1, 0, 0)$  и  $\mathbf{m}_m = (0, 0, 1)$ . На рисунке 7.9 представлены соответствующие

электронные спектры. Как видно из рисунка, в случае достаточно широкой центральной области ( $2l = 50a$ ) наблюдается пара квазилинейных зон, которые возникают, также как и в случае конфигурации блоховского типа, в области локальной запрещенной щели. Данные зоны являются следствием топологии конуса Дирака и, как следствие, на спектре связываются с точками Дирака при  $k_y = \pm k_0$ .



То же самое, что на рисунке 7.8, но для случая профиля магнитной текстуры неелевского типа

Рисунок 7.9 – Электронная структура магнитной текстуры неелевского типа в случае направления легкой оси намагничивания в плоскости

Указанная топология конусов характеризуется ненулевой фазы Берри равной  $\pi$ , которая была вычислена при интегрировании перекрытия волновых функций вдоль замкнутого контура вокруг точки Дирака. Вследствие гибридизации двух данных состояний, локализованных на разных границах центральной области и полубесконечных областей поверхности, в области их пересечения возникает гибридизационная запрещенная щель. Как видно из сравнения спектров при различных значениях ширины центральной области  $2l$  (графики для случаев  $2l = 50a$  и  $2l = 20a$  на рисунке 7.9), в случае, когда

размер центральной области уменьшается, гибридационная запрещенная щель  $|E_0(0) - E_{-1}(0)|$  увеличивается. В тоже время низкоэнергетическое состояние, обладающее дисперсией, смещается ниже к центру локальной запрещенной щели. В пределе  $l \rightarrow 0$  ( $E_0(k_y) \approx -2\nu k_0^2 l$  при  $k_0 l \rightarrow 0$ ) оно становится идеально плоской с нулевой энергией, соединяя точки Дирака двух конусов. Отметим также, что данное состояние обладает хорошо заметной  $S_z(E)$  спиновой поляризацией. При этом по мере увеличения размера центральной области данная поляризация угасает. В свою очередь, другое связанное состояние ( $E_{-1}(k_y)$ ), которое расположено чуть выше по энергии, наоборот, смещается ближе к верхнему краю локальной запрещенной щели

## 7.2 Электронная структура магнитных доменных стенок на поверхности рашбовских систем

В качестве основы для рассмотрения электронной структуры рашбовских систем выступал следующий двухкомпонентный Гамильтониан:

$$H(\mathbf{k}) = Ak^2\sigma_0 - \nu[\mathbf{k} \times \boldsymbol{\sigma}]_z + J(\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\sigma}), \quad (7.2)$$

который описывает дисперсию ТПС в зависимости от импульса  $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$  в некоторой окрестности точки  $\bar{\Gamma}$  ЗБ. Первый вклад является кинетическим и связан с эффективной массой ( $m^*$ ) фермионов на поверхности через параметр  $A$ , который определяется как  $A = -\hbar^2/(2m^*)$ , и не влияет на дисперсию состояний в малой области вблизи  $\bar{\Gamma}$ . Следующий — вклад СОВ. Здесь  $\nu$  — параметр, регулирующий величину СОВ (также подразумевается, что  $\hbar = 1$ ). Первые два вклада в Гамильтониан представляют собой модель Бычкова-Рашбы [87]. Таким образом,  $\nu$  также является параметром Рашбы ( $\nu \equiv \alpha_R$ ), который может быть определен как  $\alpha_R = 2E_R/k_R$ , где  $E_R$  есть величина расщепления по оси энергии и  $k_R$  — по оси квазиимпульса [87]. Отметим, что  $\boldsymbol{\sigma}$  — три матрицы Паули в пространстве спина,  $\sigma_i$  ( $i = x, y, z$ ), а  $\sigma_0$  — единичная матрица.

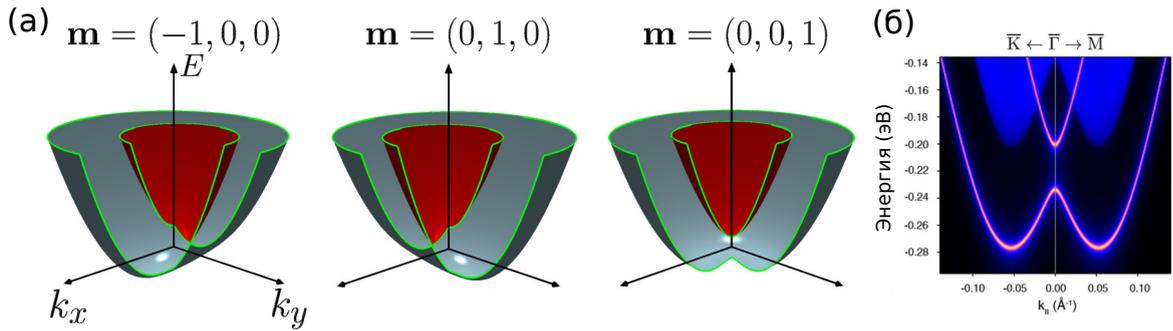
Как правило, на поверхности материалов с расщеплением Рашбы особенности магнетизма определяются взаимодействием  $p$ -орбиталей подложки с электронами переходных металлов при их напылении на поверхность или в случае идеального контакта подложки с упорядоченными магнитными слоями.

В приведенных случаях на поверхности, как правило, индуцируется дальний магнитный порядок, который описывается полем  $\mathbf{M}(x, y)$ . Пространственная вариация намагниченности определяется как  $\mathbf{m}(x, y) = \mathbf{M}(x, y)/M_0$ , где  $M_0 = |\mathbf{M}(x, y)|$ . Индуцированная за счет данного поля спиновая поляризация отражена в третьем вкладе приведенного Гамильтониана 7.2 и определяется параметром  $J$ . Данная величина зависит от особенностей организации магнитного порядка на поверхности рашбовских систем. Также отметим, что в представленном Гамильтониане как ненулевой кинетический вклад ( $A \neq 0$ ), так и возможный магнитный момент вне плоскости разрушают электрон-дырочную симметрию, и спектр является несимметричным относительно уровня Ферми. Также предложенная модель предполагает, что рассматриваемые состояния хорошо выделены в спектре, находясь вне проекций объемных (трехмерных) состояний системы. Отметим, что в Гамильтониан не включен кубический вклад гексагонального искажения [199, 200], поскольку интерес представляет область вблизи центра ЗБ.

В случае, когда поверхностный магнетизм однородно распределен вблизи границы с вакуумом, энергетический спектр, полученный на основе представленного Гамильтониана, определяется соотношением:

$$E = Ak^2 \pm \sqrt{(\nu k_x - JM_y)^2 + (\nu k_y + JM_x)^2 + J^2 M_z^2}. \quad (7.3)$$

Соответствующая дисперсия в случае трех перпендикулярных направлений легкой оси намагничивания отражена на рисунке 7.10.а. Вследствие наличия квадратичного вклада и при любом направлении легкой оси намагничивания нарушение электрон-дырочной симметрии отражается в появлении экстремумов состояний Рашбы вне области центра ЗБ. В случае, когда вектор  $\mathbf{M}$  не зависит от координат и направлен параллельно поверхности, точка вырождения ветвей состояний Рашбы (точка Крамерса) смещается от центра ЗБ вдоль направления, перпендикулярного  $\mathbf{M}$  (левая и центральная панель рисунка 7.10.а). Величина данного смещения определяется как  $k_0 = JM_0/\nu$ . В тоже время точка вырождения также смещается по оси энергии на величину  $E_0 = Ak_0^2$ . Отметим также, что данную точку вырождения состояния можно также называть точкой Дирака по аналогии с ранее рассмотренным состоянием в рамках линейной модели.



(а) Представлены зависимости в случае однородной намагниченности вдоль оси  $x$  (левая панель),  $y$  (центральная панель) и  $z$  (правая панель). (б) Поверхностное состояние в BiTeI в случае напыления атомами ванадия  
Рисунок 7.10 – Дисперсия состояний Рашбы в пространстве квазиимпульса  $(k_x, k_y)$

В случае направления легкой оси вне плоскости поверхностные состояния становятся щелевыми в области вблизи  $\bar{\Gamma}$ -точки (правая панель рисунка 7.10.а). Вследствие наличия квадратичного вклада, данная обменная щель не является глобальной, что отличает предложенную систему от модели на основе конуса Дирака, рассмотренной в разделе 7.1, а также работе [427]. Указанный случай возникает при напылении BiTeI атомами ванадия (рисунок 7.10.б) [65]. В целом, при малом вкладе обменного поля зонный спектр дисперсия зон имеет рашбовский характер независимо от направления легкой оси и характеризуется наличием внутреннего контура (красный цвет на рисунке 7.10.а) и внешнего конура (серый цвет на рисунке).

Состояния Рашбы характеризуются доминированием квадратичного вклада по сравнению с линейным вкладом при выбранном  $k$  в исследуемой области ЗБ. Это отличает рассматриваемую модель от линейной модели на основе свойств конуса Дирака (раздел 7.1), в рамках которой, в частности, были рассмотрены электронные спектры при однородном распределении магнетизма на поверхности. В случае рашбовских систем можно предложить критерий, который также служит основным параметром рассматриваемой системы. При  $\nu \neq 0$ , параметр  $AJ/\nu^2$  определяет насколько сильно квадратичный вклад в Гамильтониан 7.2 влияет на электронную структуру рассматриваемой системы. Так, предел  $AJ/\nu^2 \rightarrow 0$  соответствует ранее рассматриваемому случаю линейной модели, когда доминирует вклад СОВ. Для того, чтобы проследить, как квадратичный вклад влияет на электронную структуру рассматриваемых в дальнейшем рассмотрении спектров магнитных доменных

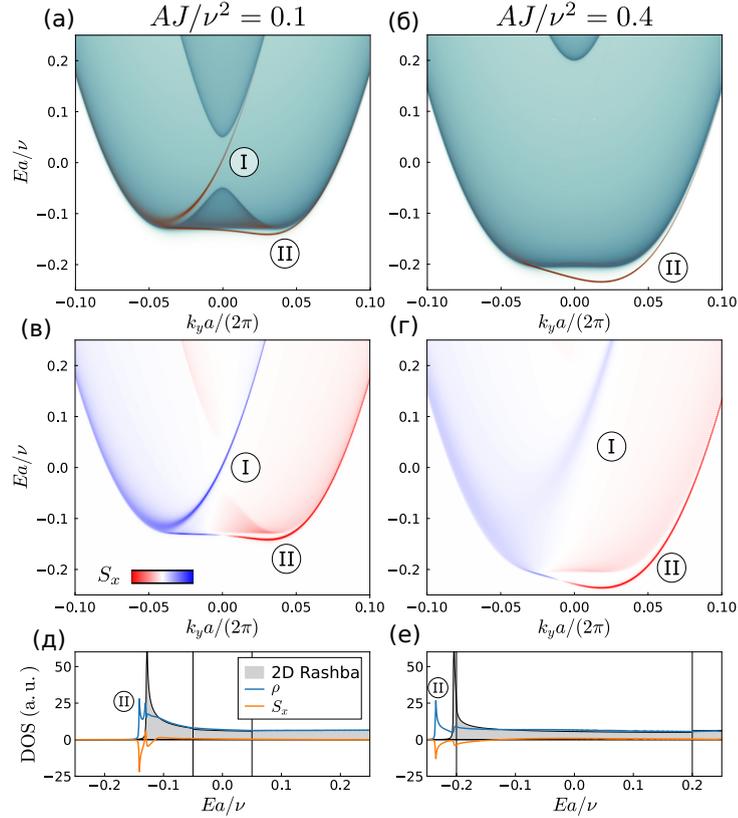
стенок, значения  $AJ/\nu^2$  были выбраны 0.1 и 0.4. В рамках исследования, параметр  $AJ/\nu^2$  варьировался путем изменения  $J$  при фиксированных  $A = 2$  и  $\nu = 1$ . Это является более естественным, поскольку магнитный вклад можно эффективно варьировать в рамках эксперимента. Другой возможный путь экспериментального управления величиной  $AJ/\nu^2$  — изменение вклада спин-орбитального взаимодействия  $\nu$  за счет индицирования внешнего электрического поля или за счет допирования исходной системы более тяжелыми атомами.

Рассматриваемое модельное приближение на основе Гамильтониана 7.2 обладает преимуществом по сравнению с первопринципными расчетами, что позволяет объяснять основные тенденции в модификации ТПС вследствие возмущения магнетизма на поверхности рашбовских систем. Проведение модельного исследования при различных конфигурациях  $\mathbf{M}(x, y)$  возможно в случае преобразования представленной  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  модели в модель сильной связи. Таким образом, была произведена процедура регуляризации на основе следующих замен:  $k_{x,y} \rightarrow (1/a) \sin(k_{x,y}a)$  и  $k_{x,y}^2 \rightarrow (2/a^2)(1 - \cos(k_{x,y}a))$ . Здесь параметр  $a$  — параметр трансляции двумерной решетки. Детали вычисления спектральной функции и разрешенной по спину спектральной функции МДС изложены в разделе 7.1.

В первую очередь были рассмотрены МДС, образованные резким изменением в пространстве направления магнитного момента и определяемые выражением  $\mathbf{m}(x, y) = \mathbf{m}(x) = \mathbf{m}_0 \text{sgn}(x)$ . При этом центр МДС расположен при  $x = 0$  и направлен вдоль оси  $y$  ( $k_y$  — квантовое число). Направления магнитных моментов двух доменов противоположно направлены, тогда как внутри каждого домена магнетизм однороден. Единичный вектор  $\mathbf{m}_0$  в случае данной конфигурации определяется как  $\mathbf{m}_0 = (\cos(\phi) \sin(\theta), \sin(\phi) \sin(\theta), \cos(\theta))$ , где  $\phi$  и  $\theta$  — полярный и азимутальный углы по отношению плоскости поверхности  $(x, y)$  и оси  $z$ , соответственно. При этом для направления магнитного момента вне плоскости соблюдается  $\theta = 0$ .

Для представленной конфигурации МДС с направлением легкой оси вне плоскости ( $\theta = 0$ ),  $\rho(E, k_y)$  и  $S_x(E, k_y)$  приведены на рисунке 7.11.а–г при различных значениях параметра  $AJ/\nu^2$ . Рассматриваемая магнитная конфигурация приводит к совпадению проекций на одномерную ЗБ двумерных состояний магнитных доменов с противоположным направлением магнитного

момента. Данные двумерные состояния характеризуются хорошо заметной локальной запрещенной щелью с ненулевой спектральной плотностью вследствие вклада внешних ветвей рашбовских состояний в данной области спектра.



Представлены данные в случае различных значениях параметра  $AJ/\nu^2$  (0.1 для левых панелей — (а, в, д), 0.4 для правых панелей — (б, г, е)). (а,б) панели — спектральная плотность МДС в зависимости от квазиимпульса ( $\rho(E, \mathbf{k})$ ), (в,г) панели — тоже самое, что (а,б), но разрешенная по спину ( $S_x(E, \mathbf{k})$ ). Интенсивность синего (зеленого) цвета представляет вклад проекции 2D состояний Рашбы на 1D зону Бриллюэна при  $x > 0$  ( $< 0$ ), красного цвета — спектральный вклад в области МДС. (д,е) ПЭС 2D рашбовских состояний (серый цвет), МДС ( $\rho(E)$ ) (синий цвет) и  $S_x$  компонента ПЭС в спиновом разрешении для МДС ( $S_x(E)$ ). Черные вертикальные линии представляют края обменной запрещенной щели в области центра ЗБ. Детали спектра, соответствующие МДС, пронумерованы римскими цифрами. Значения разрешенных по спину спектральных плотностей представлены в одном интервале значений

Рисунок 7.11 – Электронная структура изолированной МДС, образованной областями с противоположным направлением магнитных моментов ( $\theta = 0$ ) вне плоскости

Формирование МДС индуцирует хорошо заметные одномерные связанные состояния на спектре в области локальной запрещенной щели. Они выделены на рисунке спектральной плотностью красного цвета и отмечены римской цифрой I. При меньшем значении магнитного вклада ( $J$ ) (рисунок 7.11.а), что соответствует  $JA/\nu^2 = 0.1$ , они соединяют две области проекций расщепленных по обмену 2D состояний Рашбы: минимум внешней ветви (в этой области они слабо выражены и имеют яркий резонансный характер) и расположенный выше по энергии минимум внутреннего контура. Связанные состояния являются наиболее заметными выше по энергии и локализованы ближе к области МДС ( $x = 0$ ). Таким образом, края локальной обменной щели соединены данным состоянием. При меньшем значении  $AJ/\nu^2$  спектр несколько упрощается, поскольку квадратный вклад в Гамильтониан 7.2 является пренебрежимо малым в области спектра, в которой индуцируется данное связанное состояние. При этом спектр соответствует рассматриваемой МДС для случая линейной модели (раздел 7.1). Еще одно одномерное состояние (отмечено как II на рисунке) находится чуть ниже экстремума проекции 2D состояний Рашбы и, таким образом, лишено резонансного характера, что отличает его от состояния I. Также состояние II характеризуется минимумом при  $k_y > 0$  и вблизи центра ЗБ обладает слабым наклоном.

Оба рассматриваемых состояния изменяются различным образом с увеличением  $AJ/\nu^2$ . Так, при  $AJ/\nu^2 = 0.4$  (рисунок 7.11.б) состояние I приобретает яркий резонансный характер ниже по энергии, сохраняя локализацию в области МДС. Особенно сильно это проявляется вблизи границы внешнего контура проекции рашбовского спектра. При большем значении  $AJ/\nu^2$ , данное состояние полностью разрушается в области центра ЗБ, что было получено из дополнительных расчетов. Следует отметить, что увеличение магнитного вклада  $J$  также разрушает рашбовский характер дисперсии зон приводя к спектру, состоящему из двух смещенных по оси энергии парабол. С другой стороны, при увеличении  $AJ/\nu^2$  состояние II становится даже более выраженным (рисунок 7.11.б) удаляясь от проекции двумерных состояний Рашбы. Также они сохраняются при любом ненулевом значении  $\nu$  даже в случае разрушения состояния I. Таким образом, состояния II порождено вкладом СОВ и не индуцируется при  $\nu = 0$  и  $A \neq 0, J \neq 0$ .

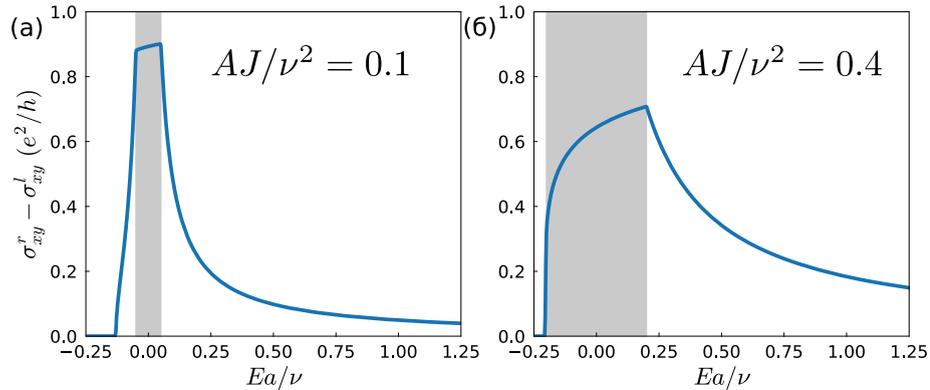
Рассмотрение спиновой спектральной функции показало наличие ненулевого вклада  $S_x$  компоненты спина в рассматриваемые связанные состояния (рисунок 7.11.в). При этом вклад  $S_x$  отрицателен для состояния I и обладает более сложным поведением для состояния II. Для последнего он является отрицательным в малой области квазиимпульса при  $k_y < 0$  изменяя знак при  $k_y > 0$ . Следует отметить, что рассмотрение  $S_x$  хорошо выделяет в спектре связанное состояние I даже при увеличении параметра  $AJ/\nu^2$  (рисунок 7.11.г).

Рассматриваемые электронные спектры в случае конфигурации МДС с направлением магнитной оси вне плоскости свидетельствуют о значительном подавлении суммарного вклада  $S_x$  компоненты спина при интегрировании по ЗБ (рисунки 7.11.д,е), что является следствием конкуренции данного компонента спиновой поляризации за счет противоположных знаков данной величины для двух рассматриваемых связанных состояний в области выше дна проекции состояний Рашбы. В тоже время данный эффект отсутствует ниже по энергии, где располагается состояние II, т.е. в области ниже экстремума проекции состояний Рашбы, где формируется пик в ПЭС. Таким образом, возможные спектроскопические исследования как  $S_x(E)$ , так и  $\rho(E)$  позволяют свидетельствовать о формировании связанных состояний. В связи с этим при более высоком значении  $AJ/\nu^2$  (рисунок 7.11.е) кривые для величин  $\rho$  и  $S_x$  имеют одинаковую форму вследствие вклада в спектр единственного связанного состояния II. При этом данное состояние сильнее смещено ниже дна состояний Рашбы по сравнению со случаем меньшего  $AJ/\nu^2$  (рисунок 7.11.д).

Состояние I имеет топологическую природу вследствие формирования локальной магнитной щели в спектре. Для того, чтобы прояснить такую природу локальной щели для состояний Рашбы, была вычислена холловская проводимость ( $\sigma_{xy}$ ) на основе не абелевого искривление Берри ( $\Omega_n^z$ ):  $\sigma_{xy}(E, \mathbf{k}) = e^2/h \sum_n f(E - E_n) \Omega_n^z(\mathbf{k})$ , где  $\Omega_n^\alpha(\mathbf{k}) = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \langle \nabla_{k_\beta} u_n(\mathbf{k}) | \nabla_{k_\gamma} u_n(\mathbf{k}) \rangle$  [428, 429]. Здесь  $f$  — функция Ферми, а  $u_n$  — периодическая компонента волновой функции для зоны  $n$  и квазиимпульса  $\mathbf{k}$ ,  $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  — символ Леви-Чивита. Для каждого значения энергии проводимость была проинтегрирована вдоль ЗБ:  $\sigma_{xy}(E) = V/(2\pi) \int_{\text{BZ}} d^2k \sigma_{xy}(E, \mathbf{k})$ . Выполненные вычисления свидетельствуют, что проводимости двух приведенных в контакт магнитных областей противоположны по знаку и равны по модулю

( $\sigma_{xy}^l = -\sigma_{xy}^r$ ). Ненулевой вклад данной величины имеет место вследствие нарушения симметрии по обращению времени. Отметим, что индексы  $l$  и  $r$  определяют положения магнитных доменов с левой и правой стороны от МДС.

Поскольку МДС является интерфейсом двух магнитных систем, то имеет значение разность проводимости между двумя доменами  $\sigma_{xy}^r - \sigma_{xy}^l = \Delta\sigma_{xy}$ , которая отражена на рисунках 7.12.а,б в случае двух значений параметра  $AJ/\nu^2$ . Из рисунков видно, что максимальное значение  $\Delta\sigma_{xy}$  достигается в области энергий, соответствующей локальной обменной щели (закрашены серым цветом на рисунке). При этом данная величина не квантована вследствие конечной ПЭС при соответствующей энергии, где вклад дает внешняя ветвь 2D состояний Рашбы. При  $AJ/\nu^2 = 0.1$  (рисунок 7.12.а) в области обменной щели наблюдается плато проводимости, а значение  $\Delta\sigma_{xy}(E)$  слабо растет с увеличением энергии. Так, формирование хорошо выраженного состояния I в данной области спектра коррелирует с выше описанным поведением кривой проводимости. За пределами обменной щели величина  $\Delta\sigma_{xy}$  быстро затухает ниже по энергии. Однако выше по энергии затухание, наоборот, слабое. Это также напрямую связано с дисперсией двух ветвей состояний Рашбы выше по энергии. Следует отметить, что подобное поведение проводимости было также найдено в работе [430], где она была рассмотрена для системы, описываемой Гамильтонианом, схожим с рассматриваемым (уравнение 7.2).



(а)  $AJ/\nu^2 = 0.1$  и (б)  $0.4$ . Серая область обозначает область на шкале энергии, которая соответствует локальной обменной щели

Рисунок 7.12 – Разница между значениями холловской проводимости двух приведенных в контакт магнитных доменов ( $\sigma_{xy}^r - \sigma_{xy}^l$ )

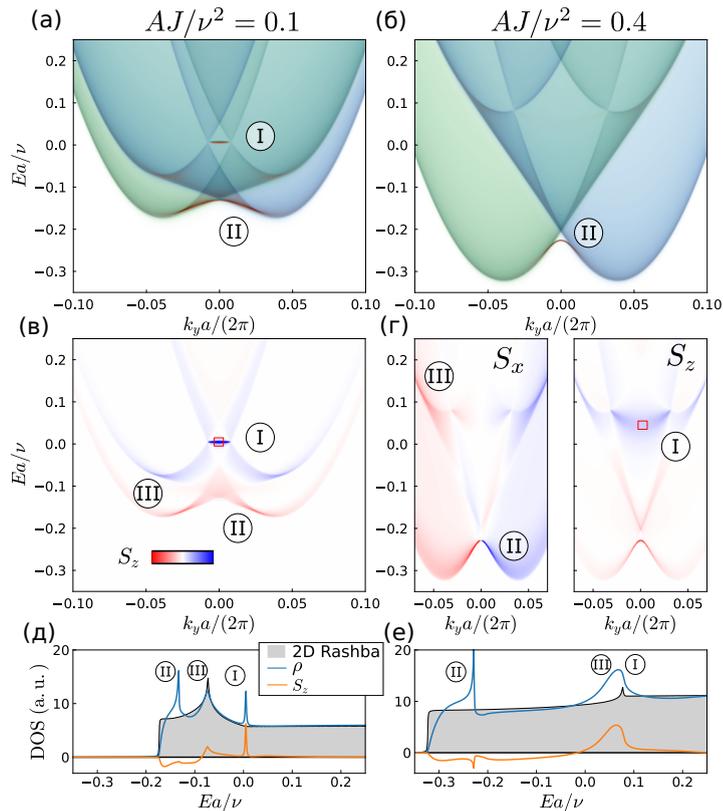
При  $AJ/\nu^2 = 0.4$  (рисунок 7.12.б) поведение  $\Delta\sigma_{xy}$  значительно отличается. Данная функция убывает ближе к нижней границы обменной

запрещенной щели, что находится в согласии с затуханием состояния I в данной энергетической области. С другой стороны, наличие ненулевого вклада  $\Delta\sigma_{xy}$  в области энергии ниже вершины обменной щели также указывает на топологически тривиальный характер состояния II, которое находится в данной области и образует экстремум в ПЭС. При этом максимум  $\Delta\sigma_{xy}$  локализован вблизи верхней границы щели, где состояние I является наиболее выраженным. Максимальное значение  $\Delta\sigma_{xy}$  составляет  $\sim 0.7 e^2/h$ , которое значительно меньше по сравнению со случаем  $AJ/\nu^2 = 0.1$  ( $\sim 0.9 e^2/h$ ). Другая особенность  $\Delta\sigma_{xy}$  в рассматриваемом случае связана с более слабым затуханием выше по оси энергии. Таким образом, представляемые результаты свидетельствуют о том, что при дальнейшем увеличении обменного вклада в Гамильтониан можно ожидать затухание поперечной проводимости и, таким образом, спектральной плотности состояния I. С другой стороны состояние II будет, наоборот, более выраженным в рамках данного увеличения и не может быть соотнесено с деталями зонной топологии.

Далее были рассмотрены МДС в случае легкой оси намагничивания в плоскости, конфигурация которых определяется параметрами  $\theta = \pi/2$  и  $\phi = 0$ . Так, магнитные моменты противоположных доменов направлены по нормали к плоскости (y,z) формируя конфигурацию «хвост-к-хвосту». На рисунке 7.13 в едином ключе с конфигурацией, рассмотренной ранее, электронные спектры также приведены для двух значений  $AJ/\nu^2$ : 0.1 (левые панели на рисунке) и 0.4 (правые панели).

Как уже упоминалось, направление вдоль легкой оси на плоскости (x,y) [ $m_z = 0$ ] перпендикулярно смещению точки Дирака на плоскости ( $k_x, k_y$ ). Из рисунка 7.13.а,б видно, что проекции 2D состояний Рашбы на одномерную ЗБ МДС имеют различную дисперсию для двух противоположных магнитных областей, что определяется знаком  $m_x$  для выбранного домена. Для «левого» («правого») домена, когда  $x < 0$  ( $> 0$ ), выполняется  $\mathbf{m}_x < 0$  ( $> 0$ ), и, таким образом, точка Дирака смещена вдоль  $k_y > 0$  ( $< 0$ ). Данная асимметрия в спектре по отношению к  $k_{x,y} = 0$  ведет к формированию двух экстремумов проекции состояний Рашбы: глобального, который расположен вдоль  $k_y > 0$  ( $< 0$ ) для  $x > 0$  ( $< 0$ ) ( $Ea/\nu \sim -0.17$  на рисунке 7.13.а,в), и расположенного выше по оси энергии локального экстремума, который ближе к точке Крамерса и пересекается со спектральной плотностью проекции

состояний Рашбы двух магнитных доменов ( $Ea/\nu \sim -0.07$ ). При увеличении параметра  $AJ/\nu^2$  (рисунки 7.13.б,г) расстояние между двумя экстремумами растёт таким образом, что локальный экстремум приближается ближе к точке Дирака ( $Ea/\nu = 0.1$ ). Отсюда при  $AJ/\nu^2 \rightarrow \infty$  спектр меняется таким образом, что не происходит образования как локального минимума, так и точки Дирака.



(а–е) То же самое, что (а–е) на рисунке 7.11, но МДС в случае легкой оси намагничивания в плоскости, а также  $S_x$  и  $S_z$  компоненты спина для панели (г). Красные квадраты на панелях (в) и (г) обозначают области спектра, пространственная локализация которых отражена на рисунке 7.14

Рисунок 7.13 – Электронная структура изолированной МДС, образованной областями с противоположным направлением магнитных моментов ( $\theta = 0$ ) в плоскости

Рассмотренные особенности рашбовского спектра в случае данной конфигурации МДС являются также источником связанных состояний и резонансов. При  $AJ/\nu^2 = 0.1$  (рисунок 7.13.а) на спектре присутствуют две хорошо выраженные дискретные зоны. Первая из них (состояние I) локализовано в области проекции двумерных состояний Рашбы и соединяет точки Дирака двух магнитных доменов. Данное состояние является аналогом плоской зоны в случае модели фермионов Дирака, рассмотренной в разделе 7.1.

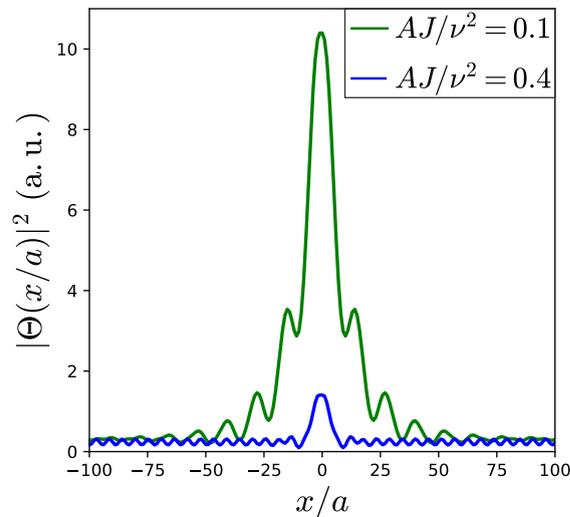
Вследствие нарушения киральной симметрии при  $A \neq 0$ , данная зона слегка изогнута, что выражается в слабом смещении максимума спектрального вклада чуть ниже по энергии. Также как и для ранее рассмотренного случая МДС и направления легкой оси вне плоскости в данном случае также происходит разрушение данного состояния при увеличении параметра  $AJ/\nu^2$  (рисунок 7.13.б). Другая особенность на спектре (состояние II) также имеет резонансный характер при меньшем  $AJ/\nu^2 = 0.1$  поскольку также расположена в области проекции состояний Рашбы вблизи глобального минимума и вблизи центра ЗБ. При  $AJ/\nu^2 = 0.4$  данное состояние отщепляется от проекции теряя резонансный характер и соединяя области глобальных минимумов состояний Рашбы противоположных магнитных доменов. Ее дисперсия в этом случае имеет ярко выраженную параболическую форму.

Состояние I образуется вследствие зонной топологии. При этом в данном случае величина искривления Берри равняется нулю при любом значении квазиимпульса. Однако расчет фазы Берри вдоль замкнутого контура вокруг точек вырождения Крамерса двумерных состояний Рашбы дает значение  $\pi$  для любого ненулевого  $AJ/\nu^2$ . Таким образом, точки Крамерса двух приведенных в контакт электронных систем являются источником данного состояния, локализованного на границе двух областей. Схожие зоны также были обнаружены на границе графена. При этом источником одномерных зон являются два неэквивалентных конуса Дирака, соответствующих двум подрешеткам [431, 432].

Рассмотрение разрешенной по спину спектральной функции свидетельствует о значительном вкладе  $S_z$  компоненты спина в спектр связанных состояний (рисунки 7.13.в,г). При этом знак данного вклада противоположен для состояний I и II. В целом анализ спиновой поляризации состояния I ( $\mathbf{m}_0$ ) свидетельствует, что в малой области вблизи центра ЗБ выполняется соотношение  $(\mathbf{m}_0 \cdot \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle) = 0$ , которое также было получено для схожего с рассматриваемым связанным состоянием в модели МДС для случая конуса Дирака. Увеличение квадратичного вклада (рисунок 7.13.г) также индуцирует  $S_x$  компоненту спина состояния I в области точки Дирака. Также данный вклад доминирует в спектре состояния II вблизи  $\mathbf{k} = 0$ . В целом данный вклад является нечетным по отношению к центру ЗБ.

Другая особенность электронной структуры, которая выражена в  $S_x$  и  $S_z$  компонентах разрешенной по спину спектральной функции — это состояние III, которое также является резонансным и локализовано на границе локального экстремума 2D состояний Рашбы. Также данное состояние имеет тот же знак вклада  $S_z$  и  $S_x$ , что и состояние I.

В случае  $AJ/\nu^2 = 0.4$  (рисунок 7.13.г)  $S_x$  компонента спина позволяет разрешить состояние I в спектре, что сложно сделать на основе рассмотрения суммарной спектральной функции,  $\rho$ . Для того, чтобы раскрыть причину такого поведения, были рассмотрены соответствующие профили данного состояния для центра ЗБ (рисунок 7.14). При  $AJ/\nu^2 = 0.4$  на профиле хорошо заметно, что состояние I является слабо выраженным, но сохраняющим локализацию в области МДС. Подобное поведение также совпадает для случае МДС в случае легкой оси намагничивания вне плоскости.



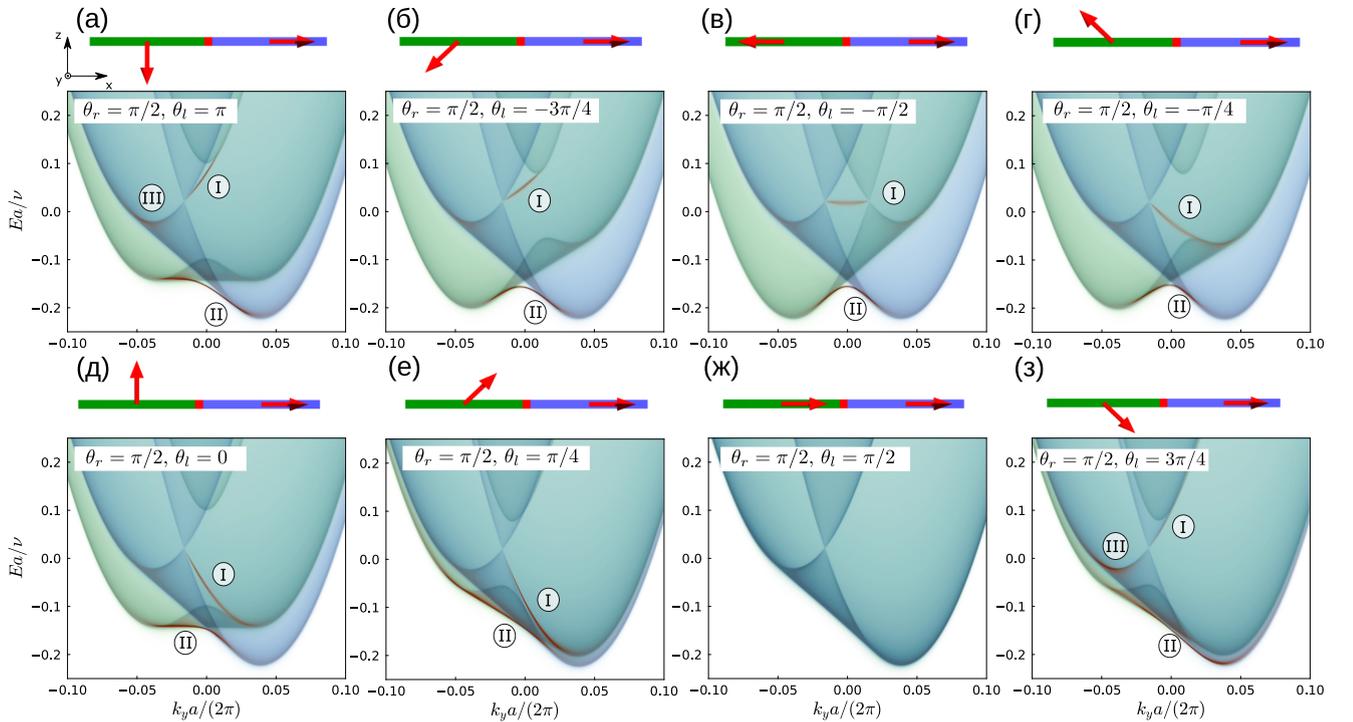
$AJ/\nu^2 = 0.1$  (зеленая кривая) и  $0.4$  (синяя кривая).  $x = 0$  соответствует центру ЗБ

Рисунок 7.14 – Профиль зарядовой плотности состояния I в центре ЗБ (красные квадраты на панелях (в) и (г) рисунка 7.13)

Рассмотренные связанные состояния отделены друг от друга на шкале энергии, что отражается на кривых суммарной ПЭС и разрешенной по спину ПЭС ( $\rho$  и  $S_x$ , соответственно), которые были найдены при интегрировании  $\rho(\mathbf{k})$  и  $S_x(\mathbf{k})$  по ЗБ (рисунки 7.13.д,е). При меньшем значении параметра  $AJ/\nu^2$  (рисунок 7.13.д) центральный пик, соответствующий состоянию III, совпадает с таковым для ПЭС, которая соответствует двумерным состояниям Рашбы. Однако вклад  $S_x$  компоненты позволяет выделить данное состояние в области

спектра двумерных состояний. При увеличении  $AJ/\nu^2$  до 0.4 (рисунок 7.13.е) пики ПЭС, соответствующие состояниям II и III, объединяются в один, который отделен от состояния I. Представленные спектры свидетельствуют, что данные пики, образованные связанными состояниями, могут наблюдаться в спектроскопических экспериментах.

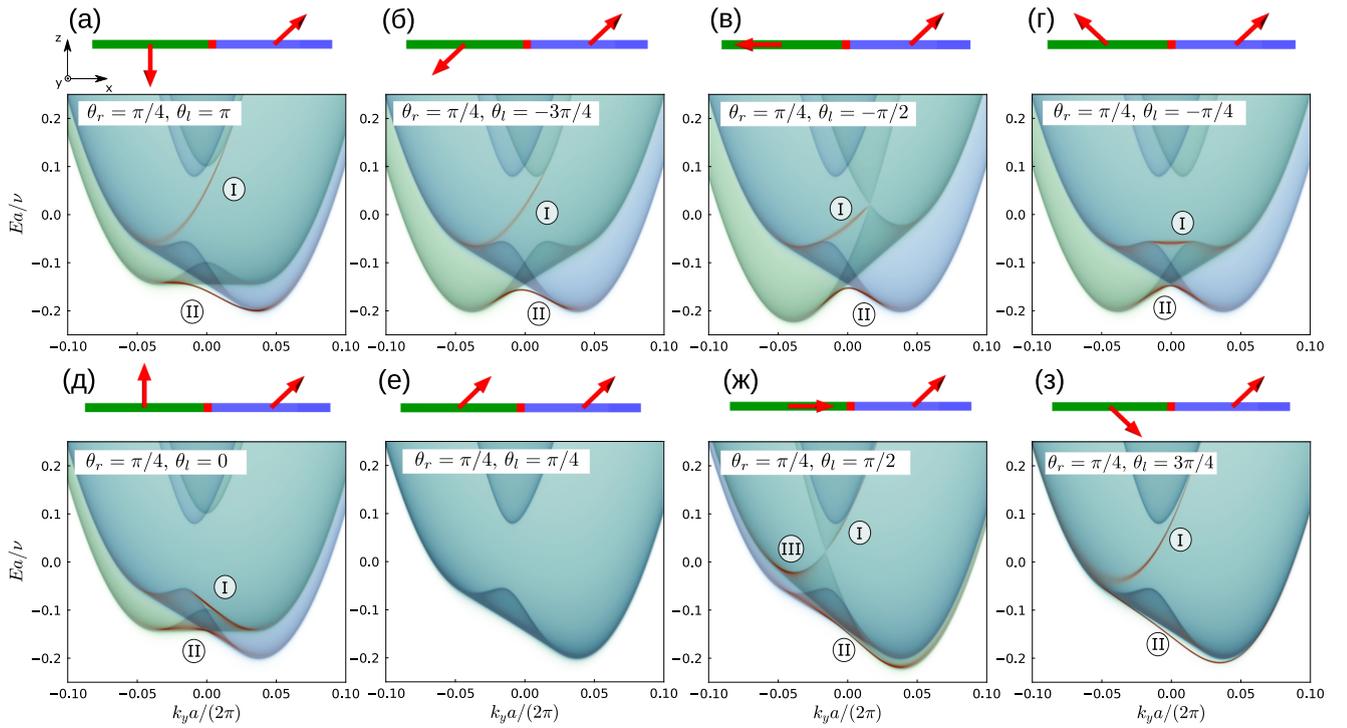
Для обобщения электронной структуры МДС были рассмотрены различные конфигурации неколлинеарных текстур с направлением магнитной оси вдоль плоскости  $(x,z)$  (рисунки 7.15 и 7.16). Вариация магнетизма текстур определялась следующим образом:  $\mathbf{m}(x,y) = \mathbf{m}_r h(x) + \mathbf{m}_l h(-x)$ , где  $h(x)$  — функция Хевисайда. В сферических координатах поляризация «правого» ( $r, x > 0$ ) и «левого» ( $l, x < 0$ ) доменов определяется как  $\mathbf{m}_{r,l} = (\sin(\theta_{r,l}), 0, \cos(\theta_{r,l}))$ . Здесь  $\theta_{r,l}$  — углы между вектором  $\mathbf{m}_{r,l}$  и осью  $\mathbf{e}_z$ .



(а)  $\theta_l = \pi$ , (б)  $-3\pi/4$ , (в)  $-\pi/2$  X, (г)  $-\pi/4$ , (д) 0, (е)  $\pi/4$ , (ж)  $\pi/2$  и (з)  $3\pi/4$ .

Здесь  $AJ/\nu^2$  выбран 0.2. Интенсивность спектральной плотности синего (зеленого) цвета отражает вклад проекции 2D состояния Рашбы на 1D ЗБ для домена, расположенного при  $x > 0$  ( $< 0$ ), красным цветом представлена спектральная плотность связанных состояний. Для каждой конфигурации магнитных моментов схематичное представление МДС представлено на схеме над панелями

Рисунок 7.15 – Электронная структура жесткой МДС при различных значениях параметра  $\theta_l$ .  $\theta_r = \pi/2$



То же самое, что рисунок 7.15, но для  $\theta_r = \pi/4$

Рисунок 7.16 – Электронная структура жесткой МДС при различных значениях параметра  $\theta_l$ .  $\theta_r = \pi/4$

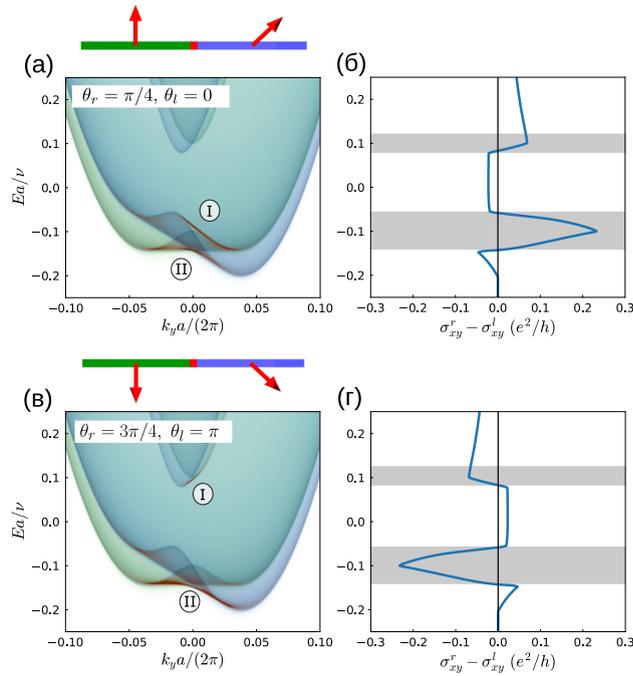
Направление ориентации магнитных моментов доменов, определяемое параметром  $\theta_{r,l}$ , напрямую влияет на электронный спектр МДС. Рассмотрим ряд основных особенностей представленных спектров. Когда магнитный момент одного из доменов направлен в плоскости ( $[\mathbf{m}_z]_{l,r} = 0$ ), а другого характеризуется ненулевым вкладом вне плоскости ( $[\mathbf{m}_z]_{r,l} \neq 0$ ), индуцированные связанные состояния соединяют точку Крамерса и область дна внутреннего контура 2D состояний Рашбы ( $[\mathbf{m}_z]_{r,l} < 0$ ) (рисунок 7.15.а,б,з и рисунок 7.16.е) или вершины внешнего контура ( $[\mathbf{m}_z]_{r,l} > 0$ ) (рисунок 7.15.г–е и рисунок 7.16.в) двух противоположных проекций состояний Рашбы. С другой стороны, если два домена характеризуются  $\mathbf{m}_z \neq 0$  и  $\text{sgn}([\mathbf{m}_z]_{r,l}) = -\text{sgn}([\mathbf{m}_z]_{l,r})$  при любом  $[\mathbf{m}_{x,y}]_{r,l} \neq 0$ , то подобная конфигурация качественно схожа с таковой для ранее рассматриваемого случая МДС с легкой осью намагничивания вне плоскости. Таким образом, связанное состояние I соединяет края проекции 2D состояний Рашбы в центре одномерной ЗБ (рисунок 7.16.а,б,з). Такое подведение вызвано ненулевым значением искривления Берри, которое имеет противоположные по знаку значения для двух связанных магнитных доменов и, таким образом,  $\Delta\sigma_{xy} \neq 0$ .

С другой стороны, одинаковый знак компоненты магнитного момента вне плоскости для двух доменов ( $\text{sgn}([\mathbf{m}_z]_{r,l}) = \text{sgn}([\mathbf{m}_z]_{l,r})$ ), но  $\text{sgn}([\mathbf{m}_{x,y}]_{r,l}) = -\text{sgn}([\mathbf{m}_{x,y}]_{l,r})$  позволяет индуцировать квазиплоские связанные состояния со слабой дисперсией, которые соединяют экстремумы обменных щелей 2D состояний Рашбы (рисунок 7.16.г). Данный характер дисперсии вызван квадратичным вкладом в Гамильтониан 7.2.

Отметим, что данная зона не имеет топологическую природу вследствие  $\Delta\sigma_{xy} = 0$  для данной области спектра. Как следствие она не соединяет края обменной запрещенной щели в центре ЗБ. Когда компоненты магнитного момента вне плоскости не равны друг другу для доменов ( $\text{abs}[\mathbf{m}_z]_{l,r} \neq \text{abs}[\mathbf{m}_z]_{r,l}$ ), имеет место хорошо заметная дисперсия данного связанного состояния, соединяющая экстремумы магнитных щелей, которые расположены при различной энергии (рисунок 7.16.д или рисунок 7.17.а). В этом случае связанные состояния имеют топологическую природу за счет ненулевого значения величины  $\Delta\sigma_{xy}$  в соответствующей области энергии, где оно резко возрастает (кривые в областях, выделенных серым цветом на рисунке 7.17.б). Вследствие нецелого квантования данной величины, связанное состояние может не возникать в интервале энергии, где выполняется  $\Delta\sigma_{xy}(E) \neq 0$ .

Для конфигураций, представленных на рисунке 7.17.а,б, имеет место еще одна область с пиками в данной величине, лежащими в области между незанятым минимумом внутреннего контура 2D состояний Рашбы ( $Ea/\nu \sim 0.1$ ). При этом изменение знака  $\mathbf{m}_z$  для двух доменов (рисунок 7.17.в,г), наоборот, индуцирует связанные состояния в незанятой области спектра в данном энергетическом интервале.

При малой разности между  $\theta_r$  и  $\theta_l$  состояние I слабо выражено в спектральной функции вследствие его прохождения вблизи краев проекции 2D состояний Рашбы, которые обладают значительной дисперсией и локализованы в малой области центра ЗБ (рисунки 7.15.е,з и 7.16.д,ж). Также отметим, что при совпадении конфигураций двух доменов каких-либо связанных состояний не образуется, что соответствует однородной магнитной конфигурации без образования МДС (рисунок 7.15.ж и рисунок 7.16.е).



(а,в) Электронная структура резкой МДС при (а)  $\theta_r = \pi/4, \theta_l = 0$  и (в)  $\theta_l = 3\pi/4, \theta_r = \pi$  (поясняющие рисунки над панелями). (б,г) Соответствующая рисункам (а,в) разница между холловскими компонентами проводимости для двух приведенных в контакт магнитных доменов ( $\Delta\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^r - \sigma_{xy}^l$ ). Серые области обозначают области энергии, соответствующие пикам в  $\Delta\sigma_{xy}$ . Здесь параметр  $AJ/\nu^2$  был выбран равным 0.2

Рисунок 7.17 – Электронная структура МДС и соответствующая холловская проводимость при различных значениях наклона легкой оси намагничивания

Следует отметить, что для всех представленных спектров дополнительно проведенные исследования спиновой поляризации состояния I в малой энергетической области вблизи  $\mathbf{k} = 0$  не демонстрируют отличий с результатами, полученными для состояний конуса Дирака (аналитические выражения для компонент спиновой поляризации в зависимости от параметров  $\theta_r$  и  $\theta_l$  могут быть найдены в работе [427]). Однако при  $[\mathbf{m}_x]_{l,r} \neq 0$  за пределами указанной области наблюдается дополнительный вклад  $S_x$  компоненты спина, что является следствием наличия квадратичного вклада модели. Также для представленных спектров было найдено значительный вклад данной компоненты для состояния II, который меняет знак вблизи центра ЗБ. Что касается состояния III, то оно хорошо отделено от состояния I в случае тех конфигураций, когда они находятся по разные стороны от точки Крамерса в пространстве квазиимпульса (рисунок 7.15.з и рисунок 7.15.е).

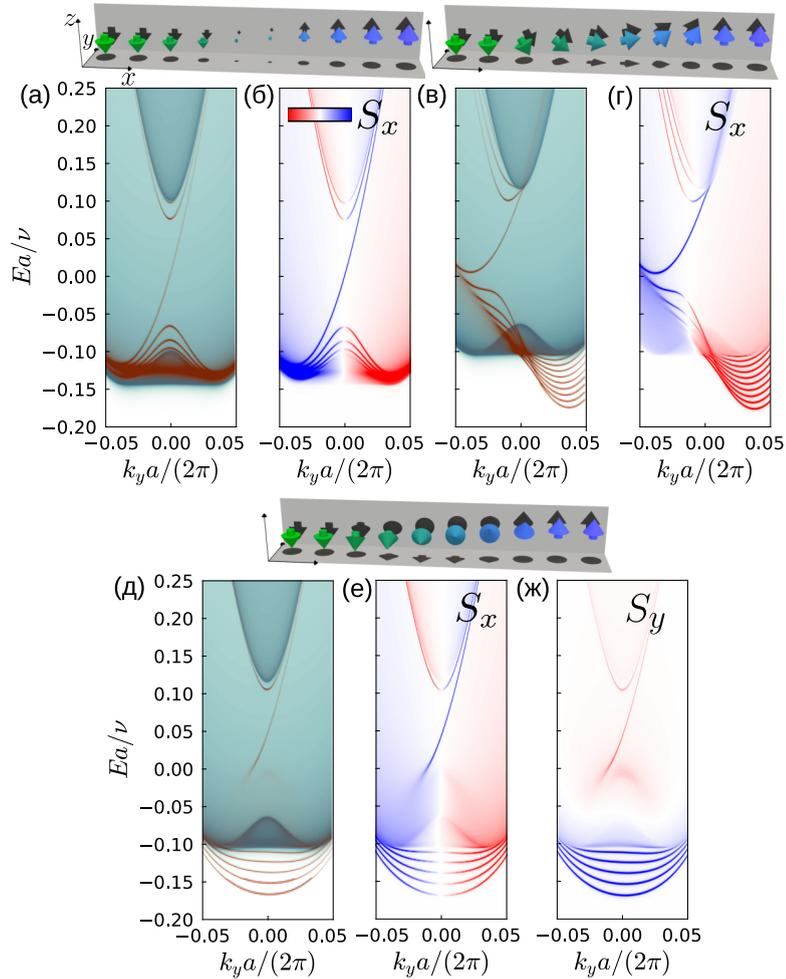
Другое обобщение электронной структуры МДС было рассмотрено при исследовании различных конфигураций магнитной текстуры в предположении не плавного характера перехода из одного магнитного домена в другой. В случае направления легкой оси вне плоскости соответствующие конфигурации представлены на рисунке 7.18. Первая рассмотренная конфигурация характеризуется подавлением магнетизма в области касания магнитных доменов ( $x = 0$ ) [«затухающая» конфигурация], что описывается следующим выражением  $\mathbf{m}(x) = (0, 0, \tanh(kx))$  (схему над панелями (а,б,в)). Эффект плавного перехода намагниченности достигался за счет выбора конечного значения параметра  $k = 1.5/a$ , которое также было выбрано для всех последующих рассмотренных конфигураций.

В случае данной конфигурации спектр МДС характеризуется наличием как бесщелевого кирального состояния, которое наблюдалось ранее рассмотренного случая резкого магнитного перехода в МДС для данного направления легкой оси, так и двух последовательностей рядом стоящих состояний с параболической дисперсией, которые локализованы в области обменной щели вблизи ее краев (рисунок 7.18.а). Представленные особенности разрешенной по спине спектральной функции характеризуются связью направления спина и квазиимпульса (рисунок 7.18.б).

Далее была рассмотрена текстура магнитного перехода неелевского типа, определяемая как  $\mathbf{m}(x) = (\text{sech}(kx), 0, \tanh(kx))$ . В этом случае возникновение области пространства с направлением магнитного момента в плоскости ведет к спектру, который несимметричен относительно центра ЗБ, и связь направления спина и квазиимпульса разрушается (рисунок 7.18.в,г). В тоже время дисперсия состояний с дисперсией близкой к параболической нарушается таким образом, что экстремумы локализованы чуть ниже глобального минимума проекции состояний Рашбы при  $k_y > 0$ .

Наконец, спектры, соответствующие магнитной текстуре блоховского типа ( $\mathbf{m}(x) = (0, -\text{sech}(kx), \tanh(kx))$ ) представлены на рисунке 7.18.д–ж. Они характеризуются особенностями трех типов. Первый тип — это индуцированное киральное состояние, которое имеет место вне зависимости и от выбранной текстуры за счет топологической природы локальной обменной щели. Однако в отличии от предыдущих конфигураций магнитных текстур данное состояние соединяет минимум внутреннего контура проекций 2D состояний Рашбы

и слабо выраженное состояние второго типа, имеющего параболическую дисперсию.



Суммарная спектральная функция (а, в, д) и ненулевые компоненты спектральной функции в спиновом разрешении (б, г, е, ж) при различных конфигурации профилей МДС в случае направления легкой оси намагничивания вне плоскости. Приведены три конфигурации (схемы над панелями): (а, б) "затухающая (в, г) неелевского типа и (д, е, ж) блоховского типа. На приведенных схемах проекции магнитных моментов на плоскостях (х, у) и (х, z) отражены серыми тенями. В расчетах параметр  $AJ/\nu^2$  выбран равным 0.2. Разрешенная по спину спектральная функция представлена в одном диапазоне значений для всех рисунков

Рисунок 7.18 – Электронная структура МДС при различном конфигурации профилей в случае направления легкой оси намагничивания вне плоскости

Еще одно состояние данного типа также локализовано чуть выше нижней незанятой границы проекции обменной щели. Состояния третьего типа — набор хорошо выраженных зон, проходящих через центр ЗБ и соединяющих

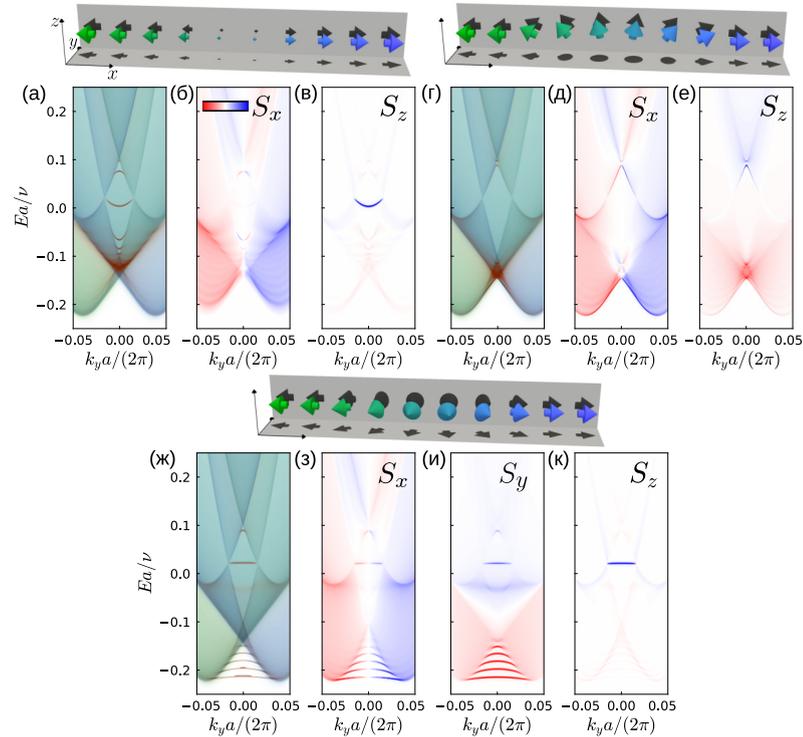
экстремумы 2D состояний Рашбы. В случае рассматриваемой конфигурации в дополнение к ненулевой  $S_z$  компоненте спина они также обладают вкладом  $S_y$  компоненты, которая имеет противоположный знак по сравнению с данной компонентой для состояний первых двух типов.

Следует отметить, что представленные особенности спектров сохраняются при любом выбранном размере магнитного перехода МДС, что определяется параметром  $k$ . Однако уменьшение  $k$  ведет к увеличению количества состояний для набора зон, имеющих параболическую дисперсию, и таким образом, суммарной плотности состояний в соответствующей области энергии.

Электронные спектр МДС при различных конфигурациях профилей магнитной текстуры в случае анизотропии в плоскости представлены на рисунке 7.19. В соответствие с чуть выше рассмотренными спектрами при анизотропии вне плоскости в данном случае также были рассмотрены три конфигурации текстуры. Первая из них опять же соответствует затуханию магнитных моментов в области МДС (рисунки 7.19.а–в), определяемой  $\mathbf{m}(x) = (\tanh(kx), 0, 0)$  (при расчетах также применялся параметр  $k = 1.5/a$ ). В суммарной спектральной функции (рисунок 7.19.а)  $[\rho]$  хорошо заметно связанное состояние, которое соединяет точки Крамерса 2D состояний Рашбы разных магнитных доменов и отделено от состояний другого типа. Оно имеет схожие свойства с таковым, полученным для случая резкого перехода магнитной текстуры между доменами и тем же направлением легкой оси намагничивания. Также из сравнения спектров с таковыми в случае резкого характера магнитного перехода в плоскости следует, что значительная дисперсия данного состояния вызвано скорее особенностями магнитной текстуры нежели влиянием квадратичного вклада в Гамильтониан. Также рассматриваемое связанное состояние характеризуется ненулевым вкладом  $S_z$  компоненты спина (рисунок 7.19.в).

Упомянутые состояния другого типа опять же являются набором параболических зон, располагающийся вблизи рассмотренного выше связанного состояния. Те из них, что наиболее близки к УФ, лучше выражены в спектре (одно в незанятой части спектра и пара в занятой). Они также характеризуются вкладом  $S_x$  компоненты спина (рисунок 7.19.б), который лучше всего заметен для тех из них, имеющих резонансное поведение в спектре. Количество зон

в наборе увеличивается при увеличении характерного размера МДС, что определяется параметром  $k$ .



Тоже самое, что на рисунке 7.18, но для случая направления легкой оси намагничивания в плоскости. Суммарные спектральные функции представлены на панелях (а,г,ж) и спектральные функции в спиновом разрешении (б,в,д,е,з,и,к). Здесь на панелях (а–в) представлена «затухающая» конфигурация профиля магнитной текстуры, (г–е) конфигурация неелевского типа и (ж–к) блоховского типов

Рисунок 7.19 – Электронная структура МДС при различных конфигурациях профилей в случае направления легкой оси намагничивания в плоскости

Электронные спектры в случае профиля неелевского типа для магнитной текстуры в магнитной конфигурации «хвост-к-хвосту» ( $\mathbf{m}(x) = (\text{sech}(kx), 0, \tanh(kx))$ ) представлены на рисунках 7.19.г–е. В данном случае связанное состояние, соединяющее точки вырождения состояний Рашбы, обладает значительной дисперсией так, что слабо выражено и заметно вблизи центра ЗБ при энергии  $Ea/\nu \sim 0.1$ . Также здесь наблюдается еще одно состояние, хорошо заметное в разрешении спектральной плотности по спину) и располагающееся чуть выше по энергии. Два указанных состояния образуют небольшую щель в центре ЗБ и имеют одинаковый знак вклада  $S_z$  компоненты спина (рисунок 7.19.е). Рассмотренная картина схожа с таковой

в модели дираковского конуса, изложенная в разделе 7.1. Кроме того, как и в случае «затухающей» конфигурации,  $S_x$  компонента спина позволяет разрешить набор зон, имеющих резонансный характер, которые дополнительно также имеют отрицательное значение вклада  $S_z$  компоненты спина.

Наконец, спектры, соответствующие профилю магнитной текстуры блоховского типа  $(\mathbf{m}(x) = (\text{sech}(kx), 0, \tanh(kx)))$  представлены на рисунках 7.19.ж–к. В отличие от предыдущих конфигураций имеет место практически идеальная плоская зона. Очень слабая дисперсия данного состояния вызвана влиянием только лишь кинетического вклада в Гамильтониан. Также данное состояние характеризуется вкладом всех трех компонент в спиновую текстуру. При этом наибольший вклад дает  $S_z$  компонента (рисунок 7.19.к). Другой особенностью является пара состояний. Незанятое состояние слабо выражено и хорошо заметно только вблизи центра ЗБ, обладая отрицательной параболической дисперсией. При этом, соответственно, занятая зона имеет яркий резонансный характер. Оба состояния характеризуются затуханием  $S_x$  компоненты спина вблизи центра ЗБ (рисунок 7.19.з). Следует отметить, что все одномерные состояния в данном случае, кроме топологического, не имеют  $S_z$  вклада в спиновую спектральную плотность.

Отметим, что наиболее заметная индуцированная в спектре особенность — набор состояний в области энергий  $Ea/\nu \sim -0.2$ – $-0.1$ . Данные состояния отделены от проекции состояний Рашбы и соединяют их области экстремумов для двух противоположных магнитных областей. Таким образом, в отличии от всех выше рассмотренных состояний они не имеют резонансного характера. Также данные состояния обладают противоположными по знаку значениями  $S_y$  по сравнению с низкоразмерными состояниями других типов, рассмотренных в рамках данной конфигурации магнитной текстуры.

### 7.3 Выводы по седьмой главе

В данной главе изложены результаты исследования спектроскопических свойств электронных систем на основе дираковских и рашбовских фермионов в случае индуцирования различного типа магнитных неоднородностей: одиночной магнитной доменной стенки (МДС), пары и периодической

последовательности МДС. Указанные неоднородности формируют портрет низкоэнергетического электронного спектра, который качественно отличающийся от такового в случае однородного намагничивания. Показано, что их формирование, как правило, приводит к образованию низкоразмерных состояний на границах доменов, которые обладают различными свойствами в зависимости от особенностей образующейся конфигурации магнитной текстуры.

В случае дираковского спектра и легкой оси намагниченности вне плоскости результаты численного исследования поверхностной электронной структуры для рассмотренных конфигураций МДС позволяют объяснить имеющиеся противоречия в результатах спектроскопических экспериментов [420–422], в которых наблюдается отсутствие формирования обменной запрещенной щели топологических поверхностных состояний. Полученные результаты указывают на формирование бесщелевого конуса за счет наложения или суперпозиции указанных одномерных (квазиодномерных) особенностей спектра, которые локализованы на границах образованных магнитных доменов. Случай, когда концентрация доменов относительно слабая, соответствует практически однородному намагничиванию поверхности, что приводит к слабому спектральному сигналу в области обменной запрещенной щели. Однако рост плотности магнитных неоднородностей напрямую связано с формированием бесщелевого конуса за счет увеличения спектральных особенностей, соответствующих одномерным связанным состояниям. Следует отметить, что дальнейший рост плотности доменных стенок, наоборот, приводит к формированию последовательности близко расположенных доменных стенок с параметром, который определяет характерное расстояние между ними. Исследование электронной структуры таких систем показало, что низкоэнергетические состояния, индуцированные в случае легкой оси намагничивания вне плоскости чувствительны к изменению данного параметра, что приводит к появлению в них квадратичной дисперсии и малой запрещенной щели. Поведение данных состояний вызвано гибридизацией связанных состояний на соседних доменных стенках, что и формирует меньшего размера обменную запрещенную щель конуса Дирака (или "редуцированную" щель в терминах работы [419]). С этой точки зрения расхождения результатов, полученных в рамках ARPES, для спектров поверхности магнитного ТИ

$\text{MnVi}_2\text{Te}_4$  можно объяснить как условиями роста, так и обработкой тестируемых образцов.

Представленные в данной главе результаты также свидетельствуют о возможности управления групповой скоростью и направлением спиновой поляризации связанных состояний на границах доменных стенок за счет изменения легкой оси намагниченности при использовании, например, внешнего неквантующего магнитного поля. Это может быть полезным при конструировании приборов спинтроники на основе данных состояний, ответственных за квантование поперечной проводимости. Возможность управления групповой скоростью связанных состояний на границах магнитных доменов приводит к возможности индуцирования киральных бездисперсных состояний с нулевой энергией в случае конфигурации легкой оси намагничивания в плоскости (конфигурация "хвост-к-хвосту" и "нос-к-носу"). Данные состояния защищены топологией дираковских фермионов и являются стабильными в случае присутствия внешнего градиента электростатического потенциала. Вследствие плоского характера плоских зон, в области энергии, соответствующей их локализации, возникает пик в ПЭС, что также является указанием на возникновение для такой системы электронных корреляций. В частности, такие системы могут быть интересны при исследовании необычной сверхпроводимости на основе триплетного спаривания фермионов [433].

В случае двумерных электронных систем на основе спин-орбитального расщепления Рашбы индуцирование магнитных неоднородностей приводит к формированию более сложного характера электронного спектра. Также как и в случае систем на основе дираковских фермионов границы магнитных доменов содержат поляризованные по спину одномерные связанные состояния вследствие имеющей место зонной топологии. Однако такие состояния не являются стабильными и могут разрушаться, что определяется соотношением кинетического, спин-орбитального и магнитного вкладов в спектр двумерных состояний Рашбы. Спиновая поляризация одномерных состояний, также как и для случая дираковских фермионов, напрямую связана с направлением легкой оси намагниченности и, таким образом, может управляться внешним неквантующим магнитным полем. При этом конфигурации намагниченности доменов "хвост-к-хвосту" или "нос-к-носу" также приводят к спиновой поляризации вне плоскости, но при этом также возникает заметный

изгиб квазиплоского связанного состояния, соединяющего точки Крамерса проекции двумерных спектров, что является следствием нарушения киральной симметрии за счет кинетического вклада в рашбовских системах. При усложнении конфигурации доменной стенки и, таким образом, формировании магнитной текстуры блоховского или неелевского типа происходит сохранение данных связанных состояний и формирование наборов дополнительных тривиальных состояний, как правило, имеющих параболическую дисперсию.

Важной отличиям в электронной структуре магнитных доменных стенок в случае двумерных систем на основе рашбовских фермионов является индуцирование дополнительных тривиальных одномерных состояний, локализованных в спектре вне проекции двумерного континуума. Данные особенности спектра имеют более сложную спиновую поляризацию, которая зависит от квазиимпульса и обладает вкладами в данную величину как в плоскости, так и вне ее. При усложнении конфигурации доменной стенки данные тривиальные состояния сохраняются при этом с увеличением параметра, характеризующего пространственную протяженность стенки, их количество возрастает вместе с плотностью. Отметим, что они не участвуют в поперечной проводимости, однако можно ожидать, что они могут ярко проявлять себя в продольной проводимости.

Полученные в рамках представляемой работы результаты исследования одномерных связанных состояний магнитных доменных стенок в рашбовских системах свидетельствуют о возможности экспериментального наблюдения дополнительного вклада в спектральную функцию двумерных состояний Рашбы в присутствии дополнительного магнитного вклада. При этом данный вклад в спектральную функцию возможен как в области локальной обменной запрещенной щели, так и в области между экстремумами ветвей состояния Рашбы. Важной особенностью связанных состояний как в рашбовских, так и дираковских системах состоит в том, что их индуцирование происходит вне зависимости от выбора легкой оси намагничивания. Таким образом, экспериментальное исследование особенностей данных состояний может также указывать на особенности магнитной морфологии поверхности широкого спектра систем с сильным вкладом спин-орбитального взаимодействия в электронную структуру.

Изложенные теоретические результаты также могут объяснять экспериментальные наблюдения на основе ARPES в случае соединения BiTeI при осаждении на поверхность атомов ванадия (работы [65, 408, 409]). Так, при увеличении концентрации ванадия и дальнем магнитном порядке возможно индуцирование магнитных доменов, что, в свою очередь, ведет к формированию одномерных связанных состояний на их границах. Увеличению концентрации ванадия ведет, соответственно, как к росту плотности магнитных стенок на единицу площади поверхности, так и вкладу связанных состояний в область спектра, соответствующую магнитной обменной щели в состояниях Рашбы. Таким образом, все возможные конфигурации МДС на поверхности BiTeI и являются причиной уменьшения эффективной обменной щели в рамках ARPES экспериментов.

## Заключение

1. Для слоистых топологических изоляторов  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ) в рамках первопринципных методов было исследовано влияние квазичастичных поправок на дисперсию состояний краев запрещенной щели. Фундаментальная щель квазичастичного спектра минимальна в случае соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ( $E_g = 0.15$  эВ), тогда как в соединении  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  она в  $\sim 2.2$  раза больше. Расчет электронной структуры в рамках теории функционала плотности, так и квазичастичного спектра  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  свидетельствует об усилении модификации состояний краев запрещенной щели при замене слоя центрального халькогена на более легкий в ряду соединений  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Te}, \text{Se}, \text{S}$ ). В целом, для рассматриваемых соединений квазичастичные поправки приводят к непрямой энергетической щели, расчетная величина которой находится в очень хорошем согласии с доступными экспериментальными данными.

2. В теллуридогалогенидах висмута  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}; n = 1$ ) квазичастичные поправки в рамках GW-приближения к спектру, полученному в рамках теории функционала плотности, приводят к заметному уменьшению величины расщепления Рашбы и увеличению ширины запрещенной энергетической щели. Для соединения  $\text{BiTeI}$  данные результаты свидетельствуют против интерпретации экспериментально наблюдаемых состояний как состояний, имеющих «объемную» природу. Метод оценки значений параметров Рашбы для поверхностных состояний обеспечивает хорошее согласие с экспериментальными данными. В случае  $\text{BiTeCl}$  экспериментальные данные не воспроизводятся на уровне теории функционала плотности, тогда как предложенный метод приводит к согласию с экспериментом.

3. Рассмотрение влияния гидростатического сжатия на объемную электронную структуру рашбовских полупроводников  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $\text{X}=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}; n = 1$ ) свидетельствует о формировании топологического фазового перехода в соединении  $\text{BiTeI}$  в области давлений 3.7–3.9 ГПа. Данный переход сопровождается формированием фазы вейлевского полуметалла в конечном интервале давлений, которая характеризуется бесщелевым характером электронного спектра с касанием валентной зоны и зоны проводимости в точках Вейля. Указанные особенности электронной структуры

объемного соединения приводят к формированию на его поверхности состояний арок Ферми, соединяющие в спектре точки Вейля.

4. Рассмотрение топологических свойств гомологического ряда соединений  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}; n = 2, 3$ ), образующих периодическую последовательность на основе трехслойных блоков  $\text{BiTeX}$  и бислоев висмута, показало, что соединения  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}; n = 2$ ) являются слабыми топологическими изоляторами и классифицируются значениями топологических индексов  $\mathbb{Z}_2 = (0; 0, 0, 1)$ . При этом расчеты всех возможных окончаний естественной поверхности скола (001) продемонстрировали сохранение бесщелевого характера дисперсии поверхностных состояний вследствие наличия зеркальной симметрией решетки. Это свидетельствует, что данные соединения имеют двойственную природу зонной топологии, поскольку принадлежат как к классу слабых, так и «кристаллиновых» топологических изоляторов. Соединения  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Br}; n = 3$ ) являются топологическими металлами, в которых формируются топологические поверхностные состояния в локальной запрещенной щели. Таким образом, увеличение содержания атома висмута в ряду  $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) свидетельствует, что по мере увеличения содержания атома висмута от соединения к соединению происходит формирование нетривиальной топологии электронной структуры от фазы топологического тривиального полупроводника [ $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $n = 1$ )] к фазе сильного топологического изолятора [ $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $n = 3$ )] через фазу слабого топологического изолятора [ $\text{Bi}_n\text{TeX}$  ( $n = 2$ )]. При этом данный процесс сопровождается усилением металлического характера электронного спектра.

5. Рассмотрена электронная структура соединений  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$  и  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ . С применением первопринципных методов исследования демонстрируется формирование на поверхности данных соединений как тривиальных, так и топологических поверхностных состояний. Было показано, что образование тривиальных состояний происходит вследствие эффекта изгиба зон, поскольку эти соединения характеризуются полярным характером химической связи. Исследование зонной топологии данных соединений свидетельствует, что они относятся к классу топологических изоляторов. При этом дисперсия топологического поверхностного состояния изменяется от простой конусообразной формы в рамках модели сильной связи, до последовательности связанных зон со слабой дисперсией, получаемых в рамках первопринципных

расчетов. Рассмотрение влияния гидростатического сжатия на электронные свойства  $\text{KNa}_2\text{Bi}$  выявило индуцирование топологического фазового перехода в фазу тривиального полупроводника. При значении сжатия, соответствующем топологическому переходу, электронная структура соединения характеризуется фазой дираковского полуметалла с формированием единственного конуса с точкой Дирака в центре зоны Бриллюэна. Нарушение кубической симметрии за счет одноосного сжатия индуцирует топологический фазовый переход в две различные фазы. При одноосном расширении соединение становится трехмерным дираковским полуметаллом с парой конусов Дирака вдоль  $\Gamma$ -Z направления зоны Бриллюэна. Это, в свою очередь, формирует на боковых поверхностях состояния арок Ферми. С другой стороны, одноосное сжатие индуцирует фазу сильного топологического изолятора с ненулевой глобальной запрещённой щелью.

6. Исследование электронных свойств семейств соединений  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4 \cdot (\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$  ( $\text{MnSb}_2\text{Te}_4 \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ ) выявило, что соединения  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{MnBi}_6\text{Te}_{10}$ ,  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{MnSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{MnSb}_6\text{Te}_{10}$  являются антиферромагнитными топологическими изоляторами. При этом в тонких пленках соединений  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  и  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  происходят топологические переходы при изменении толщины пленки и формируются состояния квантового аномального эффекта Холла, а также квантового аномального эффекта Холла в нулевом плато.

7. Исследование особенностей электронной структуры магнитных топологических изоляторов при формировании на их поверхности магнитных доменов показало, что в таких системах на границах доменов формируются одномерные состояния, соединяющие проекции двумерных конусов Дирака на одномерную зону Бриллюэна. Групповая скорость данных состояний связана с направлением их спиновой поляризации и зависит от направления легкой оси намагничивания в области границы с вакуумом. Формирование данных особенностей объясняет ряд спектроскопических экспериментов, связанных с формированием бесщелевого конуса Дирака в магнитных топологических изоляторах.

Дальнейшие исследования могут быть посвящены изучению тонких квантовых эффектов в тонких пленках магнитных топологических изоляторах и рашбовских полупроводниках при индуцировании в них магнитных доменных стенок.

Представленная диссертационная работа выполнялась в рамках ВИУ «Топологические изоляторы со сложной атомной структурой как перспективные материалы для спинтроники» (8.1.05.2015 Л) (2015–2016 гг.), Госзадания «Научные сотрудники, обеспечивающие функционирование научных лабораторий, созданных в рамках правительственной программы «Мегагрантов»» (3.8895.2017/П220) (2017–2019 гг.), гранта РНФ «Управление электронными свойствами топологически нетривиальных фаз» (18-12-00169) (2018–2022 гг.), Госзадания «Разработка теории квантовых процессов и явлений в физике высоких энергий и физике конденсированного состояния» (FSWM-2020-0033) (2020–2024 гг.), гранта Лаборатории электронной и спиновой структуры наносистем СПбГУ (грант №94031444 в 2023 г.) (2015–2024 гг.).

## Благодарности

Автор выражает благодарность коллегам лаборатории наноструктурных поверхностей и покрытий Томского государственного университета В.М. Кузнецову, Е.В. Еремееву, Ю.М. Коротееву, М.М. Отрокову и Т.В. Меньшиковой, соавторам А. Исаевой, В.Н. Меньшову, О.Е. Терещенко, И.Ю. Складневой, А.М. Шикину и Н.Л. Зайцеву за многочисленные обсуждения и плодотворное сотрудничество. Отдельная благодарность научному консультанту д.ф.-м.н. Е.В. Чулкову за всестороннюю поддержку при работе над диссертацией.

## Список сокращений

- ДФ — диэлектрическая функция
- ЗБ — зона Бриллюэна
- КАЭХ — квантовый аномальный эффект Холла
- КАЭХНП — квантовый аномальный эффект Холла в нулевом плато
- КТИ — кристаллиновый топологический изолятор
- КФП — кристаллический фазовый переход
- МДС — Магнитная доменная стенка
- ОКФ — обменно-корреляционный функционал
- ПФ — поверхность Ферми
- ПЭС — Плотность электронных состояний
- СОВ — спин-орбитальное взаимодействие
- ТИ — топологический изолятор
- ТПС — топологическое поверхностное состояние
- ТС — топологическое состояние
- ТФП — топологический фазовый переход
- УФ — уровень Ферми
- ФП — функция потерь
- ЭЛП — эффекты локального поля
- 1D — one-dimensional, одномерный
- 2D — two-dimensional, двумерный
- 3D — three-dimensional, трёхмерный
- ARPES — angle-resolved photoemission spectroscopy, фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением
- CBM — conduction band minimum, дно зоны проводимости
- DFT — density functional theory, теория функционала плотности
- FLAPW — full-potential linearized augmented planewave, специальный метод линейаризованных присоединённых волн
- GGA — generalized gradient approximation, обобщённое градиентное приближение
- LDA — local density approximation, приближение локальной плотности
- RPA — random phase approximation, приближение хаотических фаз
- STM — scanning tunneling microscopy, сканирующая туннельная микроскопия

TBA — tight-binding approximation, приближение сильной связи

TDDFT — time-dependent density functional theory, нестационарная теория функционала электронной плотности

TRIM — time-reversal invariant momenta, точки в зоне Бриллюэна, которые инвариантны относительно операции обращения времени

VBM — valence band maximum, вершина валентной зоны

VCA — virtual crystal approximation, приближение виртуального кристалла

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basov D. N., Averitt R. D., Hsieh D. Towards properties on demand in quantum materials // *Nature Materials*. — 2017. — Nov. — Vol. 16, no. 11. — P. 1077–1088.
2. Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // *Reviews of Modern Physics*. — 2004. — Apr. — Vol. 76. — P. 323–410.
3. Bhatti S., Sbiaa R., Hirohata A. et al. Spintronics based random access memory: a review // *Materials Today*. — 2017. — Vol. 20, no. 9. — P. 530–548.
4. Manchon A., Koo H. C., Nitta J. et al. New perspectives for Rashba spin-orbit coupling // *Nature Materials*. — 2015. — Sep. — Vol. 14, no. 9. — P. 871–882.
5. Bihlmayer G., Rader O., Winkler R. Focus on the Rashba effect // *New Journal of Physics*. — 2015. — may. — Vol. 17, no. 5. — P. 050202.
6. Datta S., Das B. Electronic analog of the electro-optic modulator // *Applied Physics Letters*. — 1990. — Vol. 56, no. 7. — P. 665–667.
7. Zhao Y.-F., Zhang R., Cai J. et al. Creation of chiral interface channels for quantized transport in magnetic topological insulator multilayer heterostructures // *Nature Communications*. — 2023. — Feb. — Vol. 14, no. 1. — P. 770.
8. Qi X.-L., Hughes T. L., Zhang S.-C. Chiral topological superconductor from the quantum Hall state // *Physical Review B*. — 2010. — Nov. — Vol. 82. — P. 184516.
9. Bahramy M. S., Arita R., Nagaosa N. Origin of giant bulk Rashba splitting: application to BiTeI // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 041202.
10. Yazyev O. V., Kioupakis E., Moore J. E., Louie S. G. Quasiparticle effects in the bulk and surface-state bands of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> topological insulators // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 161101.
11. Mong R. S. K., Essin A. M., Moore J. E. Antiferromagnetic topological insulators // *Physical Review B*. — 2010. — Jun. — Vol. 81. — P. 245209.
12. Carbone C., Moras P., Sheverdyaeva P. M. et al. Asymmetric band gaps in a Rashba film system // *Physical Review B*. — 2016. — Mar. — Vol. 93. — P. 125409.

13. Kundu A., Zhang S. Dzyaloshinskii-Moriya interaction mediated by spin-polarized band with Rashba spin-orbit coupling // *Physical Review B*. — 2015. — Sep. — Vol. 92. — P. 094434.
14. Lux F. R., Freimuth F., Blügel S., Mokrousov Y. Engineering chiral and topological orbital magnetism of domain walls and skyrmions // *Communications Physics*. — 2018. — Oct. — Vol. 1, no. 1. — P. 60.
15. Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X. et al. Quantum Anomalous Hall Effect in  $\text{Hg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$  Quantum Wells // *Physical Review Letters*. — 2008. — Oct. — Vol. 101. — P. 146802.
16. Chang C.-Z., Zhang J., Feng X. et al. Experimental Observation of the Quantum Anomalous Hall Effect in a Magnetic Topological Insulator // *Science*. — 2013. — Vol. 340, no. 6129. — P. 167–170.
17. Qi X.-L., Hughes T. L., Zhang S.-C. Topological field theory of time-reversal invariant insulators // *Physical Review B*. — 2008. — Nov. — Vol. 78. — P. 195424.
18. Wang J., Lian B., Qi X.-L., Zhang S.-C. Quantized topological magnetoelectric effect of the zero-plateau quantum anomalous Hall state // *Physical Review B*. — 2015. — Aug. — Vol. 92. — P. 081107.
19. Morimoto T., Furusaki A., Nagaosa N. Topological magnetoelectric effects in thin films of topological insulators // *Physical Review B*. — 2015. — Aug. — Vol. 92. — P. 085113.
20. Xiao D., Jiang J., Shin J.-H. et al. Realization of the Axion Insulator State in Quantum Anomalous Hall Sandwich Heterostructures // *Physical Review Letters*. — 2018. — Jan. — Vol. 120. — P. 056801.
21. Bansil A., Lin H., Das T. Colloquium: Topological band theory // *Reviews of Modern Physics*. — 2016. — Jun. — Vol. 88. — P. 021004.
22. Ando Y. Topological Insulator Materials // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2013. — Vol. 82, no. 10. — P. 102001.
23. Bernevig B. A., Hughes T. L., Zhang S.-C. Quantum Spin Hall Effect and Topological Phase Transition in  $\text{HgTe}$  Quantum Wells // *Science*. — 2006. — Vol. 314, no. 5806. — P. 1757–1761.
24. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L. et al. Topological insulators in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  with a single Dirac cone on the surface // *Nature Physics*. — 2009. — Jun. — Vol. 5, no. 6. — P. 438–442.
25. Kane C. L., Mele E. J.  $Z_2$  Topological Order and the Quantum Spin Hall Effect // *Physical Review Letters*. — 2005. — Sep. — Vol. 95. — P. 146802.

26. Zhu Z., Cheng Y., Schwingenschlögl U. Band inversion mechanism in topological insulators: A guideline for materials design // *Physical Review B*. — 2012. — Jun. — Vol. 85. — P. 235401.
27. Ishizaka K., Bahramy M. S., Murakawa H. et al. Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI // *Nature Materials*. — 2011. — Vol. 10. — P. 521–526.
28. Landolt G., Ereemeev S. V., Tereshchenko O. E. et al. Direct measurement of the bulk spin structure of noncentrosymmetric BiTeCl // *Physical Review B*. — 2015. — Feb. — Vol. 91. — P. 081201.
29. Ereemeev S. V., Nechaev I. A., Koroteev Yu. M. et al. Ideal two-dimensional electron systems with a Giant Rashba-type spin splitting in real materials: surfaces of bismuth tellurohalides // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 108. — P. 246802.
30. Sakano M., Bahramy M. S., Katayama A. et al. Strongly spin-orbit coupled two-dimensional electron gas emerging near the surface of polar semiconductors // *Physical Review Letters*. — 2013. — Vol. 110. — P. 107204.
31. Bahramy M. S., Yang B.-J., Arita R., Nagaosa N. Emergence of non-centrosymmetric topological insulating phase in BiTeI under pressure // *Nature Communications*. — 2012. — Feb. — Vol. 3, no. 1. — P. 679.
32. Bahramy M. S., King P. D. C., de la Torre A. et al. Emergent quantum confinement at topological insulator surfaces // *Nature Communications*. — 2012. — Oct. — Vol. 3, no. 1. — P. 1159.
33. Liu J., Vanderbilt D. Weyl semimetals from noncentrosymmetric topological insulators // *Physical Review B*. — 2014. — Oct. — Vol. 90. — P. 155316.
34. Yang Bohm-Jung, Bahramy Mohammad Saeed, Arita Ryotaro et al. Theory of Topological Quantum Phase Transitions in 3D Noncentrosymmetric Systems // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Feb. — Vol. 110. — P. 086402.
35. Xi X., Ma C., Liu Z. et al. Signatures of a Pressure-Induced Topological Quantum Phase Transition in BiTeI // *Physical Review Letters*. — 2013. — Oct. — Vol. 111. — P. 155701.
36. Tran M. K., Levallois J., Lerch P. et al. Infrared- and Raman-Spectroscopy Measurements of a Transition in the Crystal Structure and a Closing of the Energy Gap of BiTeI under Pressure // *Physical Review Letters*. — 2014. — Jan. — Vol. 112. — P. 047402.
37. Ereemeev S. V., Landolt G., Menshchikova T. V. et al. Atom-specific spin mapping and buried topological states in a homologous series of topological insulators // *Nature Communication*. — 2012. — Vol. 3. — P. 635.

38. Wang Z., Sun Y., Chen X.-Q. et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in  $A_3\text{Bi}$  ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ) // *Physical Review B*. — 2012. — May. — Vol. 85. — P. 195320.
39. Müller R. A., Lee-Hone N. R., Lapointe L. et al. Magnetic structure of  $\text{GdBiPt}$ : A candidate antiferromagnetic topological insulator // *Physical Review B*. — 2014. — Jul. — Vol. 90. — P. 041109.
40. Hirahara T., Ereemeev S. V., Shirasawa T. et al. Large-Gap Magnetic Topological Heterostructure Formed by Subsurface Incorporation of a Ferromagnetic Layer // *Nano Letters*. — 2017. — Vol. 17, no. 6. — P. 3493–3500. — PMID: 28545300.
41. Hagmann J. A., Li X., Chowdhury S. et al. Molecular beam epitaxy growth and structure of self-assembled  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{MnSe}_4$  multilayer heterostructures // *New Journal of Physics*. — 2017. — aug. — Vol. 19, no. 8. — P. 085002.
42. Lee D. S., Kim T.-H., Park C.-H. et al. Crystal structure, properties and nanostructuring of a new layered chalcogenide semiconductor,  $\text{Bi}_2\text{MnTe}_4$  // *CrystEngComm*. — 2013. — Vol. 15. — P. 5532–5538.
43. Otrokov M. M., Menshchikova T. V., Vergniory M G et al. Highly-ordered wide bandgap materials for quantized anomalous Hall and magnetoelectric effects // *2D Materials*. — 2017. — apr. — Vol. 4, no. 2. — P. 025082.
44. Otrokov M. M., Menshchikova T. V., Rusinov I. P. et al. Magnetic extension as an efficient method for realizing the quantum anomalous hall state in topological insulators // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2017. — Mar. — Vol. 105, no. 5. — P. 297–302.
45. Sass P. M., Kim J., Vanderbilt D. et al. Robust  $A$ -Type Order and Spin-Flop Transition on the Surface of the Antiferromagnetic Topological Insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  // *Physical Review Letters*. — 2020. — Jul. — Vol. 125. — P. 037201.
46. Lachman E. O., Young A. F., Richardella A. et al. Visualization of superparamagnetic dynamics in magnetic topological insulators // *Science Advances*. — 2015. — Vol. 1, no. 10. — P. e1500740.
47. Liu M., Wang W., Richardella A. R. et al. Large discrete jumps observed in the transition between Chern states in a ferromagnetic topological insulator // *Science Advances*. — 2016. — Vol. 2, no. 7. — P. e1600167.
48. Wang J., Lian B., Zhang S.-C. Universal scaling of the quantum anomalous Hall plateau transition // *Physical Review B*. — 2014. — Feb. — Vol. 89. — P. 085106.

49. Xiao D., Jiang J., Shin J.-H. et al. Realization of the Axion Insulator State in Quantum Anomalous Hall Sandwich Heterostructures // *Physical Review Letters*. — 2018. — Jan. — Vol. 120. — P. 056801.
50. Mogi M., Kawamura M., Tsukazaki A. et al. Tailoring tricolor structure of magnetic topological insulator for robust axion insulator // *Science Advances*. — 2017. — Vol. 3, no. 10. — P. aao1669.
51. Allen M., Cui Y., Yue Ma E. et al. Visualization of an axion insulating state at the transition between 2 chiral quantum anomalous Hall states // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2019. — Vol. 116, no. 29. — P. 14511–14515.
52. Wu X., Xiao D., Chen C.-Z. et al. Scaling behavior of the quantum phase transition from a quantum-anomalous-Hall insulator to an axion insulator // *Nature Communications*. — 2020. — Sep. — Vol. 11, no. 1. — P. 4532.
53. Zhou X., Liu G., Cheng F. et al. Magnetically confined states and transport property on the surface of a topological insulator // *Annals of Physics*. — 2014. — Vol. 347. — P. 32–44.
54. Zhang J., Liu Z., Wang J. In-plane magnetic-field-induced quantum anomalous Hall plateau transition // *Physical Review B*. — 2019. — Oct. — Vol. 100. — P. 165117.
55. Varnava N., Wilson J. H., Pixley J. H., Vanderbilt D. Controllable quantum point junction on the surface of an antiferromagnetic topological insulator // *Nature Communications*. — 2021. — Jun. — Vol. 12, no. 1. — P. 3998.
56. Sedlmayr M., Sedlmayr N., Barnas J., Dugaev V. K. Chiral Hall effect in the kink states in topological insulators with magnetic domain walls // *Physical Review B*. — 2020. — Apr. — Vol. 101. — P. 155420.
57. Garrity K. F., Chowdhury S., Tavazza F. M. Topological surface states of  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  at finite temperatures and at domain walls // *Physical Review Materials*. — 2021. — Feb. — Vol. 5. — P. 024207.
58. Petrov E. K., Men'shov V. N., Rusinov I. P. et al. Domain wall induced spin-polarized flat bands in antiferromagnetic topological insulators // *Physical Review B*. — 2021. — Jun. — Vol. 103. — P. 235142.
59. Русинов И. П., Терещенко О. Е., Кох К. А., Шахмаматова А. Р., Азаров И. А., Чулков Е. В. Роль анизотропии и спин-орбитального взаимодействия в оптических и диэлектрических свойствах соединений  $\text{BiTeI}$  и  $\text{BiTeCl}$  // *Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 2015. — Т. 101. — С. 563–568.

60. Rusinov I. P., Menshchikova T. V., Sklyadneva I. Yu., Heid R., Bohnen K.-P., Chulkov E. V. Pressure effects on crystal and electronic structure of bismuth tellurohalides // *New Journal of Physics*. — 2016. — nov. — Vol. 18, no. 11. — P. 113003.

61. Rusinov I. P., Menshchikova T. V., Isaeva A., Ereemeev S.V., Koroteev Yu.M., Vergniory M.G., Echenique P.M., Chulkov E.V. Mirror-symmetry protected non-TRIM surface state in the weak topological insulator Bi<sub>2</sub>TeI // *Scientific Reports*. — 2016. — Feb. — Vol. 6, no. 1. — P. 20734.

62. Sklyadneva I. Yu., Rusinov I. P., Heid R., Bohnen K.-P., Echenique P.M., Chulkov E.V. Pressure-induced topological phases of KNa<sub>2</sub>Bi // *Scientific Reports*. — 2016. — Apr. — Vol. 6, no. 1. — P. 24137.

63. Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Echenique P. M., Chulkov E. V. Temperature-driven topological quantum phase transitions in a phase-change material Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> // *Scientific Reports*. — 2016. — Dec. — Vol. 6, no. 1. — P. 38799.

64. Rusinov I. P., Sklyadneva I. Yu., Heid R., Bohnen K.-P., Petrov E.K., Koroteev Yu.M., Echenique P.M., Chulkov E.V. Nontrivial topology of cubic alkali bismuthides // *Physical Review B*. — 2017. — Jun. — Vol. 95. — P. 224305.

65. Klimovskikh I. I., Shikin A. M., Otrokov M. M., Ernst A., Rusinov I.P., Tereshchenko O.E., Golyashov V.A., Sanchez-Barriga J., Varykhalov A.Yu., Rader O., Kokh K.A., Chulkov E.V. Giant Magnetic Band Gap in the Rashba-Split Surface State of Vanadium-Doped BiTeI: A Combined Photoemission and Ab Initio Study // *Scientific Reports*. — 2017. — Jun. — Vol. 7, no. 1. — P. 3353.

66. Zeugner A., Kaiser M., Schmidt P., Menshchikova T.V., Rusinov I.P., Markelov A.V., Van den Broek W., Chulkov E.V., Doert T., Ruck M., Isaeva A. Modular Design with 2D Topological-Insulator Building Blocks: Optimized Synthesis and Crystal Growth and Crystal and Electronic Structures of Bi<sub>x</sub>TeI ( $x = 2, 3$ ) // *Chemistry of Materials*. — 2017. — Feb. — Vol. 29, no. 3. — P. 1321–1337.

67. Zeugner A., Teichert J., Kaiser M., Menshchikova T.V., Rusinov I.P., Markelov A.V., Chulkov E.V., Doert T., Ruck M., Isaeva A. Synthesis, Crystal and Topological Electronic Structures of New Bismuth Tellurohalides Bi<sub>2</sub>TeBr and Bi<sub>3</sub>TeBr // *Chemistry of Materials*. — 2018. — Aug. — Vol. 30, no. 15. — P. 5272–5284.

68. Annese E., Okuda T., Schwier E. F., Iwasawa H., Shimada K., Natamane M., Taniguchi M., Rusinov I. P., Ereemeev S. V., Kokh K. A.,

Golyashov V. A., Tereshchenko O. E., Chulkov E. V., Kimura A. Electronic and spin structure of the wide-band-gap topological insulator: Nearly stoichiometric  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  // *Physical Review B*. — 2018. — May. — Vol. 97, no. 20. — P. 205113.

69. Rusinov I. P., Golub P., Sklyadneva I. Yu., Isaeva A., Menshchikova T. V., Echenique P. M., Chulkov E. V. Chemically driven surface effects in polar intermetallic topological insulators  $\text{A}_3\text{Bi}$  // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 20. — P. 26372–26385.

70. Pabst F., Hobbis D., Alzahrani N., Wang H., Rusinov I. P., Chulkov E. V., Martin J., Ruck M., Nolas G. S. Transport properties of topologically non-trivial bismuth tellurobromides  $\text{Bi}_n\text{TeBr}$  // *Journal of Applied Physics*. — 2019. — Vol. 126, no. 10. — P. 105105.

71. Otrokov M. M., Klimovskikh I. I., Bentmann H., Estyunin D., Zeugner A., Aliev Z.S., Gaß S., Wolter A. U. B., Koroleva A. V., Shikin A. M., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Rusinov I. P., Vyazovskaya A. Yu., Ereemeev S. V., Koroteev Yu. M., Kuznetsov V. M., Freyse F., Sánchez-Barriga J., Amiraslanov I. R., Babanly M. B., Mamedov N. T., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Alfonsov A., Kataev V., Büchner B., Schwier E. F., Kumar S., Kimura A., Petaccia L., Di Santo G., Vidal R. C., Schatz S., Kißner K., Ünzelmänn M., Min C. H., Moser Simon, Peixoto T. R. F., Reinert F., Ernst A., Echenique P. M., Isaeva A., Chulkov E. V. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator // *Nature*. — 2019. — Dec. — Vol. 576, no. 7787. — P. 416–422.

72. Otrokov M. M., Rusinov I. P., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Vyazovskaya A. Yu., Ereemeev S. V., Ernst A., Echenique P. M., Arnau A., and Chulkov E. V. Unique Thickness-Dependent Properties of the van der Waals Interlayer Antiferromagnet  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  Films // *Physical Review Letters*. — 2019. — Mar. — Vol. 122. — P. 107202.

73. Klimovskikh I. I., Otrokov M. M., Estyunin D., Ereemeev S. V., Filnov S. O., Koroleva A., Shevchenko E., Voroshnin V., Rybkin A. G., Rusinov I. P., Blanco-Rey M., Hoffmann M., Aliev Z. S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Abdullayev N. A., Zverev V. N., Kimura A., Tereshchenko O. E., Kokh K. A., Petaccia L., Di Santo G., Ernst A., Echenique P. M., Mamedov N. T., Shikin A. M., Chulkov E. V. Tunable 3D/2D magnetism in the  $(\text{MnBi}_2\text{Te}_4)(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_m$  topological insulators family // *npj Quantum Materials*. — 2020. — Aug. — Vol. 5, no. 1. — P. 54.

74. Nurmamat M., Okamoto K., Zhu S., Menshchikova T. V., Rusinov I. P., Korostelev V. O., Miyamoto K., Okuda T., Miyashita T., Wang X., Ishida Y., Sumida K., Schwier Eike F., Ye M., Aliev Z.S., Babanly M. B., Amiraslanov I. R., Chulkov E. V., Kokh K. A., Tereshchenko O. E., Shimada K., Shin S., Kimura A. Topologically Nontrivial Phase-Change Compound  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  // ACS Nano. — 2020. — Vol. 14, no. 7. — P. 9059–9065.

75. Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Koroteev Yu. M., Vyazovskaya A. Yu., Hoffmann M., Echenique P. M., Ernst A., Otrokov M. M., Chulkov E. V. Topological Magnetic Materials of the  $(\text{MnSb}_2\text{Te}_4) \cdot (\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  van der Waals Compounds Family // The Journal of Physical Chemistry Letters. — 2021. — Vol. 12, no. 17. — P. 4268–4277.

76. Rusinov I. P., Men'shov V. N., Chulkov E. V. Spectral features of magnetic domain walls on the surface of three-dimensional topological insulators // Physical Review B. — 2021. — Jul. — Vol. 104. — P. 035411.

77. Gebauer P., Poddig H., Corredor-Bohorquez L. T., Menshchikova T. V., Rusinov I. P., Golub P., Cagliaris F., Benndorf C., Lindemann T., Chulkov E. V., Wolter A. U. B., Büchner B., Doert T., Isaeva A. Heavy-Atom Antiferromagnet  $\text{GdBiTe}$ : An Interplay of Magnetism and Topology in a Symmetry-Protected Topological Semimetal // Chemistry of Materials. — 2021. — Vol. 33, no. 7. — P. 2420–2435.

78. Zaitsev N. L., Rusinov I. P., Menshchikova T. V., Chulkov E. V. Interplay between exchange-split Dirac and Rashba-type surface states at the  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{BiTeI}$  interface // Physical Review B. — 2023. — Jan. — Vol. 107. — P. 045402.

79. Русинов И. П., Скляднева И. Ю., Чулков Е. В. Электронная структура и топологические свойства соединений  $\text{KNa}_2\text{Bi}$ ,  $\text{K}_3\text{Bi}$ ,  $\text{Rb}_3\text{Bi}$ ,  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) // Программа и тезисы докладов XXII Уральской международной зимней школы по физике полупроводников. Екатеринбург, 19–24 февраля 2018 г. — Екатеринбург, 2018. — С. 263.

80. Русинов И. П., Меньшов В. Н., Петров Е. К., Чулков Е. В. Особенности электронных поверхностных состояний в магнитных материалах с сильным спин-орбитальным взаимодействием // Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения: тезисы докладов международной конференции. Томск, Россия, 5–8 сентября 2022 г. — Новосибирск, 2022. — С. 471.

81. Русинов И. П., Меньшов В. Н., Чулков Е. В. Влияние магнитных доменных стенок на электронную структуру поверхности топологических изоляторов // Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии. Томск, Россия, 6–10 сентября 2021 г. — Томск, 2021. — С. 579.

82. Winkler R. Spin-orbit coupling effects in two-dimensional electron and hole systems. — Springer, 2003. — Vol. 191.

83. Voon L. C. L. Y., Willatzen M. The kp method: electronic properties of semiconductors. — Springer Science & Business Media, 2009.

84. Peter Y., Cardona M. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. — Springer Science & Business Media, 2010.

85. Springford M. Electrons at the Fermi surface. — Cambridge University Press, 2011.

86. Dresselhaus G. Spin-Orbit Coupling Effects in Zinc Blende Structures // Physical Review. — 1955. — Oct. — Vol. 100. — P. 580–586.

87. Bychkov Y. A., Rashba E. I. Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 1984. — Vol. 39, no. 2. — P. 66.

88. Bihlmayer G., Noël P., Vyalikh D. V. et al. Rashba-like physics in condensed matter // Nature Reviews Physics. — 2022. — Oct. — Vol. 4, no. 10. — P. 642–659.

89. Nitta J., Akazaki T., Takayanagi H., Enoki T. Gate control of spin-orbit interaction in an inverted  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  heterostructure // Physical Review Letters. — 1997. — Vol. 78. — P. 1335–1338.

90. Lommer G., Malcher F., Rossler U. Spin splitting in semiconductor heterostructures for  $B \rightarrow 0$  // Physical Review Letters. — 1988. — Vol. 60. — P. 728–731.

91. Luo J., Munekata H., Fang F. F., Stiles P. J. Effects of inversion asymmetry on electron energy band structures in GaSb/InAs/GaSb quantum wells // Physical Review B. — 1990. — Vol. 41. — P. 7685–7693.

92. LaShell S., McDougall B. A., Jensen E. Spin splitting of an Au(111) surface state band observed with angle resolved photoelectron spectroscopy // Physical Review Letters. — 1996. — Vol. 77. — P. 3419–3422.

93. Nicolay G., Reinert F., Hüfner S., Blaha P. Spin-orbit splitting of the  $L$ -gap surface state on Au(111) and Ag(111) // Physical Review B. — 2001. — Vol. 65. — P. 033407.

94. Hoesch M., Muntwiler M., Petrov V. N. et al. Spin structure of the Shockley surface state on Au(111) // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 69. — P. 241401.
95. Koroteev Yu. M., Bihlmayer G., Gayone J. E. et al. Strong spin-orbit splitting on Bi surfaces // *Physical Review Letters*. — 2004. — Vol. 93. — P. 046403.
96. Cercellier H., Fagot-Revurat Y., Kierren B. et al. Spin-orbit splitting of the Shockley state in the Ag/Au(111) interface // *Physical Review B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 193412.
97. Popovi'c D., Reinert F., Hüfner S. et al. High-resolution photoemission on Ag/Au(111): Spin-orbit splitting and electronic localization of the surface state // *Physical Review B*. — 2005. — Vol. 72. — P. 045419.
98. Nakagawa T., Ohgami O., Saito Y. et al. Transition between tetramer and monomer phases driven by vacancy configuration entropy on Bi/Ag(001) // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75. — P. 155409.
99. Ast C. R., Henk J., Ernst A. et al. Giant spin splitting through surface alloying // *Physical Review Letters*. — 2007. — Vol. 98. — P. 186807.
100. Bihlmayer G., Blügel S., Chulkov E. V. Enhanced Rashba spin-orbit splitting in Bi/Ag(111) and Pb/Ag(111) surface alloys from first principles // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 75. — P. 195414.
101. Ast C. R., Pacilé D., Moreschini L. et al. Spin-orbit split two-dimensional electron gas with tunable Rashba and Fermi energy // *Physical Review B*. — 2008. — Vol. 77. — P. 081407.
102. Mirhosseini H., Henk J., Ernst A. et al. Unconventional spin topology in surface alloys with Rashba-type spin splitting // *Physical Review B*. — 2009. — Vol. 79. — P. 245428.
103. Bentmann H., Kuzumaki T., Bihlmayer G. et al. Spin orientation and sign of the Rashba splitting in Bi/Cu(111) // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 115426.
104. Gierz I., Stadtmüller B., Vuorinen J. et al. Structural influence on the Rashba-type spin splitting in surface alloys // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 245430.
105. Mathias S., Ruffing A., Deicke F. et al. Quantum-well-induced giant spin-orbit splitting // *Physical Review Letters*. — 2010. — Vol. 104. — P. 066802.
106. Dil J. H., Meier F., Lobo-Checa J. et al. Rashba-type spin-orbit splitting of quantum well states in ultrathin Pb films // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 101. — P. 266802.

107. Yaji K., Ohtsubo Y., Hatta S. et al. Large Rashba spin splitting of a metallic surface-state band on a semiconductor surface // *Nature Communication*. — 2010. — Vol. 1. — P. 17.

108. Ereemeev S. V., Nechaev I. A., Chulkov E. V. Giant Rashba-type spin splitting at polar surfaces of BiTeI // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2012. — Vol. 96. — P. 484–491.

109. Crepaldi A., Moreschini L., Autès G. et al. Giant ambipolar Rashba effect in the semiconductor BiTeI // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 109. — P. 096803.

110. Landolt G., Ereemeev S. V., Koroteev Y. M. et al. Disentanglement of surface and bulk Rashba spin splittings in noncentrosymmetric BiTeI // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 109. — P. 116403.

111. Moore J. E. The birth of topological insulators // *Nature*. — 2010. — Mar. — Vol. 464, no. 7286. — P. 194–198.

112. Kane C. L., Mele E. J. Quantum Spin Hall Effect in Graphene // *Physical Review Letters*. — 2005. — Nov. — Vol. 95. — P. 226801.

113. Bernevig B.A., Zhang S.-C. Quantum Spin Hall Effect // *Physical Review Letters*. — 2006. — Mar. — Vol. 96. — P. 106802.

114. Murakami S. Quantum Spin Hall Effect and Enhanced Magnetic Response by Spin-Orbit Coupling // *Physical Review Letters*. — 2006. — Dec. — Vol. 97. — P. 236805.

115. König M., Buhmann H., Molenkamp L. et al. The Quantum Spin Hall Effect: Theory and Experiment // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2008. — Vol. 77, no. 3. — P. 031007.

116. Hasan M. Z., Moore J.E. Three-dimensional topological insulators // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2010. — Vol. 2. — P. 55–78.

117. Hasan M. Z., Kane C. L. Colloquium: Topological insulators // *Reviews of Modern Physics*. — 2010. — Nov. — Vol. 82. — P. 3045–3067.

118. Qi X.-L., Zhang S.-C. Topological insulators and superconductors // *Reviews of Modern Physics*. — 2011. — Oct. — Vol. 83. — P. 1057–1110.

119. Maciejko J., Hughes T. L., Zhang S.-C. The Quantum Spin Hall Effect // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2011. — Vol. 2, no. 1. — P. 31–53.

120. Shen S.-Q. *Topological Insulators*. — 1 edition. — Berlin Heidelberg, Germany : Springer Berlin, Heidelberg, 2012. — 7. — Vol. 174. — 225 p.

121. Bercioux D., Cayssol J., Vergniory M. G., Reyes Calvo M. Topological Matter. — Gewerbestrasse 11, 6330 Cham, Switzerland : Springer Nature Switzerland AG 2018, 2018. — 7. — Vol. 190. — ISBN: 978-3-319-76388-0.

122. Kane C. L. Chapter 1 - Topological Band Theory and the  $\mathbb{Z}_2$  Invariant // Topological Insulators. — Elsevier, 2013. — Vol. 6. — P. 3–34.

123. Haubold E., Fedorov A., Pielnhofer F. et al. Possible experimental realization of a basic Z2 topological semimetal in GaGeTe // APL Materials. — 2019. — Vol. 7, no. 12. — P. 121106.

124. Gallego-Parra S., Bandiello E., Liang A. et al. Layered topological semimetal GaGeTe: New polytype with non-centrosymmetric structure // Materials Today Advances. — 2022. — Vol. 16. — P. 100309.

125. Schoop L. M., Dai X., Cava R. J., Ilan R. Special topic on topological semimetals—New directions // APL Materials. — 2020. — Vol. 8, no. 3. — P. 030401.

126. Dai Xi, Hughes T. L., Qi X.-L. et al. Helical edge and surface states in HgTe quantum wells and bulk insulators // Physical Review B. — 2008. — Mar. — Vol. 77. — P. 125319.

127. Brüne C., Liu C. X., Novik E. G. et al. Quantum Hall Effect from the Topological Surface States of Strained Bulk HgTe // Physical Review Letters. — 2011. — Mar. — Vol. 106. — P. 126803.

128. Rasche B., Isaeva A., Ruck M. et al. Stacked topological insulator built from bismuth-based graphene sheet analogues // Nature Materials. — 2013. — May. — Vol. 12, no. 5. — P. 422–425.

129. Rasche B., Isaeva A., Ruck M. et al. Correlation between topological band character and chemical bonding in a  $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ -based family of insulators // Scientific Reports. — 2016. — Feb. — Vol. 6, no. 1. — P. 20645.

130. Fu L., Kane C. L. Time reversal polarization and a  $Z_2$  adiabatic spin pump // Physical Review B. — 2006. — Nov. — Vol. 74. — P. 195312.

131. Fu L., Kane C. L. Topological insulators with inversion symmetry // Physical Review B. — 2007. — Jul. — Vol. 76. — P. 045302.

132. Murakami S. Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: emergence of a topological gapless phase // New Journal of Physics. — 2007. — sep. — Vol. 9, no. 9. — P. 356.

133. Fu L., Kane C. L., Mele E. J. Topological Insulators in Three Dimensions // Physical Review Letters. — 2007. — Mar. — Vol. 98. — P. 106803.

134. Moore J. E., Balents L. Topological invariants of time-reversal-invariant band structures // Physical Review B. — 2007. — Mar. — Vol. 75. — P. 121306.

135. Roy R. Topological phases and the quantum spin Hall effect in three dimensions // *Physical Review B*. — 2009. — May. — Vol. 79. — P. 195322.

136. Teo J. C. Y., Fu L., Kane C. L. Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  // *Physical Review B*. — 2008. — Jul. — Vol. 78. — P. 045426.

137. Feng W., Wen J., Zhou J. et al. First-principles calculation of Z2 topological invariants within the FP-LAPW formalism // *Computer Physics Communications*. — 2012. — Vol. 183, no. 9. — P. 1849–1859.

138. Gao J., Wu Q., Persson C., Wang Z. Irvsp: To obtain irreducible representations of electronic states in the VASP // *Computer Physics Communications*. — 2021. — Vol. 261. — P. 107760.

139. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Physical Review B*. — 1996. — Oct. — Vol. 54. — P. 11169–11186.

140. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. — 1999. — Jan. — Vol. 59. — P. 1758–1775.

141. Iraola M., Mañes J. L., Bradlyn B. et al. IrRep: Symmetry eigenvalues and irreducible representations of ab initio band structures // *Computer Physics Communications*. — 2022. — Vol. 272. — P. 108226.

142. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M. et al. ABINIT: First-principles approach to material and nanosystem properties // *Computer Physics Communications*. — 2009. — Vol. 180, no. 12. — P. 2582 – 2615.

143. Gonze X., Rignanese G. M., Verstraete M. et al. A brief introduction to the ABINIT software package // *Zeitschrift für Kristallographie*. — 2005. — Vol. 220. — P. 558–562.

144. Romero A. H., Allan D. C., Amadon B. et al. ABINIT: Overview and focus on selected capabilities // *The Journal of Chemical Physics*. — 2020. — Vol. 152, no. 12. — P. 124102.

145. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — sep. — Vol. 21, no. 39. — P. 395502.

146. Giannozzi P., Andreussi O., Brumme T. et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2017. — oct. — Vol. 29, no. 46. — P. 465901.

147. Soluyanov A. A., Vanderbilt D. Wannier representation of  $\mathbb{Z}_2$  topological insulators // *Physical Review B*. — 2011. — Jan. — Vol. 83. — P. 035108.
148. Sawahata H., Yamaguchi N., Ishii F. Electric-field-induced  $\mathbb{Z}_2$  topological phase transition in strained single bilayer Bi(111) // *Applied Physics Express*. — 2019. — jun. — Vol. 12, no. 7. — P. 075009.
149. Ozaki T. Variationally optimized atomic orbitals for large-scale electronic structures // *Physical Review B*. — 2003. — Apr. — Vol. 67. — P. 155108.
150. Lin H., Markiewicz R. S., Wray L. A. et al. Single-Dirac-Cone Topological Surface States in the TlBiSe<sub>2</sub> Class of Topological Semiconductors // *Physical Review Letters*. — 2010. — Jul. — Vol. 105. — P. 036404.
151. Wada M., Murakami S., Freimuth F., Bihlmayer G. Localized edge states in two-dimensional topological insulators: Ultrathin Bi films // *Physical Review B*. — 2011. — Mar. — Vol. 83. — P. 121310.
152. Ereameev S. V., Nechaev I. A., Chulkov E. V. Two- and three-dimensional topological phases in BiTeX compounds // *Physical Review B*. — 2017. — Oct. — Vol. 96. — P. 155309.
153. Kou L., Tan X., Ma Y. et al. Tetragonal bismuth bilayer: a stable and robust quantum spin hall insulator // *2D Materials*. — 2015. — nov. — Vol. 2, no. 4. — P. 045010.
154. König M., Wiedmann S., Brüne C. et al. Quantum Spin Hall Insulator State in HgTe Quantum Wells // *Science*. — 2007. — Vol. 318, no. 5851. — P. 766–770.
155. Roth A., Brüne C., Buhmann H. et al. Nonlocal Transport in the Quantum Spin Hall State // *Science*. — 2009. — Vol. 325, no. 5938. — P. 294–297.
156. Büttiker M. Edge-State Physics Without Magnetic Fields // *Science*. — 2009. — Vol. 325, no. 5938. — P. 278–279.
157. Chen Y., Gu X., Li Y. et al. Recent Advances in Topological Quantum Materials by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy // *Matter*. — 2020. — Vol. 3, no. 4. — P. 1114–1141.
158. Zhang C., Li Y., Pei D. et al. Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Study of Topological Quantum Materials // *Annual Review of Materials Research*. — 2020. — Vol. 50, no. 1. — P. 131–153.
159. Sobota J. A., He Y., Shen Z.-X. Angle-resolved photoemission studies of quantum materials // *Reviews of Modern Physics*. — 2021. — May. — Vol. 93. — P. 025006.

160. Lee W.-C., Wu C., Arovas D. P., Zhang S.-C. Quasiparticle interference on the surface of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Physical Review B*. — 2009. — Dec. — Vol. 80. — P. 245439.
161. Zhang T., Cheng P., Chen Xi et al. Experimental Demonstration of Topological Surface States Protected by Time-Reversal Symmetry // *Physical Review Letters*. — 2009. — Dec. — Vol. 103. — P. 266803.
162. Alpichshev Z., Analytis J. G., Chu J.-H. et al. STM Imaging of Electronic Waves on the Surface of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : Topologically Protected Surface States and Hexagonal Warping Effects // *Physical Review Letters*. — 2010. — Jan. — Vol. 104. — P. 016401.
163. Zhao K., Lv Y.-F., Ji S.-H. et al. Scanning tunneling microscopy studies of topological insulators // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2014. — sep. — Vol. 26, no. 39. — P. 394003.
164. Yin J.-X., Pan S. H., Hasan Z. Probing topological quantum matter with scanning tunnelling microscopy // *Nature Reviews Physics*. — 2021. — Apr. — Vol. 3, no. 4. — P. 249–263.
165. Hsieh D., Xia Y., Qian D. et al. // *Nature*. — 2009. — Vol. 460, no. 7259. — P. 1101–1105.
166. Hsieh D., Qian D., Wray L. et al. A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase // *Nature*. — 2008. — Apr. — Vol. 452, no. 7190. — P. 970–974.
167. Hsieh D., Xia Y., Wray L. et al. Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators // *Science*. — 2009. — Vol. 323, no. 5916. — P. 919–922.
168. Xia Y., Qian D., Hsieh D. et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface // *Nature Physics*. — 2009. — Jun. — Vol. 5, no. 6. — P. 398–402.
169. Chen Y. L., Analytis J. G., Chu J.-H. et al. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Science*. — 2009. — Vol. 325, no. 5937. — P. 178–181.
170. Moore J. The next generation // *Nature Physics*. — 2009. — Jun. — Vol. 5, no. 6. — P. 378–380.
171. Еремеев С. В., Коротеев Ю. М., Чулков Ю. М. Влияние атомного состава поверхности на электронные поверхностные состояния в топологических изоляторах  $\text{A}_2\text{B}_3\text{VI}$  // *Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 2010. — Т. 91. — С. 419–423.

172. Yazyev O. V., Moore J. E., Louie S. G. Spin Polarization and Transport of Surface States in the Topological Insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  from First Principles // *Physical Review Letters*. — 2010. — Dec. — Vol. 105. — P. 266806.

173. Witting I. T., Chasapis T. C., Ricci F. et al. The Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride // *Advanced Electronic Materials*. — 2019. — Vol. 5, no. 6. — P. 1800904.

174. Urazhdin S., Bilc D., Mahanti S. D. et al. Surface effects in layered semiconductors  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Physical Review B*. — 2004. — Feb. — Vol. 69. — P. 085313.

175. Noh H.-J., Koh H., Oh S.-J. et al. Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  observed by angle-resolved photoemission spectroscopy // *Europhysics Letters*. — 2008. — feb. — Vol. 81, no. 5. — P. 57006.

176. Scanlon W. W. *Polar Semiconductors*. — New York : Academic Press, 1959. — Vol. 9. — P. 83–137.

177. Dimmock J. O., Melngailis I., Strauss A. J. Band Structure and Laser Action in  $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  // *Physical Review Letters*. — 1966. — Jun. — Vol. 16. — P. 1193–1196.

178. Volkov B. A., Pankratov O. A. Two-dimensional massless electrons in an inverted contact // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 1985. — Vol. 42, no. 4. — P. 145–148.

179. Hoffman C. A., Meyer J. R., Bartoli F. J. et al. Negative energy gap in  $\text{HgTe-CdTe}$  heterostructures with thick wells // *Physical Review B*. — 1989. — Aug. — Vol. 40. — P. 3867–3871.

180. Tichovolsky E. J., Mavroides J. G. Magnetoreflexion studies on the band structure of bismuth-antimony alloys // *Solid State Communications*. — 1969. — Vol. 7, no. 13. — P. 927–931.

181. Chen Y. L., Liu Z. K., Analytis J. G. et al. Single Dirac Cone Topological Surface State and Unusual Thermoelectric Property of Compounds from a New Topological Insulator Family // *Physical Review Letters*. — 2010. — Dec. — Vol. 105. — P. 266401.

182. Sato T., Segawa K., Guo H. et al. Direct Evidence for the Dirac-Cone Topological Surface States in the Ternary Chalcogenide  $\text{TlBiSe}_2$  // *Physical Review Letters*. — 2010. — Sep. — Vol. 105. — P. 136802.

183. Ereameev S. V., Bihlmayer G., Vergniory M. et al. Ab initio electronic structure of thallium-based topological insulators // *Physical Review B*. — 2011. — May. — Vol. 83. — P. 205129.

184. Yan B., MÜchler L., Felser C. Prediction of Weak Topological Insulators in Layered Semiconductors // *Physical Review Letters*. — 2012. — Sep. — Vol. 109. — P. 116406.

185. Yang G., Liu J., Fu L. et al. Weak topological insulators in PbTe/SnTe superlattices // *Physical Review B*. — 2014. — Feb. — Vol. 89. — P. 085312.

186. Tang P., Yan B., Cao W. et al. Weak topological insulators induced by the interlayer coupling: A first-principles study of stacked Bi<sub>2</sub>TeI // *Physical Review B*. — 2014. — Vol. 89. — P. 041409.

187. Autès G., Isaeva A., Moreschini L. et al. A novel quasi-one-dimensional topological insulator in bismuth iodide  $\beta$ -Bi<sub>4</sub>I<sub>4</sub> // *Nature Materials*. — 2016. — Feb. — Vol. 15, no. 2. — P. 154–158.

188. Noguchi R., Takahashi T., Kuroda K. et al. A weak topological insulator state in quasi-one-dimensional bismuth iodide // *Nature*. — 2019. — Feb. — Vol. 566, no. 7745. — P. 518–522.

189. Hyun J., Jeong M.Y., Jung M.-C. et al. Strain-controlled evolution of electronic structure indicating topological phase transition in the quasi-one-dimensional superconductor TaSe<sub>3</sub> // *Physical Review B*. — 2022. — Mar. — Vol. 105. — P. 115143.

190. Bihlmayer G, Koroteev Yu. M., Chulkov E. V., Blügel S. Surface- and edge-states in ultrathin Bi–Sb films // *New Journal of Physics*. — 2010. — jun. — Vol. 12, no. 6. — P. 065006.

191. Liu C.-X., Zhang H., Yan B. et al. Oscillatory crossover from two-dimensional to three-dimensional topological insulators // *Physical Review B*. — 2010. — Jan. — Vol. 81. — P. 041307.

192. Linder J., Yokoyama T., Sudbø A. Anomalous finite size effects on surface states in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> // *Physical Review B*. — 2009. — Nov. — Vol. 80. — P. 205401.

193. Wu L., Gu K., Li Q. New families of large band gap 2D topological insulators in ethynyl-derivative functionalized compounds // *Applied Surface Science*. — 2019. — Vol. 484. — P. 1208–1213.

194. Maghirang III A. B., Villaos R. A. B., Perez M. N. R. et al. Large Gap Topological Insulating Phase and Anisotropic Rashba and Chiral Spin Textures in Monolayer Zintl A<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> // *ACS Applied Electronic Materials*. — 2022. — Nov. — Vol. 4, no. 11. — P. 5308–5316.

195. Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S. et al. Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>Se // *Physical Review B*. — 2010. — Dec. — Vol. 82. — P. 241306.

196. Shikin A. M., Klimovskikh I. I., Ereemeev S. V. et al. Electronic and spin structure of the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  // *Physical Review B*. — 2014. — Mar. — Vol. 89. — P. 125416.
197. Filyanina M. V., Klimovskikh I. I., Ereemeev S. V. et al. Specific features of the electronic, spin, and atomic structures of a topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  // *Physics of the Solid State*. — 2016. — Apr. — Vol. 58, no. 4. — P. 779–787.
198. Nomura M., Souma S., Takayama A. et al. Relationship between Fermi surface warping and out-of-plane spin polarization in topological insulators: A view from spin- and angle-resolved photoemission // *Physical Review B*. — 2014. — Jan. — Vol. 89. — P. 045134.
199. Fu L. Hexagonal Warping Effects in the Surface States of the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Physical Review Letters*. — 2009. — Dec. — Vol. 103. — P. 266801.
200. Rauch T., Flieger M., Henk J. et al. Dual Topological Character of Chalcogenides: Theory for  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Physical Review Letters*. — 2014. — Jan. — Vol. 112. — P. 016802.
201. Vajna S., Simon E., Szilva A. et al. Higher-order contributions to the Rashba-Bychkov effect with application to the Bi/Ag(111) surface alloy // *Physical Review B*. — 2012. — Feb. — Vol. 85. — P. 075404.
202. Liu Q., Liu C.-X., Xu C. et al. Magnetic Impurities on the Surface of a Topological Insulator // *Physical Review Letters*. — 2009. — Apr. — Vol. 102. — P. 156603.
203. Liu C.-X., Qi X.-L., Zhang H. et al. Model Hamiltonian for topological insulators // *Physical Review B*. — 2010. — Jul. — Vol. 82. — P. 045122.
204. Ferreira G. J., Loss D. Magnetically Defined Qubits on 3D Topological Insulators // *Physical Review Letters*. — 2013. — Sep. — Vol. 111. — P. 106802.
205. Messias de Resende B., de Lima F. Crasto, Miwa R. H. et al. Confinement and fermion doubling problem in Dirac-like Hamiltonians // *Physical Review B*. — 2017. — Oct. — Vol. 96. — P. 161113.
206. Chen Y. L., Chu J.-H., Analytis J. G. et al. Massive Dirac Fermion on the Surface of a Magnetically Doped Topological Insulator // *Science*. — 2010. — Vol. 329, no. 5992. — P. 659–662.
207. Wray L. A., Xu S.-Y., Xia Y. et al. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations // *Nature Physics*. — 2011. — Jan. — Vol. 7, no. 1. — P. 32–37.

208. Valla T., Pan Z.-H., Gardner D. et al. Photoemission Spectroscopy of Magnetic and Nonmagnetic Impurities on the Surface of the  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Topological Insulator // *Physical Review Letters*. — 2012. — Mar. — Vol. 108. — P. 117601.
209. Arakane T., Sato T., Souma S. et al. Tunable Dirac cone in the topological insulator  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  // *Nature Communication*. — 2012. — Vol. 3. — P. 636.
210. Sánchez-Barriga J., Varykhalov A., Springholz G. et al. Nonmagnetic band gap at the Dirac point of the magnetic topological insulator  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Se}_3$  // *Nature Communications*. — 2016. — Feb. — Vol. 7, no. 1. — P. 10559.
211. Fu L. Topological Crystalline Insulators // *Physical Review Letters*. — 2011. — Mar. — Vol. 106. — P. 106802.
212. Alexandradinata A., Fang C., Gilbert M. J., Bernevig B. A. Spin-Orbit-Free Topological Insulators without Time-Reversal Symmetry // *Physical Review Letters*. — 2014. — Sep. — Vol. 113. — P. 116403.
213. Ando Y., Fu L. Topological Crystalline Insulators and Topological Superconductors: From Concepts to Materials // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2015. — Vol. 6, no. 1. — P. 361–381.
214. Hsieh T. H., Lin H., Liu J. et al. Topological crystalline insulators in the SnTe material class // *Nature Communications*. — 2012. — Jul. — Vol. 3, no. 1. — P. 982.
215. Tanaka Y., Ren Zhi, Sato T. et al. Experimental realization of a topological crystalline insulator in SnTe // *Nature Physics*. — 2012. — Nov. — Vol. 8, no. 11. — P. 800–803.
216. Dziawa P., Kowalski B. J., Dybko K. et al. Topological crystalline insulator states in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  // *Nature Materials*. — 2012. — Dec. — Vol. 11, no. 12. — P. 1023–1027.
217. Weber A. P., Gibson Q. D., Ji Huiwen et al. Gapped surface states in a strong-topological-insulator material // *Physical Review Letters*. — 2015. — Vol. 114. — P. 256401.
218. Teo J. C. Y., Fu L., Kane C.L. Surface states and topological invariants in three-dimensional topological insulators: Application to  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  // *Physical Review B*. — 2008. — Jul. — Vol. 78. — P. 045426.
219. Avraham N., Kumar Nayak A., Steinbok A. et al. Visualizing coexisting surface states in the weak and crystalline topological insulator  $\text{Bi}_2\text{TeI}$  // *Nature Materials*. — 2020. — Jun. — Vol. 19, no. 6. — P. 610–616.

220. Eschbach M., Lanius M., Niu Ch. et al.  $\text{Bi}_1\text{Te}_1$  is a dual topological insulator // *Nature Communications*. — 2017. — Apr. — Vol. 8, no. 1. — P. 14976.
221. Wang Z., Alexandradinata A., Cava R. J., Bernevig B. A. Hourglass fermions // *Nature*. — 2016. — Apr. — Vol. 532, no. 7598. — P. 189–194.
222. Alexandradinata A., Wang Z., Bernevig B. A. Topological Insulators from Group Cohomology // *Physical Review X*. — 2016. — Apr. — Vol. 6. — P. 021008.
223. Ma J., Yi C., Lv B. et al. Experimental evidence of hourglass fermion in the candidate nonsymmorphic topological insulator  $\text{KHgSb}$  // *Science Advances*. — 2017. — Vol. 3, no. 5. — P. e1602415.
224. Schindler F., Cook A. M., Vergniory M. G. et al. Higher-order topological insulators // *Science Advances*. — 2018. — Vol. 4, no. 6. — P. eaat0346.
225. Sessi P., Di Sante D., Szczerbakow A. et al. Robust spin-polarized midgap states at step edges of topological crystalline insulators // *Science*. — 2016. — Vol. 354, no. 6317. — P. 1269–1273.
226. Po H. C., Vishwanath A., Watanabe H. Symmetry-based indicators of band topology in the 230 space groups // *Nature Communications*. — 2017. — Jun. — Vol. 8, no. 1. — P. 50.
227. Song Z., Huang S.-J., Qi Y. et al. Topological states from topological crystals // *Science Advances*. — 2019. — Vol. 5, no. 12. — P. eaax2007.
228. Watanabe H., Po H. C., Vishwanath A. Structure and topology of band structures in the 1651 magnetic space groups // *Science Advances*. — 2018. — Vol. 4, no. 8. — P. eaat8685.
229. Schindler F., Wang Z., Vergniory M. G. et al. Higher-order topology in bismuth // *Nature Physics*. — 2018. — Sep. — Vol. 14, no. 9. — P. 918–924.
230. Nayak A. K., Reiner J., Queiroz R. et al. Resolving the topological classification of bismuth with topological defects // *Science Advances*. — 2019. — Vol. 5, no. 11. — P. eaax6996.
231. Hsu C.-H., Zhou X., Chang T.-R. et al. Topology on a new facet of bismuth // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2019. — Vol. 116, no. 27. — P. 13255–13259.
232. Qian Y., Tan Z., Zhang T. et al. Layer construction of topological crystalline insulator  $\text{LaSbTe}$  // *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*. — 2020. — May. — Vol. 63, no. 10. — P. 107011.

233. Fan W., Nie S., Wang C. et al. Discovery of  $\hat{C}_2$  rotation anomaly in topological crystalline insulator SrPb // *Nature Communications*. — 2021. — Apr. — Vol. 12, no. 1. — P. 2052.

234. Al-Sawai W., Lin H., Markiewicz R. S. et al. Topological electronic structure in half-Heusler topological insulators // *Physical Review B*. — 2010. — Sep. — Vol. 82. — P. 125208.

235. Rienks E. D. L., Wimmer S., Sánchez-Barriga J. et al. Large magnetic gap at the Dirac point in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  heterostructures // *Nature*. — 2019. — Dec. — Vol. 576, no. 7787. — P. 423–428.

236. Xu Y., Song Z., Wang Z. et al. Higher-Order Topology of the Axion Insulator  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  // *Physical Review Letters*. — 2019. — Jun. — Vol. 122. — P. 256402.

237. Sato T., Wang Z., Takane D. et al. Signature of band inversion in the antiferromagnetic phase of axion insulator candidate  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  // *Physical Review Research*. — 2020. — Sep. — Vol. 2. — P. 033342.

238. Riberolles S. X. M., Trevisan T. V., Kuthanazhi B. et al. Magnetic crystalline-symmetry-protected axion electrodynamics and field-tunable unpinned Dirac cones in  $\text{EuIn}_2\text{As}_2$  // *Nature Communications*. — 2021. — Feb. — Vol. 12, no. 1. — P. 999.

239. Tanaka Y., Takahashi R., Zhang T., Murakami S. Theory of inversion- $\mathbb{Z}_4$  protected topological chiral hinge states and its applications to layered antiferromagnets // *Physical Review Research*. — 2020. — Nov. — Vol. 2. — P. 043274.

240. Altland A., Zirnbauer M. R. Nonstandard symmetry classes in mesoscopic normal-superconducting hybrid structures // *Physical Review B*. — 1997. — Jan. — Vol. 55. — P. 1142–1161.

241. Schnyder A. P., Ryu S., Furusaki A., Ludwig A. W. W. Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions // *Physical Review B*. — 2008. — Nov. — Vol. 78. — P. 195125.

242. Kitaev A. Periodic table for topological insulators and superconductors // *AIP Conference Proceedings*. — 2009. — Vol. 1134. — P. 22–30.

243. Ryu S., Schnyder A.P., Furusaki A., Ludwig A. W. W. Topological insulators and superconductors: tenfold way and dimensional hierarchy // *New Journal of Physics*. — 2010. — jun. — Vol. 12, no. 6. — P. 065010.

244. Chiu C.-K., Teo J. C. Y., Schnyder A. P., Ryu S. Classification of topological quantum matter with symmetries // *Reviews of Modern Physics*. — 2016. — Aug. — Vol. 88. — P. 035005.

245. Dzero M., Sun K., Galitski V., Coleman P. Topological Kondo Insulators // *Physical Review Letters*. — 2010. — Mar. — Vol. 104. — P. 106408.

246. Dzero Maxim, Xia Jing, Galitski Victor, Coleman Piers. Topological Kondo Insulators // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2016. — Vol. 7, no. 1. — P. 249–280.

247. Kim D. J., Thomas S., Grant T. et al. Surface Hall Effect and Nonlocal Transport in SmB<sub>6</sub>: Evidence for Surface Conduction // *Scientific Reports*. — 2013. — Nov. — Vol. 3, no. 1. — P. 3150.

248. Wolgast S., Kurdak C., Sun K. et al. Low-temperature surface conduction in the Kondo insulator SmB<sub>6</sub> // *Physical Review B*. — 2013. — Nov. — Vol. 88. — P. 180405.

249. Zhang X., Butch N. P., Syers P. et al. Hybridization, Inter-Ion Correlation, and Surface States in the Kondo Insulator SmB<sub>6</sub> // *Physical Review X*. — 2013. — Feb. — Vol. 3. — P. 011011.

250. Geilhufe M., Nayak S. K., Thomas S. et al. Effect of hydrostatic pressure and uniaxial strain on the electronic structure of Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te // *Physical Review B*. — 2015. — Dec. — Vol. 92. — P. 235203.

251. Di Sante D., Barone P., Plekhanov E. et al. Robustness of Rashba and Dirac Fermions against Strong Disorder // *Scientific Reports*. — 2015. — Jun. — Vol. 5, no. 1. — P. 11285.

252. Bergholtz E. J., Budich J. C., Kunst F. K. Exceptional topology of non-Hermitian systems // *Reviews of Modern Physics*. — 2021. — Feb. — Vol. 93. — P. 015005.

253. Okuma N., Sato M. Non-Hermitian Topological Phenomena: A Review // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2023. — Vol. 14, no. 1. — P. 83–107.

254. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Physical Review*. — 1964. — Vol. 136. — P. B864–B871.

255. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 140. — P. A1133–A1138.

256. Perdew J. P., Ruzsinszky A., Tao J. et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits // *Journal of Chemical Physics*. — 2005. — Vol. 123, no. 6. — P. 062201.

257. Wigner E., Seitz F. On the constitution of metallic sodium. II // *Physical Review*. — 1934. — Vol. 46. — P. 509–524.
258. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // *Physical Review Letters*. — 1980. — Vol. 45. — P. 566–569.
259. Ortiz G., Ballone P. Correlation energy, structure factor, radial distribution function, and momentum distribution of the spin-polarized uniform electron gas // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50. — P. 1391–1405.
260. Tao J., Perdew J. P., Staroverov V. N., Scuseria G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids // *Physical Review Letters*. — 2003. — Sep. — Vol. 91. — P. 146401.
261. Ландау Л. Д. Теория Ферми-жидкости // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 1956. — Т. 30. — С. 1058.
262. Ландау Л. Д. Колебания Ферми-жидкости // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 1957. — Т. 32. — С. 59.
263. Ландау Л. Д. К теории Ферми-жидкости // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. — 1958. — Т. 35. — С. 97.
264. Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е. Методы квантовой теории поля в статистической физике. — Москва : Физмат-гиз, 1962. — 446 с.
265. Hedin S., Lundqvist S. *Solid State Physics*. — New York : Academic Press, 1969. — Vol. 23. — 517 p.
266. Mahan G. D. *Many-particle physics* 2nd. ed. — New York : Plenum Press, 1990. — 1032 p.
267. Fetter A. L., Walecka J. D. *Quantum theory of many-particle systems*. — San Francisco : McGraw-Hill, 1971. — 601 p.
268. Inkson J. C. *Many-Body theory of solids: an introduction*. — New York : Plenum Press, 1984. — 331 p.
269. Hedin L. New method for calculating the one-particle Green's function with application to the electron-gas problem // *Physical Review*. — 1965. — Vol. 139. — P. A796–A823.
270. Aryasetiawan F., Biermann S. Generalized Hedin's equations for quantum many-body systems with spin-dependent interactions // *Physical Review Letters*. — 2008. — Vol. 100. — P. 116402.
271. Sakuma R., Friedrich C., Miyake T. et al. *GW* calculations including spin-orbit coupling: Application to Hg chalcogenides // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 085144.

272. Meinert M., Friedrich C., Reiss G., Blügel S. *GW* study of the half-metallic Heusler compounds  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Co}_2\text{FeSi}$  // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 245115.

273. Aulbur W. G., Jönsson L., Wilkins J. W. Quasiparticle calculations in solids // *Solid State Physics*. — 1999. — Vol. 54. — P. 1–218.

274. Wang X., Bian G., Miller T., Chiang T.-C. Fragility of surface states and robustness of topological order in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  against Oxidation // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 108. — P. 096404.

275. Chang J., Register L. F., Banerjee S. K., Sahu B. Density functional study of ternary topological insulator thin films // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 235108.

276. Neupane M., Xu S.-Y., Wray L. A. et al. Topological surface states and Dirac point tuning in ternary topological insulators // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 235406.

277. Miyamoto K., Kimura A., Okuda T. et al. Topological surface states with persistent high spin polarization across the Dirac point in  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  and  $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$  // *Physical Review Letters*. — 2012. — Vol. 109. — P. 166802.

278. Yang K., Setyawan W., Wang S. et al. A search model for topological insulators with high-throughput robustness descriptors // *Nature Materials*. — 2012. — Vol. 11, no. 7. — P. 614–619.

279. Mi J.-L., Bremholm M., Bianchi M. et al. Phase separation and bulk p-n transition in single crystals of  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$  topological insulator // *Advanced Materials*. — 2013. — Vol. 25, no. 6. — P. 889–893.

280. Wang L.-L., Johnson D. D. Ternary tetradymite compounds as topological insulators // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 241309.

281. Wang L.-L., Huang M., Thimmaiah S. et al. Native defects in tetradymite  $\text{Bi}_2(\text{Te}_x\text{Se}_{3-x})$  topological insulators // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 125303.

282. Русинов И. П. Влияние учета многочастичных эффектов на электронную структуру материалов с сильным спин-орбитальным взаимодействием: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Томск, 2013. — 137 с.

283. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*. — 1996. — Vol. 77. — P. 3865–3868.

284. Nakajima S. The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1963. — Vol. 24, no. 3. — P. 479 – 485.

285. Wyckoff R.W.G. *Crystal Structures* Vol. 2. — New York : J. Wiley and Sons, 1964. — 588 p.
286. Singh D. Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states // *Physical Review B*. — 1991. — Vol. 43. — P. 6388–6392.
287. Sjöstedt E., Nordström L., Singh D.J. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method // *Solid State Communications*. — 2000. — Vol. 114, no. 1. — P. 15–20.
288. Krasovskii E. E. Accuracy and convergence properties of the extended linear augmented-plane-wave method // *Physical Review B*. — 1997. — Vol. 56. — P. 12866–12873.
289. Friedrich C., Müller M. C., Blügel S. Band convergence and linearization error correction of all-electron *GW* calculations: The extreme case of zinc oxide // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 081101.
290. Friedrich C., Blügel S., Schindlmayr A. Efficient implementation of the *GW* approximation within the all-electron FLAPW method // *Physical Review B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 125102.
291. Kotani T., van Schilfgaarde M. All-electron *GW* approximation with the mixed basis expansion based on the full-potential LMTO method // *Solid State Communications*. — 2002. — Vol. 121, no. 9–10. — P. 461 – 465.
292. Wang G., Cagin T. Electronic structure of the thermoelectric materials  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  from first-principles calculations // *Physical Review B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 075201.
293. Austin I.G. The optical properties of bismuth telluride // *Proceedings of the Physical Society of London*. — 1958. — Vol. 72, no. 4. — P. 545–552.
294. Li C.-Y., Ruoff A. L., Spencer C. W. Effect of pressure on the energy gap of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Journal of Applied Physics*. — 1961. — Vol. 32, no. 9. — P. 1733–1735.
295. Sehr R., Testardi L.R. The optical properties of p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  alloys between 2–15 microns // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. — 1962. — Vol. 23. — P. 1219 – 1224.
296. Thomas G. A., Rapkine D. H., Van Dover R. B. et al. Large electronic-density increase on cooling a layered metal: Doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 46. — P. 1553–1556.
297. Chen Y. L., Analytis J. G., Chu J.-H. et al. Experimental Realization of a Three-Dimensional Topological Insulator,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  // *Science*. — 2009. — Vol. 325, no. 5937. — P. 178–181.

298. Nechaev I. A., Hatch R. C., Bianchi M. et al. Evidence for a direct band gap in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  from theory and experiment // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 121111.

299. Aguilera I., Friedrich C., Bihlmayer G., Blügel S. *GW* study of topological insulators  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : Beyond the perturbative one-shot approach // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 88. — P. 045206.

300. Niesner D., Fauster T., Ereemeev S. V. et al. Unoccupied topological states on bismuth chalcogenides // *Physical Review B*. — 2012. — Vol. 86. — P. 205403.

301. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *The Journal of Chemical Physics*. — 2010. — Vol. 132, no. 15. — P. 154104.

302. Mostofi A. A., Yates J. R., Pizzi G. et al. An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions // *Computer Physics Communications*. — 2014. — Vol. 185, no. 8. — P. 2309 – 2310.

303. Pauly C., Bihlmayer G., Liebmann M. et al. Probing two topological surface bands of  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  by spin-polarized photoemission spectroscopy // *Physical Review B*. — 2012. — Dec. — Vol. 86. — P. 235106.

304. Ereemeev S. V., Rusinov I. P., Nechaev I. A., Chulkov E. V. Rashba split surface states in  $\text{BiTeBr}$  // *New Journal of Physics*. — 2013. — Vol. 15, no. 7. — P. 075015.

305. Martin C., Mun E. D., Berger H. et al. Quantum oscillations and optical conductivity in Rashba spin-splitting  $\text{BiTeI}$  // *Physical Review B*. — 2013. — Vol. 87. — P. 041104.

306. Akrap A., Teyssier J., Magrez A. et al. Optical properties of  $\text{BiTeBr}$  and  $\text{BiTeCl}$  // *Physical Review B*. — 2014. — Jul. — Vol. 90. — P. 035201.

307. Martin C., Suslov A. V., Buvaev S. et al. Unusual Shubnikov–de Haas oscillations in  $\text{BiTeCl}$  // *Physical Review B*. — 2014. — Nov. — Vol. 90. — P. 201204.

308. Ponosov Y. S., Kuznetsova T. V., Tereshchenko O. E. et al. Dynamics of the  $\text{BiTeI}$  lattice at high pressures // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2014. — Jan. — Vol. 98, no. 9. — P. 557–561.

309. Makhnev A. A., Nomerovannaya L. V., Kuznetsova T. V. et al. Optical properties of  $\text{BiTeI}$  semiconductor with a strong Rashba spin-orbit interaction // *Optics and Spectroscopy*. — 2014. — nov. — Vol. 117, no. 5. — P. 764–768.

310. Xi X., Ma C., Liu Z. et al. Signatures of a Pressure-Induced Topological Quantum Phase Transition in BiTeI // *Physical Review Letters*. — 2013. — Oct. — Vol. 111. — P. 155701.

311. Ideue T., Checkelsky J. G., Bahramy M. S. et al. Pressure variation of Rashba spin splitting toward topological transition in the polar semiconductor BiTeI // *Physical Review B*. — 2014. — Oct. — Vol. 90. — P. 161107.

312. Chen Y., Xi X., Yim W.-L. et al. High-Pressure Phase Transitions and Structures of Topological Insulator BiTeI // *The Journal of Physical Chemistry C*. — 2013. — Dec. — Vol. 117, no. 48. — P. 25677–25683.

313. Sans J. A., Manjón F. J., Pereira A.L.J. et al. Structural, vibrational, and electrical study of compressed BiTeBr // *Physical Review B*. — 2016. — Jan. — Vol. 93. — P. 024110.

314. Shevelkov S. V., Dikarev E. V., Shpanchenko R. V., Popovkin B. A. Crystal structures of bismuth tellurohalides BiTeX (X = Cl, Br, I) from X-Ray powder diffraction data // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1995. — Vol. 114, no. 2. — P. 379–384.

315. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Physical Review B*. — 1981. — Vol. 23. — P. 5048–5079.

316. Lošt'ák P., Horák J., Vaško A., Dich N. D. Optical properties of BiTeI crystals // *Physica Status Solidi (a)*. — 1980. — Vol. 59, no. 1. — P. 311–316.

317. Ehrenreich H., Cohen M. H. Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem // *Physical Review*. — 1959. — Aug. — Vol. 115. — P. 786–790.

318. Sharma S., Dewhurst J. K., Sanna A., Gross E. K. U. Bootstrap Approximation for the Exchange-Correlation Kernel of Time-Dependent Density-Functional Theory // *Physical Review Letters*. — 2011. — Oct. — Vol. 107. — P. 186401.

319. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Physical Review B*. — 1992. — Vol. 45. — P. 13244–13249.

320. Zubizarreta X., Silkin V. M., Chulkov E. V. Effects of 5*d* electrons and spin-orbit interaction on the characteristics of bulk plasmons in lead // *Physical Review B*. — 2014. — Oct. — Vol. 90. — P. 165121.

321. Liou S. C., Chu M.-W., Sankar R. et al. Plasmons dispersion and nonvertical interband transitions in single crystal Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> investigated by electron

energy-loss spectroscopy // *Physical Review B*. — 2013. — Feb. — Vol. 87. — P. 085126.

322. Taft E. A., Philipp H. R. Optical Properties of Graphite // *Physical Review*. — 1965. — Apr. — Vol. 138. — P. A197–A202.

323. Rusinov I. P., Nechaev I. A., Ereemeev S. V. et al. Many-body effects on the Rashba-type spin splitting in bulk bismuth tellurohalides // *Physical Review B*. — 2013. — May. — Vol. 87. — P. 205103.

324. Lopez Sancho M. P., Lopez Sancho J. M., Sancho J.M.L., Rubio J. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1985. — Vol. 15, no. 4. — P. 851.

325. Henk J., Schattke W. A subroutine package for computing Green's functions of relaxed surfaces by the renormalization method // *Computer Physics Communications*. — 1993. — Vol. 77, no. 1. — P. 69 – 83.

326. Ponosov Yu. S., Kuznetsova T. V., Tereshchenko O. E. et al. Dynamics of the BiTeI lattice at high pressures // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2014. — Jan. — Vol. 98, no. 9. — P. 557–561.

327. Tran M. K., Levallois J., Lerch P. et al. Infrared- and Raman-Spectroscopy Measurements of a Transition in the Crystal Structure and a Closing of the Energy Gap of BiTeI under Pressure // *Physical Review Letters*. — 2014. — Jan. — Vol. 112. — P. 047402.

328. Dönges E. Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. I. Über Thiohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1950. — Vol. 263, no. 1-3. — P. 112–132.

329. Dönges E. Über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. II. Über Selenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon(III)-selenid Mit 2 Abbildungen // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1950. — Vol. 263, no. 5-6. — P. 280–291.

330. Dönges E. über Chalkogenohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts. III. über Tellurohalogenide des dreiwertigen Antimons und Wismuts und über Antimon- und Wismut(III)-tellurid und Wismut(III)-selenid // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. — 1951. — Vol. 265, no. 1-3. — P. 56–61.

331. Kikuchi A., Oka Y., Sawaguchi E. Crystal Structure Determination of SbSI // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 1967. — Vol. 23, no. 2. — P. 337–354.

332. Chen Y. L., Kanou M., Liu Z. K. et al. Discovery of a single topological Dirac fermion in the strong inversion asymmetric compound BiTeCl // *Nature Physics*. — 2013. — Nov. — Vol. 9, no. 11. — P. 704–708.

333. Savilov S.V., Khrustalev V. N., Kuznetsov A. N. et al. New subvalent bismuth telluroiodides incorporating Bi<sub>2</sub> layers: the crystal and electronic structure of Bi<sub>2</sub>TeI // *Russian Chemical Bulletin*. — 2005. — Vol. 54, no. 1. — P. 87–92.

334. Murakami S. Quantum Spin Hall Effect and Enhanced Magnetic Response by Spin-Orbit Coupling // *Physical Review Letters*. — 2006. — Vol. 97. — P. 236805.

335. Wada M., Murakami S., Freimuth F., Bihlmayer G. Localized edge states in two-dimensional topological insulators: Ultrathin Bi films // *Physical Review B*. — 2011. — Vol. 83. — P. 121310.

336. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method // *Physical Review B*. — 1994. — Vol. 50, no. 24. — P. 17953–17979.

337. Jollet F., Torrent M., Holzwarth N. Generation of Projector Augmented-Wave atomic data: a 71 element validated table in the XML format // *Computer Physics Communications*. — 2014. — Vol. 185. — P. 1246–1254.

338. Armitage N. P., Mele E. J., Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids // *Reviews of Modern Physics*. — 2018. — Jan. — Vol. 90. — P. 015001.

339. Yan B., Felser C. Topological Materials: Weyl Semimetals // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2017. — Vol. 8, no. 1. — P. 337–354.

340. Yan M., Huang H., Zhang K. et al. Lorentz-violating type-II Dirac fermions in transition metal dichalcogenide PtTe<sub>2</sub> // *Nature Communications*. — 2017. — Aug. — Vol. 8, no. 1. — P. 257.

341. Zhu Z.-H., Nicolaou A., Levy G. et al. Polarity-Driven Surface Metallicity in SmB<sub>6</sub> // *Physical Review Letters*. — 2013. — Nov. — Vol. 111. — P. 216402.

342. Liu Z. K., Zhou B., Zhang Y. et al. Discovery of a Three-Dimensional Topological Dirac Semimetal, Na<sub>3</sub>Bi // *Science*. — 2014. — Vol. 343, no. 6173. — P. 864–867.

343. Xu S.-Y., Liu C., Kushwaha S. K. et al. Observation of Fermi arc surface states in a topological metal // *Science*. — 2015. — Vol. 347, no. 6219. — P. 294–298.

344. Kerber H, Deiseroth H.-J., Walther R. Crystal structure  $\alpha$ -tripotassium bismuthide,  $\alpha$ -K<sub>3</sub>Bi, a revision // Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures. — 1998. — no. 213. — P. 473.

345. Tegze M., Hafner J. Electronic structure of alkali-pnictide compounds // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1992. — mar. — Vol. 4, no. 10. — P. 2449.

346. Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional // Physical Review Letters. — 2015. — Jul. — Vol. 115. — P. 036402.

347. Sun J., Remsing R. C., Zhang Y. et al. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional // Nature Chemistry. — 2016. — Sep. — Vol. 8, no. 9. — P. 831–836.

348. Buda I. G., Lane C., Barbiellini B. et al. Characterization of Thin Film Materials using SCAN meta-GGA, an Accurate Nonempirical Density Functional // Scientific Reports. — 2017. — Mar. — Vol. 7, no. 1. — P. 44766.

349. Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // The Journal of Chemical Physics. — 2003. — Vol. 118, no. 18. — P. 8207–8215.

350. Cahn R. W. Binary Alloy Phase Diagrams—Second edition. T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii, 3589 pp., 3 vol., hard- back. \$995.00 the set // Advanced Materials. — 1991. — Vol. 3, no. 12. — P. 628–629.

351. Fässler T.F. Zintl Phases: Principles and Recent Developments. Structure and Bonding. — Springer Berlin Heidelberg, 2011. — 164 p. — ISBN: 9783642211508.

352. Nesper R. The Zintl-Klemm Concept – A Historical Survey // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 2014. — Vol. 640, no. 14. — P. 2639–2648.

353. Huheey J. E., Keite E. A., Keiter R. L. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. — HarperCollins, 1993. — 964 p.

354. Förster T., Krüger P., Rohlfing M. Two-dimensional topological phases and electronic spectrum of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films from *GW* calculations // Physical Review B. — 2015. — Nov. — Vol. 92. — P. 201404.

355. Förster T., Krüger P., Rohlfing M. *GW* calculations for Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films: Electronic and topological properties // Physical Review B. — 2016. — May. — Vol. 93. — P. 205442.

356. Hirahara T., Miyamoto K., Matsuda I. et al. Direct observation of spin splitting in bismuth surface states // *Physical Review B*. — 2007. — Oct. — Vol. 76. — P. 153305.

357. Reinert F., Nicolay G., Schmidt S. et al. Direct measurements of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy // *Physical Review B*. — 2001. — Mar. — Vol. 63. — P. 115415.

358. Mugarza A., Mascaraque A., Repain V. et al. Lateral quantum wells at vicinal Au(111) studied with angle-resolved photoemission // *Physical Review B*. — 2002. — Dec. — Vol. 66. — P. 245419.

359. Lin H., Das T., Okada Y. et al. Topological Dangling Bonds with Large Spin Splitting and Enhanced Spin Polarization on the Surfaces of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 5. — P. 1915–1919. — PMID: 23614400.

360. Wang Z. F., Chen L., Liu F. Tuning Topological Edge States of Bi(111) Bilayer Film by Edge Adsorption // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 5. — P. 2879–2883. — PMID: 24787464.

361. Cheng X., Li R., Sun Y. et al. Ground-state phase in the three-dimensional topological Dirac semimetal  $\text{Na}_3\text{Bi}$  // *Physical Review B*. — 2014. — Jun. — Vol. 89. — P. 245201.

362. Viot F., Hayn R., Richter M., van den Brink J. Engineering Topological Surface States: HgS, HgSe, and HgTe // *Physical Review Letters*. — 2013. — Oct. — Vol. 111. — P. 146803.

363. Malkoval N., Bryant G. W. Surface states in negative-band-gap semiconductor films: Intrinsic or topological? // *Physica B: Condensed Matter*. — 2013. — Vol. 410. — P. 147–156.

364. van Lenthe E., Baerends E. J., Snijders J. G. Relativistic regular two-component Hamiltonians // *The Journal of Chemical Physics*. — 1993. — Vol. 99, no. 6. — P. 4597–4610.

365. Steiner S., Khmelevskiy S., Marsmann M., Kresse G. Calculation of the magnetic anisotropy with projected-augmented-wave methodology and the case study of disordered  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$  alloys // *Physical Review B*. — 2016. — Jun. — Vol. 93. — P. 224425.

366. Orlita M., Basko D. M., Zholudev M. S. et al. Observation of three-dimensional massless Kane fermions in a zinc-blende crystal // *Nature Physics*. — 2014. — Mar. — Vol. 10, no. 3. — P. 233–238.

367. Yang B.-J., Nagaosa N. Classification of stable three-dimensional Dirac semimetals with nontrivial topology // *Nature Communications*. — 2014. — Sep. — Vol. 5, no. 1. — P. 4898.

368. Nechaev I. A., Echenique P. M., Chulkov E. V. Inelastic decay rate of quasiparticles in a two-dimensional spin-orbit coupled electron system // *Physical Review B*. — 2010. — May. — Vol. 81. — P. 195112.

369. Zaheer S., Young S. M., Cellucci D. et al. Spin texture on the Fermi surface of tensile-strained HgTe // *Physical Review B*. — 2013. — Jan. — Vol. 87. — P. 045202.

370. Parveen A., Rao E. N., Adivaiah B. et al. Correction: Topological behaviour of ternary non-symmorphic crystals KZnX (X = P, As, Sb) under pressure and strain: a first principles study // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 20. — P. 25548–25550.

371. Gupta S., Juneja R., Shinde R., Singh A. K. Topologically nontrivial electronic states in CaSn<sub>3</sub> // *Journal of Applied Physics*. — 2017. — Vol. 121, no. 21. — P. 214901.

372. Svane A., Christensen N. E., Cardona M. et al. Quasiparticle band structures of  $\beta$ -HgS, HgSe, and HgTe // *Physical Review B*. — 2011. — Nov. — Vol. 84. — P. 205205.

373. Kűfner S., Bechstedt F. Topological transition and edge states in HgTe quantum wells from first principles // *Physical Review B*. — 2014. — May. — Vol. 89. — P. 195312.

374. Nechaev I. A., Chulkov E. V. Quasiparticle band gap in the topological insulator Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> // *Physical Review B*. — 2013. — Oct. — Vol. 88. — P. 165135.

375. Becke A. D., Johnson E. R. A simple effective potential for exchange // *The Journal of Chemical Physics*. — 2006. — Vol. 124, no. 22. — P. 221101.

376. Tran F., Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential // *Physical Review Letters*. — 2009. — Jun. — Vol. 102. — P. 226401.

377. Hybertsen M. S., Louie S. G. Electron correlation in semiconductors and insulators: Band gaps and quasiparticle energies // *Physical Review B*. — 1986. — Oct. — Vol. 34. — P. 5390–5413.

378. Kűfner S., Bechstedt F. Topological states in  $\alpha$ -Sn and HgTe quantum wells: A comparison of ab initio results // *Physical Review B*. — 2015. — Jan. — Vol. 91. — P. 035311.

379. Wu S.-C., Yan B., Felser C. Ab initio study of topological surface states of strained HgTe // *Europhysics Letters*. — 2014. — sep. — Vol. 107, no. 5. — P. 57006.

380. Rauch T., Achilles S., Henk J., Mertig I. Spin Chirality Tuning and Topological Semimetals in Strained  $\text{HgTe}_x\text{S}_{1-x}$  // *Physical Review Letters*. — 2015. — Jun. — Vol. 114. — P. 236805.

381. Geim A. K., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // *Nature*. — 2013. — Jul. — Vol. 499, no. 7459. — P. 419–425.

382. Novoselov K. S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures // *Science*. — 2016. — Vol. 353, no. 6298. — P. aac9439.

383. Gibertini M., Koperski M., Morpurgo A. F., Novoselov K. S. Magnetic 2D materials and heterostructures // *Nature Nanotechnology*. — 2019. — May. — Vol. 14, no. 5. — P. 408–419.

384. Gong C., Zhang X. Two-dimensional magnetic crystals and emergent heterostructure devices // *Science*. — 2019. — Vol. 363, no. 6428. — P. eaav4450.

385. Chang C.-Z., Liu C.-X., MacDonald A. H. Colloquium: Quantum anomalous Hall effect // *Reviews of Modern Physics*. — 2023. — Jan. — Vol. 95. — P. 011002.

386. Nomura K., Nagaosa N. Surface-Quantized Anomalous Hall Current and the Magnetoelectric Effect in Magnetically Disordered Topological Insulators // *Physical Review Letters*. — 2011. — Apr. — Vol. 106. — P. 166802.

387. Huang B., Clark G., Navarro-Moratalla E. et al. Layer-dependent ferromagnetism in a van der Waals crystal down to the monolayer limit // *Nature*. — 2017. — Jun. — Vol. 546, no. 7657. — P. 270–273.

388. Gong C., Li L., Li Z. et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals // *Nature*. — 2017. — Jun. — Vol. 546, no. 7657. — P. 265–269.

389. Tokura Y., Yasuda K., Tsukazaki A. Magnetic topological insulators // *Nature Reviews Physics*. — 2019. — Feb. — Vol. 1, no. 2. — P. 126–143.

390. Lee I., Kim C. K., Lee J. et al. Imaging Dirac-mass disorder from magnetic dopant atoms in the ferromagnetic topological insulator  $\text{Cr}_x(\text{B}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{2-x}\text{Te}_3$  // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2015. — Vol. 112, no. 5. — P. 1316–1321.

391. Gong Y., Guo J., Li J. et al. Experimental Realization of an Intrinsic Magnetic Topological Insulator\* // *Chinese Physics Letters*. — 2019. — jun. — Vol. 36, no. 7. — P. 076801.

392. Li J., Li Y., Du S. et al. Intrinsic magnetic topological insulators in van der Waals layered  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$ -family materials // *Science Advances*. — 2019. — Vol. 5, no. 6. — P. eaaw5685.

393. Yan J.-Q., Okamoto S., McGuire M. A. et al. Evolution of structural, magnetic, and transport properties in  $\text{MnBi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_4$  // *Physical Review B*. — 2019. — Sep. — Vol. 100. — P. 104409.

394. Taito M., Yusuke N., Takashi K. et al. Realization of interlayer ferromagnetic interaction in  $\text{MnSb}_2\text{Te}_4$  toward the magnetic Weyl semimetal state // *Physical Review B*. — 2019. — Nov. — Vol. 100. — P. 195103.

395. Ereemeev S.V., Otrokov M.M., Chulkov E.V. Competing rhombohedral and monoclinic crystal structures in  $\text{MnPn}_2\text{Ch}_4$  compounds: An ab-initio study // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — Vol. 709. — P. 172–178.

396. Ranmohotti K. G. S., Djieutedjeu H., Poudeu P. F. P. Chemical Manipulation of Magnetic Ordering in  $\text{Mn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Bi}_2\text{Se}_4$  Solid-Solutions // *Journal of the American Chemical Society*. — 2012. — Vol. 134, no. 34. — P. 14033–14042. — PMID: 22852825.

397. Liu Y., Wang L.-L., Zheng Q. et al. Site Mixing for Engineering Magnetic Topological Insulators // *Physical Review X*. — 2021. — May. — Vol. 11. — P. 021033.

398. Fang C., Gilbert M. J., Bernevig B. A. Topological insulators with commensurate antiferromagnetism // *Physical Review B*. — 2013. — Aug. — Vol. 88. — P. 085406.

399. Papagno M., Ereemeev S. V., Fujii J. et al. Multiple Coexisting Dirac Surface States in Three-Dimensional Topological Insulator  $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$  // *ACS Nano*. — 2016. — Vol. 10, no. 3. — P. 3518–3524. — PMID: 26895427.

400. Zhang Z., Zhang R.-W., Li X. et al. High-Throughput Screening and Automated Processing toward Novel Topological Insulators // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2018. — Vol. 9, no. 21. — P. 6224–6231.

401. Grimaldi I., Pacilè D., Ereemeev S. V. et al. Electronic band structure of three-dimensional topological insulators with different stoichiometry composition // *Physical Review B*. — 2020. — Aug. — Vol. 102. — P. 085118.

402. Mogi M., Kawamura M., Yoshimi R. et al. A magnetic heterostructure of topological insulators as a candidate for an axion insulator // *Nature Materials*. — 2017. — May. — Vol. 16, no. 5. — P. 516–521.

403. Krieger J. A., Chang Cui-Zu, Husanu M.-A. et al. Spectroscopic perspective on the interplay between electronic and magnetic properties of magnetically doped topological insulators // *Physical Review B*. — 2017. — Nov. — Vol. 96. — P. 184402.

404. Weng H., Yu R., Hu X. et al. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states // *Advances in Physics*. — 2015. — Vol. 64, no. 3. — P. 227–282.

405. Chang C.-Z., Li M. Quantum anomalous Hall effect in time-reversal-symmetry breaking topological insulators // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2016. — mar. — Vol. 28, no. 12. — P. 123002.

406. Liu C.-X., Zhang S.-C., Qi X.-L. The Quantum Anomalous Hall Effect: Theory and Experiment // *Annual Review of Condensed Matter Physics*. — 2016. — Vol. 7, no. 1. — P. 301–321.

407. Bestwick A. J., Fox E. J., Kou X. et al. Precise Quantization of the Anomalous Hall Effect near Zero Magnetic Field // *Physical Review Letters*. — 2015. — May. — Vol. 114. — P. 187201.

408. Shikin A. M., Rybkina A. A., Klimovskikh I. I. et al. Anomalously large gap and induced out-of-plane spin polarization in magnetically doped 2D Rashba system: V-doped BiTeI // *2D Materials*. — 2017. — mar. — Vol. 4, no. 2. — P. 025055.

409. Shikin A. M., Rybkina A. A., Estyunin D. A. et al. Non-monotonic variation of the Kramers point band gap with increasing magnetic doping in BiTeI // *Scientific Reports*. — 2021. — Dec. — Vol. 11, no. 1. — P. 23332.

410. Mogi M., Yoshimi R., Tsukazaki A. et al. Magnetic modulation doping in topological insulators toward higher-temperature quantum anomalous Hall effect // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Vol. 107, no. 18. — P. 182401.

411. Okada K. N., Takahashi Y., Mogi M. et al. Terahertz spectroscopy on Faraday and Kerr rotations in a quantum anomalous Hall state // *Nature Communications*. — 2016. — Jul. — Vol. 7, no. 1. — P. 12245.

412. Watanabe R., Yoshimi R., Kawamura M. et al. Quantum anomalous Hall effect driven by magnetic proximity coupling in all-telluride based heterostructure // *Applied Physics Letters*. — 2019. — Vol. 115, no. 10. — P. 102403.

413. Otrokov M. M., Menshchikova T. V., Vergniory M. G. et al. Highly-ordered wide bandgap materials for quantized anomalous Hall and magnetoelectric effects // *2D Materials*. — 2017. — apr. — Vol. 4, no. 2. — P. 025082.

414. Otrokov M. M., Menshchikova T. V., Rusinov I. P. et al. Magnetic extension as an efficient method for realizing the quantum anomalous Hall state in topological insulators // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 2017. — Vol. 105, no. 5. — P. 297–302.

415. Hirahara T., Ereemeev S. V., Shirasawa T. et al. Large-Gap Magnetic Topological Heterostructure Formed by Subsurface Incorporation of a Ferromagnetic Layer // *Nano Letters*. — 2017. — Jun. — Vol. 17, no. 6. — P. 3493–3500.
416. Deng H., Chen Z., Woloś A. et al. High-temperature quantum anomalous Hall regime in a  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  superlattice // *Nature Physics*. — 2021. — Jan. — Vol. 17, no. 1. — P. 36–42.
417. Getzlaff M. *Fundamentals of Magnetism*. — Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. — 402 p.
418. Bertotti G. *Hysteresis in Magnetism*. — San Diego : Academic Press, 1998. — 576 p.
419. Shikin A. M., Estyunin D. A., Klimovskikh I. I. et al. Nature of the Dirac gap modulation and surface magnetic interaction in axion antiferromagnetic topological insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  // *Scientific Reports*. — 2020. — Aug. — Vol. 10, no. 1. — P. 13226.
420. Hao Y.-J., Liu P., Feng Y. et al. Gapless Surface Dirac Cone in Antiferromagnetic Topological Insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  // *Physical Review X*. — 2019. — Nov. — Vol. 9. — P. 041038.
421. Li H., Gao S.-Y., Duan S.-F. et al. Dirac Surface States in Intrinsic Magnetic Topological Insulators  $\text{EuSn}_2\text{As}_2$  and  $\text{MnBi}_{2n}\text{Te}_{3n+1}$  // *Physical Review X*. — 2019. — Nov. — Vol. 9. — P. 041039.
422. Chen Y. J., Xu L. X., Li J. H. et al. Topological Electronic Structure and Its Temperature Evolution in Antiferromagnetic Topological Insulator  $\text{MnBi}_2\text{Te}_4$  // *Physical Review X*. — 2019. — Nov. — Vol. 9. — P. 041040.
423. Messias de Resende B., de Lima F. Crasto, Miwa R. H. et al. Confinement and fermion doubling problem in Dirac-like Hamiltonians // *Physical Review B*. — 2017. — Oct. — Vol. 96. — P. 161113(R).
424. Nomura K, Nagaosa N. Surface-Quantized Anomalous Hall Current and the Magnetoelectric Effect in Magnetically Disordered Topological Insulators // *Physical Review Letters*. — 2011. — Apr. — Vol. 106. — P. 166802.
425. Upadhyaya P., Tserkovnyak Y. Domain wall in a quantum anomalous Hall insulator as a magnetoelectric piston // *Physical Review B*. — 2016. — Jul. — Vol. 94. — P. 020411(R).
426. Volkov B. A., Pankratov O. A. Heavy fermion  $\eta_j$  in supersymmetric ferroelectric domain wall // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. — 1986. — Vol. 43, no. 2. — P. 130–133.

427. Men'shov V. N., Rusinov I. P., Chulkov E. V. Features of Surface States of an Intrinsic Antiferromagnetic Topological Insulator with a Noncollinear Texture of Domain Walls // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. — 2021. — Dec. — Vol. 114, no. 11. — P. 699–706.

428. Thouless D. J., Kohmoto M., Nightingale M. P., den Nijs M. Quantized Hall Conductance in a Two-Dimensional Periodic Potential // Physical Review Letters. — 1982. — Aug. — Vol. 49. — P. 405–408.

429. Gradhand M., Fedorov D.V., Pientka F. et al. First-principle calculations of the Berry curvature of Bloch states for charge and spin transport of electrons // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — may. — Vol. 24, no. 21. — P. 213202.

430. Tao L., Tsymbal E. Y. Insulator-to-conductor transition driven by the Rashba–Zeeman effect // npj Computational Materials. — 2020. — Nov. — Vol. 6, no. 1. — P. 172.

431. Sasaki K., Wakabayashi K., Enoki T. Berry's phase for standing waves near graphene edge // New Journal of Physics. — 2010. — aug. — Vol. 12, no. 8. — P. 083023.

432. Delplace P., Ullmo D., Montambaux G. Zak phase and the existence of edge states in graphene // Physical Review B. — 2011. — Nov. — Vol. 84. — P. 195452.

433. Mackenzie A. P., Maeno Y. The superconductivity of  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  and the physics of spin-triplet pairing // Reviews of Modern Physics. — 2003. — May. — Vol. 75. — P. 657–712.