

# Topologischer Phasenübergang durch chemische Substitution

Oliver Rader, Jaime Sánchez-Barriga, Gunther Springholz

*Topologische Isolatoren sind Materialien, die im Innern isolierend sind, an der Oberfläche aber eine metallische Leitfähigkeit aufweisen, die topologisch geschützt ist. Nun wurde entdeckt, wie zwei verschiedene Klassen topologischer Isolatoren ineinander überführt werden können. Die Art und Weise, wie das geschieht, verspricht neue funktionelle Eigenschaften.*

---

## QUERGELESEN

>> Topologische Isolatoren besitzen geschützte metallische Oberflächenzustände

>>  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  gehört zur Klasse der durch Kristallsymmetrie geschützten topologischen Isolatoren.

>> Durch Dotierung mit Bi setzt ein topologischer Phasenübergang hin zu einer robusteren Phase ein.

---

Topologischen Isolatoren sind eine neue Materialklasse, die erst vor gut 10 Jahren entdeckt wurde (Hasan). Deren faszinierende Eigenschaft ist das Vorhandensein einer metallisch leitenden Oberfläche auf einem isolierenden Volumen. Dazu bedarf es weder einer speziellen Schicht, noch irgendeiner chemischen oder stoichiometrischen Veränderung an der Oberfläche, vielmehr ist der metallische Oberflächenzustand eine Eigenschaft der Volumenphase selbst und seine Existenz unabhängig davon, was mit der Oberfläche geschieht. Konkret bedeutet das: Wenn man einen topologischen Isolator, beispielsweise das Material  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , mit einer Oxidschicht versähe, würde der

metallische Oberflächenzustand lediglich zur Grenzschicht zwischen Oxid und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  wandern.

Insbesondere blieben seine Eigenschaften unverändert, vorausgesetzt, dass die Oxidschicht nicht selbst eine topologische Phase ist. Aus diesem Grund teilt man Materialien in triviale und topologische Phasen ein.

Voraussetzung für einen topologischen Isolator ist eine invertierte elektronische Bandstruktur, wie sie zahlreiche Halbleiter aufweisen. Normal und damit trivial ist dabei beispielsweise eine Zustandsabfolge, bei der das oberste p-Orbital (ungerade) in der Nähe der fundamentalen Bandlücke des Isolators energetisch unterhalb des s-Orbitals (gerade) liegt. Bei der Bandinversion im topologischen Isolator ist diese Reihenfolge umgekehrt, weshalb sich bei einem Übergang zu einem normalen Isolator oder zum Vakuum die Bänder kreuzen müssen und damit ein metallischer Oberflächen- oder Grenzflächenzustand entsteht. Doch tatsächlich entscheidend für die topologischen Eigenschaften ist die Anzahl dieser Inversionen in der Brillouin Zone (siehe Kasten).

Eine wichtige Rolle kommt hier der Spin-Bahn-Wechselwirkung zu, indem sie die energetische Reihenfolge der Bänder beeinflusst aber auch die Ausbildung der Bandlücke im ganzen Impulsraum ermöglicht. Schließlich führt sie zur Aufhebung der Spin-Entartung im topologischen Oberflächenzustand, welche die Voraussetzung eine ungeradzahlige Anzahl von Kreuzungspunkten an der Fermienergie ist.

Der topologische Oberflächenzustand verbindet also Volumenzustände über die Bandlücke hinweg. Damit gewinnt er noch eine weitere wichtige Eigenschaft, die lineare  $E(k)$  Dispersion, bei der die Energie  $E$  der Elektronen proportional und nicht quadratisch mit dem Impuls  $k$  ansteigt. Mit dieser Dispersion, die auch als Dirac-Kegel bezeichnet wird, verhalten sich die Elektronen an der Oberfläche quasirelativistisch, also eher wie Licht bzw. Photonen anstelle von massive Teilchen. Dabei ist der Elektronenspin erstaunlicherweise direkt mit dem Vorzeichen des Impulses verknüpft. Das führt dazu, dass Elektronen mit Spin  $\uparrow$  in eine Richtung propagieren und Elektronen mit Spin  $\downarrow$  in die

umgekehrte. Wenn man diese geometrisch auf eine Dimension einschränkt, lässt sich rückstreuungsfreie und vollständig quantisierte Leitfähigkeit beobachten (König) und zwar ohne Magnetfelder wie es z.B. beim Quanten-Hall-Effekt nötig ist. Erste theoretische Vorarbeiten von Haldane hierzu wurden 2016 mit dem Physiknobelpreis ausgezeichnet.

Topologische Materialien, von denen heute etwa 200 bekannt sind (Bradlyn), sind meist Halbleiter bestehend aus schweren Elementen, welche für die große Spin-Bahn-Wechselwirkung verantwortlich sind. Unter den ersten entdeckten Materialien waren HgTe (König) und  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (Zhang). Letzteres weist eine einzige Inversion und damit einen einzigen Dirac-Kegel pro Brillouinzone auf. Diese Halbleiter mit ungerader Zahl von Bandinversionen, die durch Zeitumkehrsymmetrie geschützt sind, werden als  $\mathbb{Z}_2$  topologische Isolatoren bezeichnet (siehe Infokasten).

Eine kürzlich entdeckte andere Klasse von topologischen Isolatoren, die der topologischen kristallinen Isolatoren (TCI), erzeugt die Kreuzungen (also Entartungspunkte) nicht mittels Zeitumkehrsymmetrie, sondern durch räumliche Symmetrien im Kristallgitter, insbesondere Spiegelsymmetrien. Um zu verstehen, warum das geschieht, kann man sich Orbitale vorstellen, die in der Spiegelebene zueinander orthogonal sind und deren Bänder sich daher kreuzen müssen, anstatt zu hybridisieren. Sie können damit auch dann topologisch geschützt sein, wenn die Voraussetzungen für die  $\mathbb{Z}_2$ -Klasse nicht erfüllt sind, also eine geradzahlige Anzahl von Bandinversionen und Dirac-Kegeln existiert. Da der topologische Schutz unmittelbar von der Unversehrtheit der Spiegelsymmetrie abhängt, tritt er nur auf bestimmten Oberflächen auf und ist damit weniger robust als derjenige durch die  $\mathbb{Z}_2$  Zeitumkehrsymmetrie, deren Bruch die Anwesenheit von Magnetfeldern erfordert.

---

Abb. 1. Das Zustandekommen einer Bandinversion lässt sich an dem topologischen kristallinen Isolator  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  direkt mit winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie beobachten (Dziawa). Zunächst ist es so, dass sich mit abnehmender Proben­temperatur die interatomaren Abstände verringern was in diesen Materialien zu einer Verkleinerung der Bandlücke führt so dass sich diese bei  $T = 130\text{ K}$  schliesst und dannach wieder öffnet. Durch diese Bandinversion sieht man in der Photoelektronenspektroskopie die Entstehung des Oberflächenzustandes (türkis) (Mandal).

---

Es ist bekannt, dass sich die Bandinversion durch chemische Substitution aufheben lässt. Das ist z.B. bei dem System  $(\text{Bi}_{1-x}\text{In}_x)_2\text{Se}_3$  der Fall, da  $\text{In}_2\text{Se}_3$  ein trivialer Isolator ist. Man gelangt so zu einem Phasenübergang zwischen der  $Z_2$ -Phase und einer trivialen Phase. Bei den TCIs ist das ebenfalls so. So wird in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$  die Bandinversion für  $x = 22\%$  für tiefe Temperaturen erreicht, während es bei Raumtemperatur trivial ist. Damit kann die Bandinversion bei fester Stöchiometrie durch Kühlen der Probe erzeugt werden, wobei dafür die Verringerung der interatomaren Abstände die einen stärkeren Überlapp der Orbitale entscheidend ist. In Abb. 1 wird diese bekannte Tatsache (Dziawa) gezeigt.

Die winkelaufgelöste Photoemission kann dabei sowohl die Volumenbandstruktur des Valenz- und Leitungsbands als auch die Oberflächenbandstruktur abbilden. In Abb. 1 sind die Oberflächenzustände in türkis zu sehen. Da Methode auf dem Photoeffekt beruht und daher nur besetzte Zustände sehen kann (die Elektronen werden über den Photoeffekt aus dem Material gelöst), ist es vorteilhaft, wenn die Proben stark elektronendotiert sind, so dass auch das sonst unbesetzte Leitungsband zu sehen ist. (Elektrisch sind solche Proben allerdings dann auch im Volumen metallisch.) Praktisch sieht man bei Abkühlen der TCI-Proben zuerst nicht invertierte Bandlücke, die sich sukzessive schließt. In dem Moment, wenn sie sich als invertierte Lücke wieder öffnet (was auch mit einer negativen Energielücke beschrieben wird), bildet sich der topologische Oberflächenzustand als Dirac-Kegel, der die Bandlücke überspannt. Das lässt sich live beobachten.

Weil die topologischen Phasen „ $Z_2$ “ und TCI so unterschiedlich sind, hat man sie bislang als separate Phasen an unterschiedlichen Materialien untersucht.

Trotz dieser Unterschiede gibt es dennoch einen direkten Pfad von der einen zu anderen topologische Phase. Wenn man PbSnSe mit 1 bis 2% Bismut (Bi) versetzt, bildet sich eine große Lücke im Dirac-Kegel im Zentrum der Brillouinzone. Das ist in Abb. 2 und 3 zu sehen. Gleichzeitig bleiben die 3 Dirac-Kegel am Rand der Brillouinzone vollkommen intakt. (Punkte, die auf Zonengrenzen liegen, zählen dabei nur zur Hälfte.) Dieses unterschiedliche Verhalten ist möglich, da auf der (111)-Oberfläche unterschiedliche L-Punkte entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen projiziert werden. Das lässt auf eine ungleichmäßige Gitterverzerrung, d.h., Abweichung von der kubischen Symmetrieschließen. Tatsächlich lässt sich ganz leicht erklären, dass eine Verzerrung entlang der Oberflächennormalen [111] sich stärker auf die Inversion am Zentrum der Oberflächen-Brillouinzone auswirkt als auf die am Rand der Zone. Da es 4 Inversionen pro reziproker Einheitszelle gibt, führt die Rückbildung einer Inversion automatisch zu dem Fall, dass aus einer geraden eine ungerade Zahl von Inversionen wird. Damit wird aus einem durch Spiegelsymmetrie begründeten topologischen kristallinen Isolator ein solcher, der nur durch Brechung der Zeitumkehrsymmetrie gestört werden kann.

Das Modell für diese Verzerrung kann von SnTe abgeleitet werden. Dort ändert sich das Kristallgitter durch einen strukturellen Phasenübergang in der oben beschriebenen Weise wie in Abb. 2 dargestellt ist und bei dem ein entsprechender topologischer Phasenübergang theoretisch vorhergesagt wurde. (Plekhanov) . In  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  passiert dieser Phasenübergang allerdings nur bei Zugabe von 1-2% Bi. Ein so starker Effekt einer kleinen Dotierung ist ungewöhnlich, passt aber ins Bild von IV-VI-Verbindungen. Diese 10-Elektron-Systeme befinden sich am Übergang zwischen ionischer und kovalenter Bindung und zeigen oft eine Instabilität zwischen kubischer Natriumchlorid und rhomboedrischer Struktur, die nur halb so viele nächste Nachbarn aufweist. Interessanterweise geht die Verzerrung bei SnTe mit einem ferroelektrischen Verhalten einher. Das lässt sich gut an Abb. 2 nachvollziehen da die die Kristallebenen in der (111) Oberflächen alle rein anionisch bzw. kationisch

sind. Kleine Verzerrungen in [111]-Richtung führen daher leicht zu einer Ladungsverschiebung und daher elektrischer Polarisation.

### **Ausblick**

Die hohe Empfindlichkeit von topologischen kristallinen Insolatoren gegenüber strukturellen Symmetriebrechungen erlaubt es topologische Phasenübergänge schaltbar zu machen sowohl elastisch als auch elektrisch. Das könnte Anwendungen in der Sensorik eröffnen und es ermöglichen, verlustlose Stromkanäle elektrisch ein- und auszuschalten. Angesichts einer großen Zahl möglicher Raumgruppen kann man erahnen, dass sich in Zukunft noch zahlreiche Funktionalitäten aus der Wechselbeziehung zwischen Topologie und Symmetrie ergeben werden.

### **Literatur**

- B. Bradlyn, L. Elcoro, J. Cano et al., Nature 547, 298-305 (2017)
- P. Dziawa et al., Nat. Mater. 11, 1023–1027 (2012)
- M. Z. Hasan, C. L. Kane, Rev. Mod. Phys. 82, 3045–3067 (2010)
- M. König, S. Wiedmann, C. Brüne et al., Science 318, 766 (2007)
- P. S. Mandal, G. Springholz, V. V. Volobuev et al., Nat. Commun. 8, 968 (2017)
- E. Plekhanov, P. Barone, D. Di Sante, S. Picozzi, Phys. Rev. B 90, 161108(R) (2014)
- B. A. Volkov, O. A. Pankratov, JETP Lett. 42, 178-181 (1985)
- H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., Nat. Phys. 5, 438 (2009)



**Oliver Rader** ist Abteilungsleiter am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie sowie außerplanmäßiger Professor an der Universität Potsdam. Er forscht an der Funktionalisierung von Graphen und topologischen Isolatoren mit Spin-Bahn-Wechselwirkung und Ferromagnetismus und verwendet dazu Synchrotronstrahlungsmethoden. Er ist Koordinator des Schwerpunktprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu topologischen Isolatoren.



**Jaime Sánchez-Barriga** ist Wissenschaftler am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie. Seine Forschungsgebiete sind spinabhängige elektronische und dynamische Eigenschaften niedrigdimensionaler Systeme und ihre Anwendung in der Spintronik und Optospintronik. Er entwickelt zeitaufgelöste Spektroskopie- und Mikroskopietechniken, um

Nichtgleichgewichtsphänomene an Quantenmaterialien mit Femtosekundenauflösung zu untersuchen.



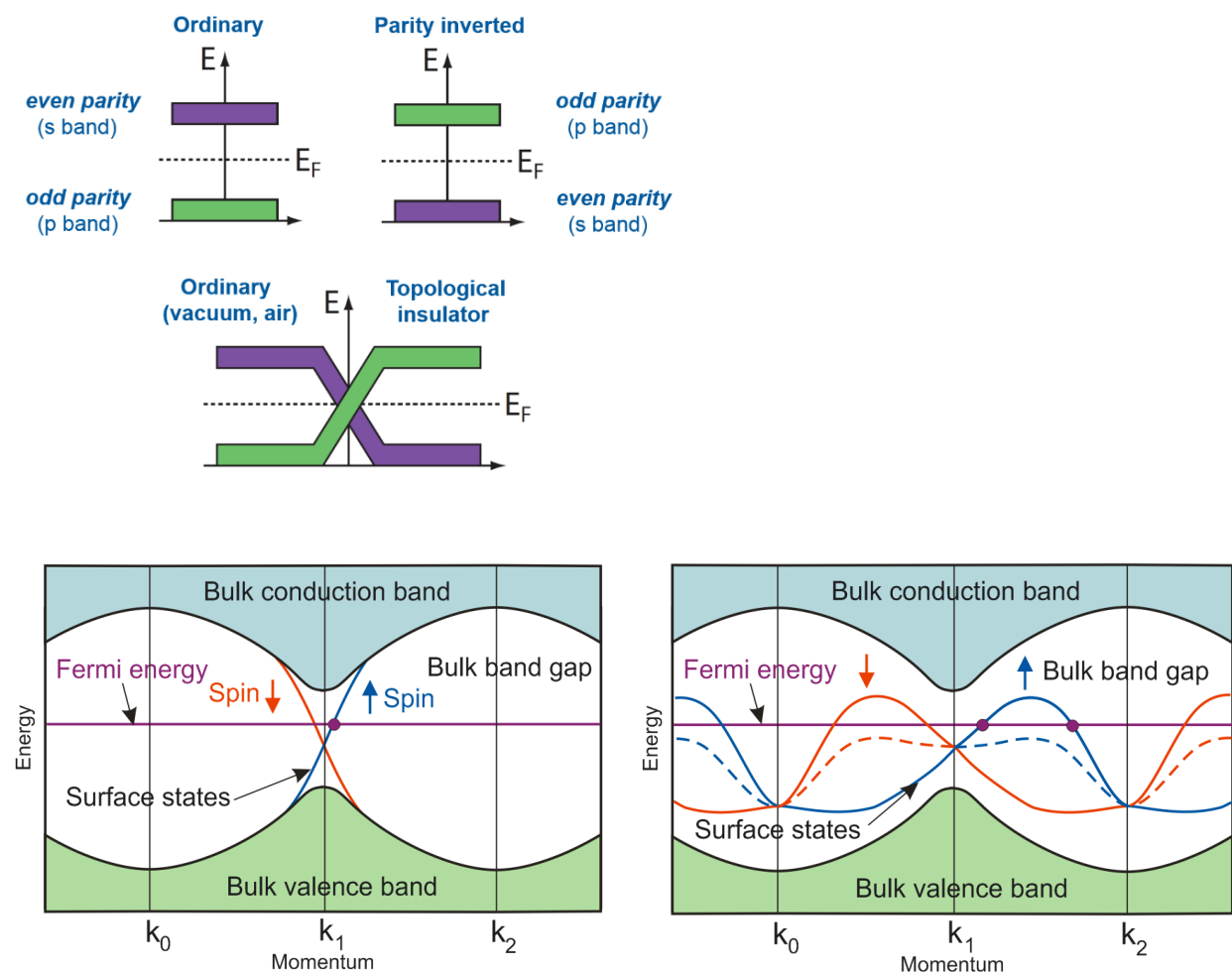
**Gunther Springholz** ist Professor am Institut für Halbleiter- und Festkörperphysik der Johannes Kepler Universität in Linz und beschäftigt sich seit vielen Jahren mit Verbindungshalbleitern und der Herstellung von Halbleiter-Hetero- und Nanostrukturen mittels modernen Epitaxieverfahren. Aktuelle Forschungsschwerpunkte sind die Entwicklung von

optoelektronischen Bauelementen, sowie die Untersuchung von strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Multiferroika und topologischen Systemen unter Einsatz von Synchrotronstrahlung, optischer Spektroskopie und Rastersondenverfahren.

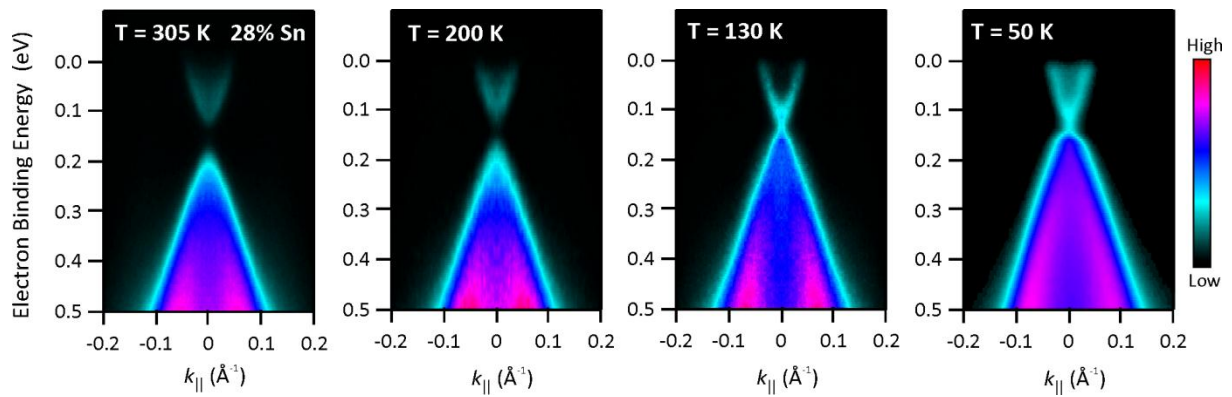
### **Infokasten Topologische Isolatoren**

Bereits im Jahre 1985 wurden Grenzschichten zwischen gewöhnlichen und invertierten Halbleitern theoretisch untersucht (Volkov). Die schematische Abbildung zeigt auf der Ortskoordinate, dass sich an der

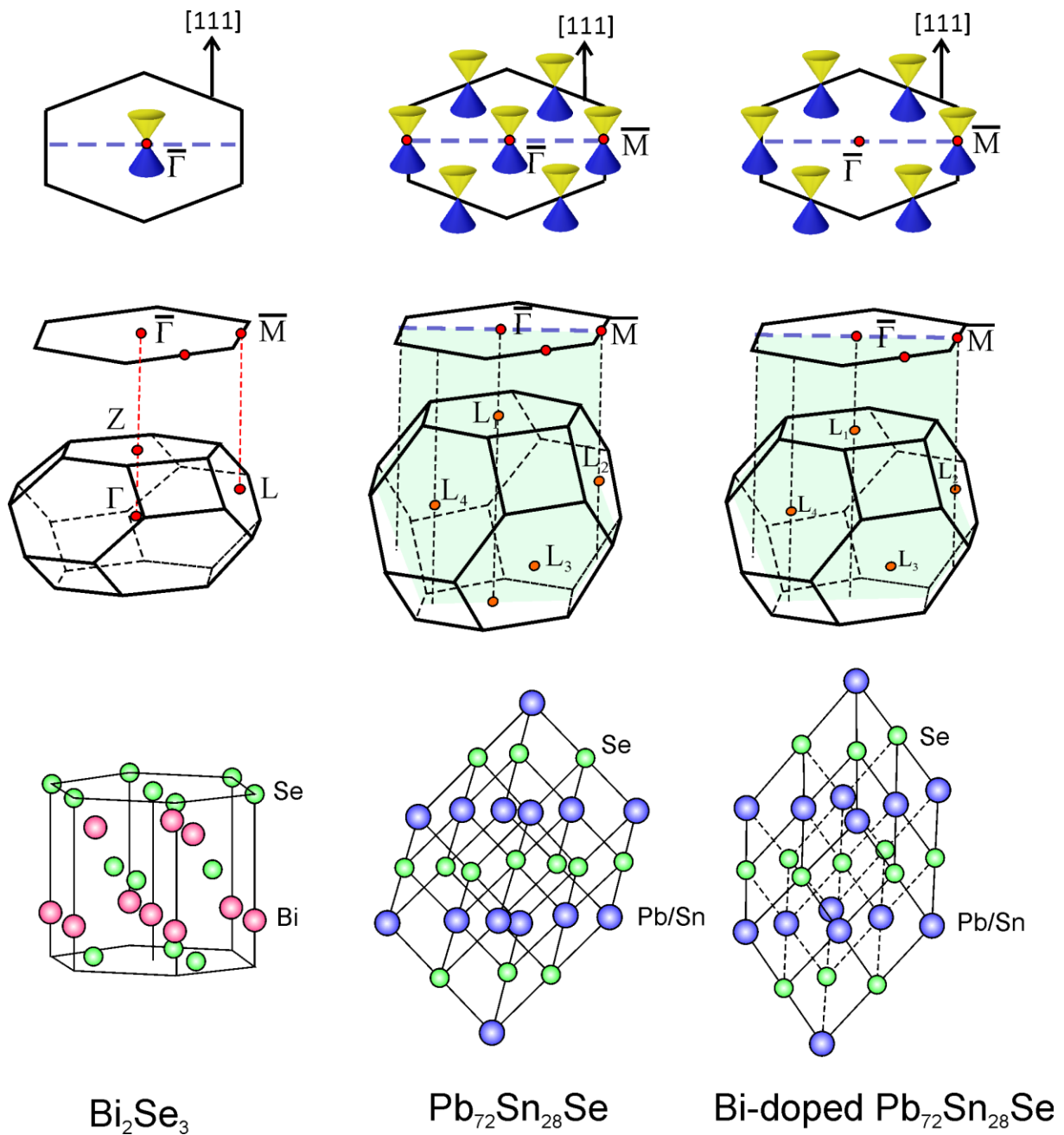
Grenzschicht die Bandlücke schließt, also metallische Zustände auftreten müssen (Volkov). Bei Einbeziehung der Impulskomponente können diese Grenzschichtzustände identifiziert werden. In der Abbildung kennzeichnen die farbigen Flächen dreidimensionale Zustände, die bei  $k_1$  eine Bandinversion aufweisen. Die Linien kennzeichnen die Dispersion von Oberflächenzuständen.  $k_0, k_1, k_2$  etc. stellen zeitumkehrinvariante Punkte im Impulsraum dar. Hier lassen sich die Brillouinzone und die Bandstruktur punktspiegeln, was einer Zeitumkehr entspricht. Als Drehimpuls muss sich der Spin bei Zeitumkehr ebenfalls umdrehen, daher ist die Spinentartung bei  $k_0$  etc. aufgehoben und die Bänder kreuzen sich dort zwangsläufig. Zwischen solchen Kreuzungen sind die Oberflächenbänder offenbar festgezurr. Daher zwingt eine ungerade Zahl von Bandinversionen und damit Kreuzungen die Oberflächenbänder, die Bandlücke des Volumens zu durchqueren und damit die Fermienergie zu schneiden. Umgekehrt gilt: Ein Band mit zwei Kreuzungen könnte leicht durch Einwirkung äußerer Störungen auf die Position des gestrichelten Bandes verschoben werden – und damit die Kreuzung mit der Fermienergie verlieren. Die metallische Leitfähigkeit wäre nicht mehr „robust“.



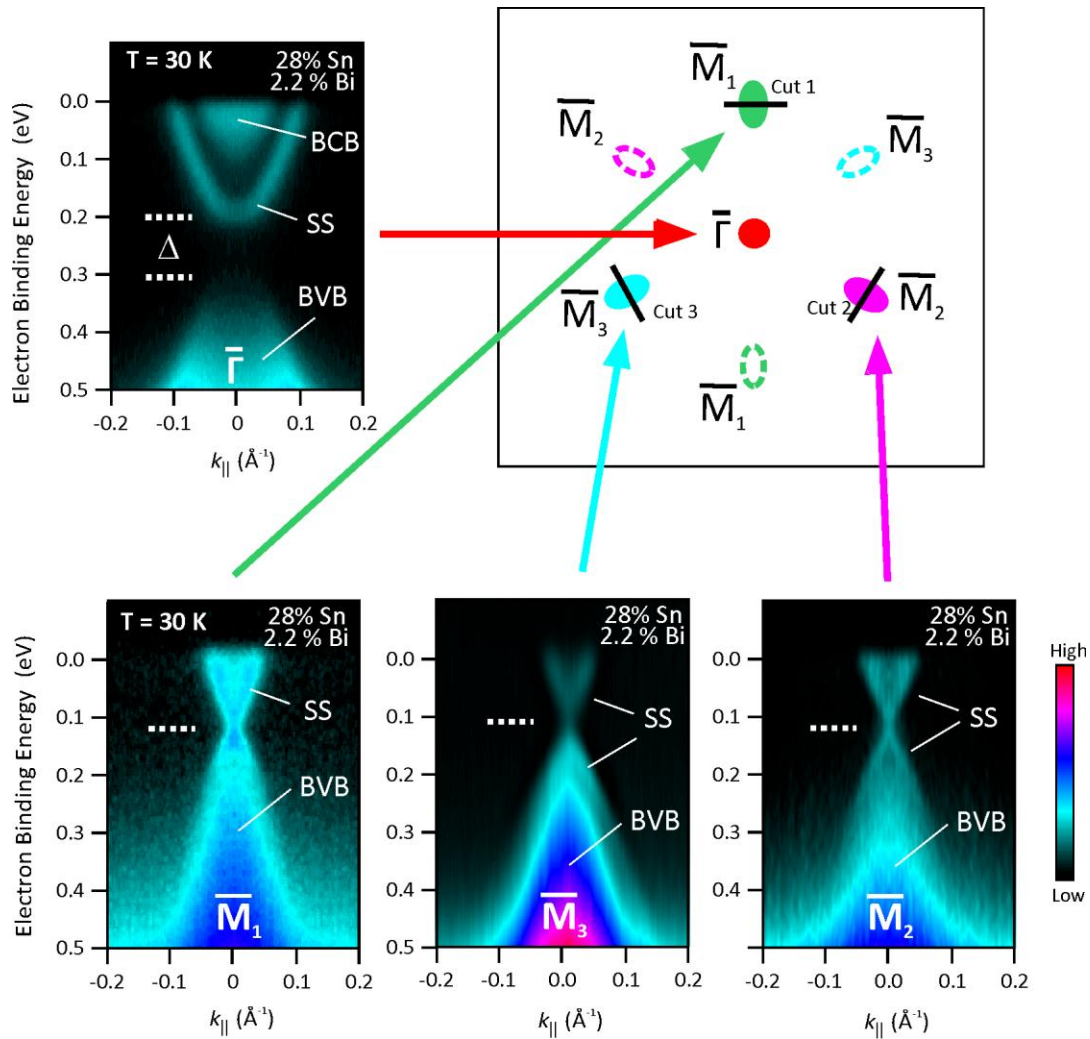




**Abb. 1.** Die Erzeugung der Bandinversion in  $\text{Pb}_{72}\text{Sn}_{28}\text{Se}$  lässt sich direkt mit winkelaufgelöster Photoemission verfolgen. Hier ändert sich bei abnehmender Temperatur die Volumenbandlücke von positiv zu negativ. Zu sehen ist im Wesentlichen, wie sich der Dirackegel des topologischen Oberflächenzustands im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone ausbildet.



**Abb. 2.** Durch Zeitumkehrsymmetrie geschützte topologische Isolatoren haben eine ungerade Zahl von topologischen Oberflächenzuständen (Dirac-Kegel) in der Obeflächenbrillouinzone (oben). Diese stammen von Bandinversionen im Volumen (mittlere Reihe). Der am häufigsten untersuchte topologische Isolator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  gehört zur Klasse  $\text{Z}_2$  und ist durch Zeitumkehrsymmetrie geschützt.  $\text{Pb}_{72}\text{Sn}_{28}\text{Se}$  hat eine gerade Zahl von Bandinversionen und Dirackegeln und ist nur durch Spiegelsymmetrien geschützt. Substitution einer geringen Menge Pb durch Bi führt zu einem topologischen Phasenübergang, der sich durch eine Gitterverzerrung erklären lässt.



**Abb. 3.** Bei Dotierung mit 2.2% Bi schließt sich der Dirackegel im Zentrum der Oberflächenbrillouinzone nicht mehr. Die ungerade Anzahl Dirackegel zeigt die Zahl verbleibender Bandinversionen im Volumen an und den Übergang zur robusteren Klasse der durch Zeitumkehrsymmetrie geschützten topologischen Isolatoren.