

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ ВЛИЯНИЯ НА ДИСПЕРСИЮ ОБЪЕМНЫХ СОСТОЯНИЙ КРАЕВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ И ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ В ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРАХ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

*И. П. Русинов<sup>a,\*</sup>, И. А. Нечаев<sup>a,b</sup>, Е. В. Чулков<sup>b,c,d</sup>*

<sup>a</sup> Томский государственный университет  
634050, Томск, Россия

<sup>b</sup> Donostia International Physics Center (DIPC)  
20018, San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

<sup>c</sup> Departamento de Física de Materiales UPV/EHU, Facultad de Ciencias Químicas, UPV/EHU, Apdo. 1072  
20080, San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

<sup>d</sup> Centro de Física de Materiales CFM-MPC, Centro Mixto CSIC-UPV/EHU  
20080, San Sebastián/Donostia, Basque Country, Spain

Поступила в редакцию 29 октября 2012 г.

Рассмотрены особенности дисперсии состояний краев энергетической щели в объемных топологических изоляторах  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в рамках теории функционала электронной плотности. Проанализирована зависимость указанной дисперсии как от приближения, выбираемого для обменно-корреляционного функционала, при фиксированных параметрах элементарной ячейки и атомных позициях, так и от значений этих параметров и положений атомов в ячейке, получаемых в результате структурной релаксации, проведенной при использовании того или иного приближенного функционала. Обсуждается относительное положение точки Дирака топологически защищенных поверхностных состояний и максимума валентной зоны в электронной структуре поверхности изучаемых топологических изоляторов.

**DOI:** 10.7868/S0044451013060177

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается возрастающий интерес к новому классу материалов — трехмерным топологическим изоляторам (ТИ) [1–5]. Обладая уникальными свойствами, обусловленными наличием на поверхности спин-геликоидальных поверхностных состояний (ПС), дисперсия которых описывается двумерным уравнением Дирака для безмассовых фермионов, эти материалы являются многообещающими в плане их использования при создании устройств спинtronики [6, 7]. Условием появления таких ПС является инверсия зон, образующих края энергетической щели трехмерных ТИ, вызванная сильным спин-орбитальным взаимодействием

(СОВ) [9, 10]. Характеристики энергетической щели оказывают воздействие на параметры дираковского конуса, а следовательно, и на динамику квазичастиц двумерной электронной системы, формируемой электронами в этих ПС. Кроме этого решающим фактором может стать относительное положение на энергетической шкале точки Дирака и экстремумов валентной зоны и зоны проводимости. От этого зависит, например, реализуем или нет режим топологического транспорта для того или иного ТИ (см., например, работу [8] и ссылки в ней).

Современные исследования объемной зонной структуры и поверхностных состояний ТИ, как правило, проводятся в рамках теории функционала электронной плотности (ТФЭП). В большинстве своем получаемые в таких исследованиях энергетические спектры поверхностей находятся в неплохом согласии с экспериментом. При этом

---

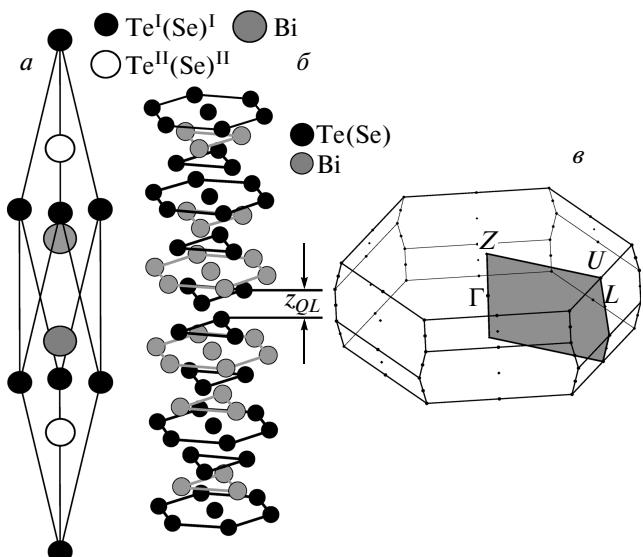
\*E-mail: rusinovip@gmail.com

предполагается, что известная проблема описания энергетической щели в ТФЭП выражается в недооценке ее ширины и сказывается в основном на растворе конуса Дирака. Однако, как показано в работе [11], в случае ТИ учет многочастичных поправок в рамках GW-приближения может слабо влиять на ширину энергетической щели, но существенно изменить дисперсию состояний ее краев. Последнее, в свою очередь, может привести к модификации как дисперсии ПС, так и вклада объемных состояний при энергии точки Дирака.

В расчетах многочастичных поправок в рамках GW-приближения в качестве исходного спектра элементарных возбуждений используются одноэлектронные энергетические спектры, полученные в рамках ТФЭП. Реализация этого приближения в применении к ТИ, где важен учет спин-орбитального взаимодействия [12–14], не включает в себя процедуру самосогласования в силу высоких требований, предъявляемых к вычислительным ресурсам даже в случае объемных материалов. Это означает, что полученные результаты будут демонстрировать достаточно сильную зависимость от исходной одноэлектронной энергетической структуры. В случае ТФЭП последняя, в свою очередь, зависит от используемого приближения для обменно-корреляционного функционала (ОКФ) (см., например, работы [4, 15]).

Изучение объемной или поверхностной электронной структуры ТИ в рамках ТФЭП, как правило, для более точного воспроизведения ситуации на поверхности включает в себя процедуру релаксации как атомных позиций в элементарной ячейке, так и параметров самой ячейки. Порой это вызвано также наличием в литературе нескольких различающихся наборов экспериментальных данных по кристаллической структуре (см., например, работы [16–18]). Результаты структурной релаксации также зависят от приближения, выбираемого для ОКФ, что не может не сказываться на получаемых при этом энергетических спектрах. Таким образом, перед непосредственными расчетами многочастичных поправок, еще на уровне предсказания ТФЭП для ТИ следует провести систематическое детальное исследование степени влияния всех указанных факторов на результирующий энергетический спектр, особенно в области энергетической щели, где возникают топологически защищенные ПС.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , являющиеся трехмерными ТИ [8, 19]. Данный выбор обусловлен, во-первых, наличием достаточно длительной истории теоретического и эксперимен-



**Рис. 1.** *a)* Элементарная ячейка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Se}_3)$  в ромбоэдрическом базисе; *б)* элементарная ячейка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Se}_3)$  в гексагональном базисе. Указаны промежуток Ван дер Ваальса между пятислойными блоками и его ширина ( $z_{QL}$ ). *в)* Объемная зона Бриллюэна рассматриваемых соединений, соответствующая ромбоэдрическому базису. Затемненная область соответствует плоскости отражения, в которой рассматривается положение экстремумов VBM и CBM

тального исследования этих соединений, подробно освещенной в литературе. Одной из причин такой длительной истории явилось открытие уникальных термоэлектрических свойств у данных соединений (см., например, работы [20, 21] и ссылки в них). Во-вторых, на выбор повлиял и тот факт, что разрозненные теоретические и экспериментальные данные [22–36], прямо или косвенно характеризующие объемную зонную структуру  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в целом формируют достаточно противоречивую картину, не позволяющую дать однозначного ответа на вопрос о ширине энергетической щели и о положении экстремумов валентной зоны и зоны проводимости в объемной зоне Бриллюэна (ЗБ).

В отношении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  экспериментально было установлено, что это соединение имеет прямую  $E_{gap}^d = 220 \pm 20$  мэВ и непрямую  $E_{gap}^{ind} = 150 \pm 20$  мэВ энергетические щели [22] (на наличие вторичного минимума зоны проводимости также было указано в работе [33]). При этом экстремумы высшей валентной зоны и низшей зоны проводимости располагаются в плоскости отражения объемной ЗБ (см. рис. 1), что соответствует их мультиплетности  $M =$

$= 6$  [34–36]. Теоретические исследования дисперсии состояний краев щели в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  проводились различными методами расчета зонной структуры. Так, например, в работе [29] с помощью метода линеаризованных muffin-tin-орбиталей (LMTO) в приближении локальной плотности (LDA) для ОКФ было установлено, что минимум низшей зоны проводимости (СВМ) имеет  $M = 2$ , а максимум высшей валентной зоны (VBM)  $M = 6$ . При этом энергетический спектр объемного теллурида висмута исследовался только в симметричных направлениях ЗБ. Полученная в таком исследовании ширина непрямой щели составила 0.11 эВ. В работе [30] использовался полнопотенциальный линеаризованный метод при соединенных плоских волн (FLAPW) в приближении обобщенного градиента (GGA) для ОКФ. При такой же мультиплетности для СВМ и VBM, как и в работе [29], ширина непрямой щели, извлеченная из найденного в симметричных направлениях спектра, составила 0.13 эВ. Впервые поиск глобальных экстремумов во всей ЗБ был осуществлен в работе [23]. Используя метод FLAPW-LDA, авторы в полном согласии с экспериментом установили, что VBM и СВМ обладают  $M = 6$ . Однако непрямая щель при этом составляет 61 мэВ. Вторичный максимум высшей валентной зоны (SVBM) ниже VBM на 31 мэВ и также лежит в плоскости отражения, а вот вторичный минимум низшей зоны проводимости (SCBM) выше СВМ на 53 мэВ и имеет  $M = 2$ , так как лежит на направлении  $\Gamma$ - $Z$ . Стоит отметить и тот факт, что в указанных работах использовались различные экспериментальные данные по кристаллической структуре теллурида висмута (соответственно работы [18] и [17]). Положения экстремумов в плоскости отражения исследовались также и в работе [28] с помощью метода функций Грина и LDA ОКФ в параметризации [37]. Обнаружилось, что в данном случае мультиплетность СВМ равна двум, а SBCM — шести. Ширина непрямой щели при этом составила 0.105 эВ. Для более точного описания энергетической щели в работе [25] в рамках FLAPW-расчетов при построении обменной части LDA-функционала использовали экранированное кулоновское взаимодействие (так называемое sX-LDA-приближение [38]). В результате при мультиплетности  $M = 6$  для VBM и СВМ была получена непрямая щель шириной 154 мэВ. Более точный учет многочастичных эффектов был проведен в работе [27], где в рамках GW-приближения с использованием таких упрощений, как приближение плазменного полюса [39], ванье-интерполяции [40], а также учета СОВ уже после нахождения квазича-

стичных уровней, была получена прямая (165 мэВ) и непрямая (166 мэВ) щели. Первой работой, где исследовалось влияние структурной релаксации на положение экстремумов и ширину энергетической щели, явилась статья [24]. Исследование проводилось в рамках GGA-приближения работы [41] с использованием FLAPW-метода. Как в релаксированном, так и нерелаксированном случаях мультиплетность экстремумов соответствовала экспериментальным наблюдениям, а вот ширина щели составила соответственно 49 мэВ и 26 мэВ.

В случае  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  первое предположение о том, что это соединение является прямозонным полупроводником с невырожденными СВМ и VBM ( $M = 1$ ), расположенными в центре объемной ЗБ, было высказано в экспериментальной работе [42], где изучались гальваномагнитные свойства селенида висмута. Проведенная в этой работе оценка ширины щели привела к значению  $E_{gap}^d = 160 \pm 10$  мэВ. Исследуя фотоэмиссионные спектры с угловым разрешением в направлениях  $\Gamma$ - $Z$  и  $Z$ - $F$ , авторы в работе [32] подтвердили расположение VBM в  $\Gamma$ -точке. Извлеченная из спектров ширина щели составила 0.38 эВ. Теоретические исследования, как и в случае с теллуридом висмута, проводились с использованием различных методов расчета зонной структуры. В работе [29] на основе расчетов энергетических зон вдоль симметричных направлений в рамках LDA-LMTO-метода было установлено, что в согласии с экспериментальными наблюдениями указанные экстремумы локализованы в центре объемной ЗБ. Ширина энергетической щели, полученная в этой работе, составляет 0.24 эВ. Однако в работах [31, 32], где был проведен более точный расчет методом FLAPW с использованием GGA ОКФ работы [41], было найдено, что VBM локализован на направлении  $Z$ - $F$ , лежащем в плоскости отражения объемной ЗБ ( $M = 2$ ). Похожий результат был получен и в работе [11] в рамках псевдопотенциального плосковолнового подхода в LDA-приближении для ОКФ при анализе энергетических спектров в симметричных направлениях ЗБ. В этой же работе было продемонстрировано, что учет многочастичных эффектов приводит к смещению VBM в  $\Gamma$ -точку. Ширина щели в данном исследовании составила 0.3 эВ, что близко к ее значению, полученному из анализа экспериментальных данных, представленных в недавно опубликованной работе [43]. В отличие от теллурида висмута, для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  поиск глобальных экстремумов не проводился и не исследовалось влияние на их положение структурной релаксации. Однако можно отметить, что практичес-

ски во всех современных ТФЭП-расчетах *ab initio*, посвященных изучению энергетической структуры поверхности селенида висмута, проекция объемных состояний на двумерную ЗБ демонстрирует минимум зоны проводимости в  $\bar{\Gamma}$ , а максимум валентной зоны в направлении  $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ , на которое проектируется упомянутая выше плоскость отражения.

Указанное разногласие между результатами проведенных ранее теоретических исследований может быть следствием как использования разных методов расчета зонной структуры и различающихся между собой наборов значений параметров элементарной ячейки и атомных позиций, так и выбора того или иного приближения для ОКФ. В результате сложно выделить решающий фактор влияния на дисперсию объемных состояний краев щели и, тем более, предсказать поведение ПС при усилении действия этого фактора. Поэтому в данной работе в единой схеме на основе результатов большого объема вычислений *ab initio* в рамках ТФЭП проводится систематический анализ влияния на характеристики объемной щели и дисперсии ПС приближения, выбираемого для ОКФ, как при фиксированных параметрах элементарной ячейки и атомных позициях, так и при значениях этих параметров и позиций, получаемых в результате структурной релаксации, проведенной при использовании выбранного ОКФ.

## 2. МЕТОД И ДЕТАЛИ РАСЧЕТА

Соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  обладают ромбоэдрической структурой с пятью атомами в элементарной ячейке, которая может быть представлена в гексагональном базисе с пятнадцатью атомами в элементарной ячейке (1), образующем пятислойные блоки с преимущественно ионными и ковалентными связями. Расстояние между блоками ( $z_{QL}$ ), где доминируют силы Ван дер Ваальса, определяется параметрами структуры и положениями атомов ромбоэдрического базиса. Оптимизация параметров элементарной ячейки и атомных позиций, а также расчеты электронной структуры в данной работе проводились в рамках метода проекционных присоединенных волн (PAW), реализованного в программном коде ABINIT [44, 45]. В гамильтониан были включены скалярно-релятивистские поправки и спин-орбитальное взаимодействие, которое учитывалось по методу второй вариации. Для достижения необходимой точности вычислений количество плоских волн было ограничено значением вектора обратной решетки, соответствующего энергии обрезания  $20E_h$  (где  $E_h$  — энергия Хартри). Для самосогласо-

вания электронной плотности использовалась сетка  $\mathbf{k}$ -точек ЗБ размерностью  $6 \times 6 \times 6$ , а для построения спектра —  $8 \times 8 \times 8$ .

Обменно-корреляционный функционал выбирался как в LDA-, так и в GGA-приближениях. В случае GGA при вычислениях использовались PBE-функционал [41] и его модификации. К последним, в частности, относится функционал Wu–Cohen PBE (WCPBE) [46], в котором изменена обменная часть для более точного воспроизведения экспериментальных данных по параметрам кристаллических решеток, значения которых получаются при их релаксации [46, 47]. Еще одной модификацией является функционал PBEsol [48], который улучшает равновесные свойства плотно-упакованных твердых тел и их поверхностей [48, 49]. В рамках LDA использовался широко применяемый функционал Perdew–Zunger (PZ) [50], основанный на параметризации результатов расчетов [51], проведенных квантовым методом Монте-Карло. В качестве одной из модификаций этого LDA-функционала рассматривался функционал Perdew–Wang (PW) [52], аналитическое представление которого обладает высокой точностью как в случае расчетов в приближении хаотических фаз, так и за его пределами, воспроизводя данные расчетов [51]. Кроме того, проводились расчеты с паде-интерполяцией работы [53] (Teter93), хорошо воспроизводящей PW-функционал и позволяющей при этом ускорить вычисления. Оптимизация ромбоэдрической ячейки проводилась вплоть до значения межатомных сил  $0.5 \cdot 10^{-6} E_h$  /ат. ед. Для каждого рассматриваемого ОКФ оптимизация осуществлялась в два этапа. Вначале оптимизировались атомные позиции при фиксированных параметрах элементарной ячейки (этот этап в работе обозначен как “relaxed I”), а затем производилась их дальнейшая оптимизация вместе с параметрами элементарной ячейки (“relaxed II”).

В рамках GGA-приближения была также рассчитана электронная структура поверхностей рассматриваемых соединений в модели повторяющихся тонких пленок. Для построения тридцатислойных пленок, представляющих собой шесть пятислойных блоков, использованы параметры ячейки и атомные позиции, полученные в рамках этапа “relaxed II”. Для расчета зонной структуры в случае поверхностей была выбрана сетка  $\mathbf{k}$ -точек размерностью  $7 \times 7 \times 1$ . Количество плоских волн было ограничено значением вектора обратной решетки, соответствующим энергии обрезания  $16E_h$ .

Проекторы и базисные функции PAW-метода были получены из собственных состояний, найден-

ных в рамках полноэлектронной задачи при решении радиального уравнения Шредингера. Эта схема реализована в используемом в данной работе программном коде ATOMPAW [54]. Волновые функции остоя и проекторы были получены в рамках схемы [55]. В качестве аналитической формы функции профиля для получения компенсационной плотности была выбрана комбинация функций Бесселя [56]. Функция Бесселя нулевого порядка также была выбрана для получения локального псевдопотенциала. Радиус разделения остояной и валентных областей ( $r_{PAW}$ ) был выбран равным 3 ат. ед. для атома висмута, 2.3 ат. ед. для атома теллура и 2.1 ат. ед. для атома селена. Для всех трех элементов к валентной области были отнесены электроны, принадлежащие внешней оболочке. Параметры PAW-потенциалов указанных элементов были протестированы на чистых материалах Bi, Se и Te.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 в левом столбце, обозначенном как “unrelaxed”, представлены результаты расчета дисперсии высшей валентной зоны и низшей зоны проводимости в плоскости отражения, показанной на рис. 1 в затемненной области, в объемных  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Расчет проводился с экспериментальными значениями параметров ячейки и атомных позиций, указанных в табл. 1, 2, и с упомянутыми выше GGA-функционалами. На рисунках хорошо видно, что как в случае теллурида висмута, так и в случае селенида висмута все три GGA-функционала дают практически один и тот же результат. В  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  VBM представлен максимумом, обозначенным буквой A и локализованным в точке (0.65, 0.58, 0.58), записанной в базисных векторах обратной решетки. Зона проводимости характеризуется CBM, соответствующим минимуму D, расположенному практически в той же точке, что и VBM (в точке (0.67, 0.58, 0.58)). Ширина образуемой при этом энергетической щели представлена в табл. 3. Мультиплетность экстремумов соответствует экспериментально наблюдаемой, однако ширина щели заметно меньше. По сравнению с теллуридом висмута в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  VBM, представленный максимумом B и расположенный в точке (0.59, 0.40, 0.40) (в случае PBEsol-функционала — (0.55, 0.34, 0.34)),мещен дальше от центра ЗБ и является более протяженным в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Мультиплетность при этом  $M = 6$  и не соответствует эксперименту. Что касается CBM, то в этом соединении, будучи представленным минимумом C, он «ходит»

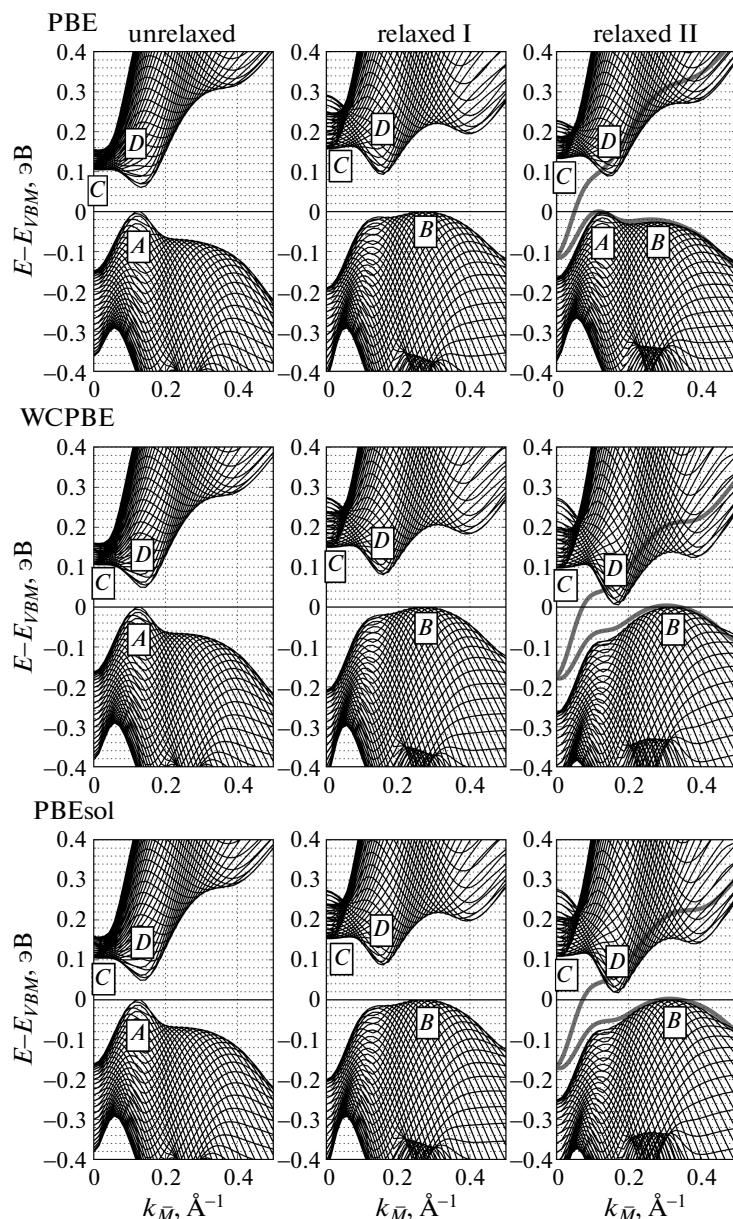
**Таблица 1.** Атомные позиции, полученные в рамках расчета “relaxed I” при различных обменно-корреляционных функционалах для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Указано значение  $x$  в представлении ( $x, x, x$ ) в базисных векторах прямой решетки. Для атомов Te<sup>I</sup> и Se<sup>I</sup>  $x = 0$

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$					
	Эксп. [17]	PBW, WCPBE, PBEsol	PZ&PW	Teter93	
Te <sup>II</sup>	0.210	0.208	0.209	0.209	
Bi	0.400	0.400	0.399	0.400	

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$						
	Эксп. [18]	PBE	WCPBE	PBEsol	PZ&PW	Teter93
Se <sup>II</sup>	0.206	0.209	0.211	0.210	0.211	0.210
Bi	0.399	0.400	0.399	0.400	0.399	0.400

в точку Г, что находится в согласии с экспериментальными данными ( $M = 1$ ). Для дальнейших целей здесь стоит выделить также и вторичный минимум (SCBM с  $M = 6$ ), обозначенный на рисунке буквой «D» и расположенный в точке (0.48, 0.21, 0.21). Соответствующие разницы в значениях энергии для указанных экстремумов представлены в табл. 4. Из таблицы следует, что несмотря на положение VBM, не согласующееся с экспериментальными наблюдениями, ширина щели близка к своему экспериментальному значению.

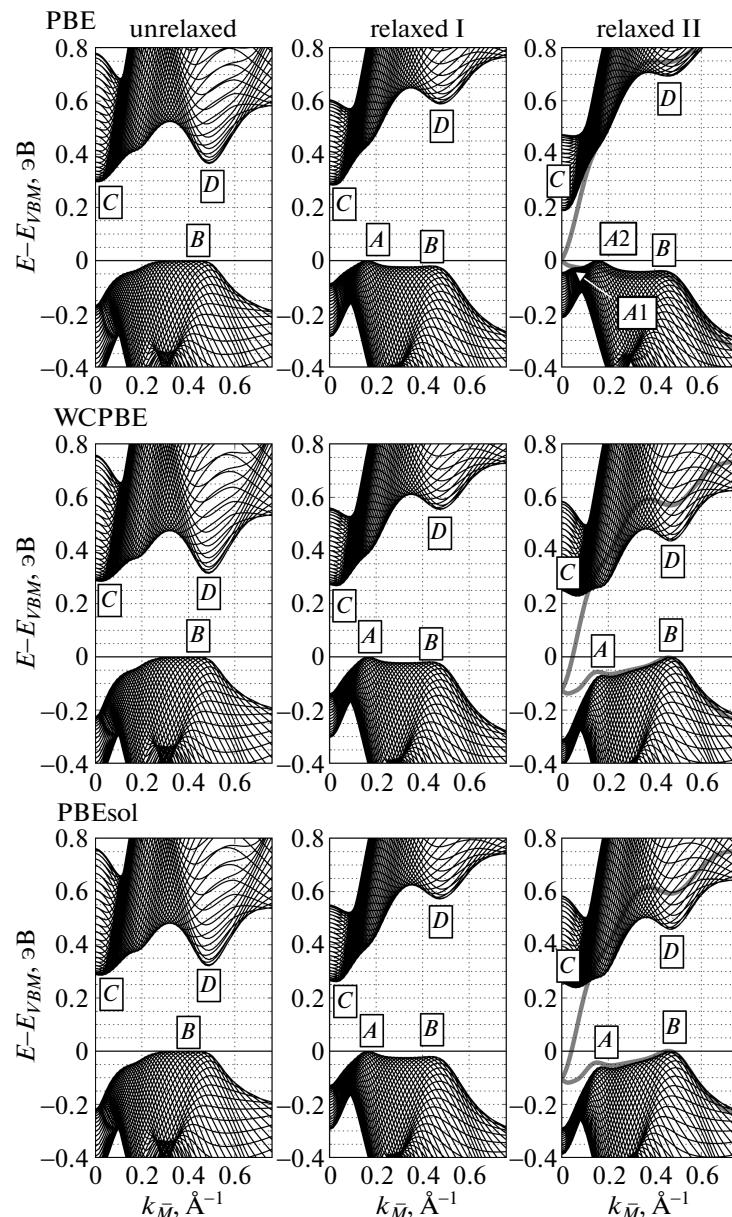
Для анализа влияния изменения атомных позиций, полученных при использовании различных GGA-функционалов в рамках этапа “relaxed Г” (см. табл. 1), рассмотрим дисперсию обсуждаемых зон, представленную в центральном столбце рис. 2, 3. Прежде всего отметим, что в результате релаксации изменения в положениях не превышают примерно 1.0 % в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и примерно 2.5 % в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , а наибольшее смещение претерпевают соответственно атомы теллура и селена. В случае теллурида висмута все функционалы дают одинаковые результаты. Как следствие, как и при экспериментальных значениях атомных позиций, полученные дисперсии энергетических зон практически не зависят от выбираемого GGA-функционала. Однако следует отметить, что небольшое смещение атома теллура вызывает ощущимое изменение в дисперсии состояний краев энергетической щели. Рисунок 2 ярко демонстрирует эту сильную чувствительность, выражющуюся в изменении характера VBM (представленного мак-



**Рис.2.** Проекции низшей зоны проводимости и высшей валентной зоны объемного  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в плоскости отражения на направление  $\overline{\Gamma}-\overline{M}$  двумерной ЗБ в случае GGA-функционалов. Левый столбец (unrelaxed) соответствует зонному спектру, полученному при экспериментальных значениях параметров элементарной ячейки и атомных позиций, средний столбец (relaxed I) — при релаксированных атомных позициях и экспериментальных параметрах ячейки, правый столбец (relaxed II) — при оптимизированных параметрах ячейки и атомных позиций. Здесь серыми линиями показана дисперсия поверхностного состояния

симумом В), который становится похожим на VBM, описанный выше при рассмотрении селенида висмута. В результате VBM образует с CBM, соответствующим практически не изменившемуся по форме и по положению в  $\mathbf{k}$ -пространстве минимуму D, непря-

мую щель (см. табл. 3). Ширина результирующей щели больше, чем в случае экспериментальных позиций. Таким образом, при неизменной мультиплетности экстремумов меняется тип энергетической щели (с прямой на непрямую) и увеличивается ее шири-

Рис. 3. То же, что и на рис. 2, только для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 

на, становясь ближе к своему экспериментальному значению.

В случае  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  все три GGA-функционала дают разное положение для атома селена при практически неизменном положении атома висмута в элементарной ячейке. Различия в этих положениях заметно меньше, чем отличие результата каждого из них от экспериментальных значений. Тем не менее получаемые при этом дисперсии рассматриваемых зон, образующих края щели, слабо отличаются друг от друга. Однако очевидно существенное отличие от

результатов “unrelaxed”, описанных выше. Действительно, на рис. 3 хорошо видно, что максимум В, смещаясь в плоскости отражения в точку  $(0.51, 0.27, 0.27)$  (в случае PBE —  $(0.50, 0.25, 0.25)$ ), становится локальным максимумом, расположенным практически в одной и той же точке  $\mathbf{k}$ -пространства, что и SCBM, роль которого играет минимум D зоны проводимости. При этом последний заметно увеличивает свою энергию по отношению к СВМ, который, в свою очередь, сохраняет позицию, найденную в расчетах “unrelaxed”. В точке  $(0.73, 0.63, 0.63)$  (в слу-

**Таблица 2.** Параметры структуры ( $a$ ,  $c$ ,  $z_{QL}$  и объем элементарной ячейки  $V_c$ ), полученные при полной ее оптимизации (расчет “relaxed II”), а также отношение  $V_c$  к его экспериментальному значению  $V_e$

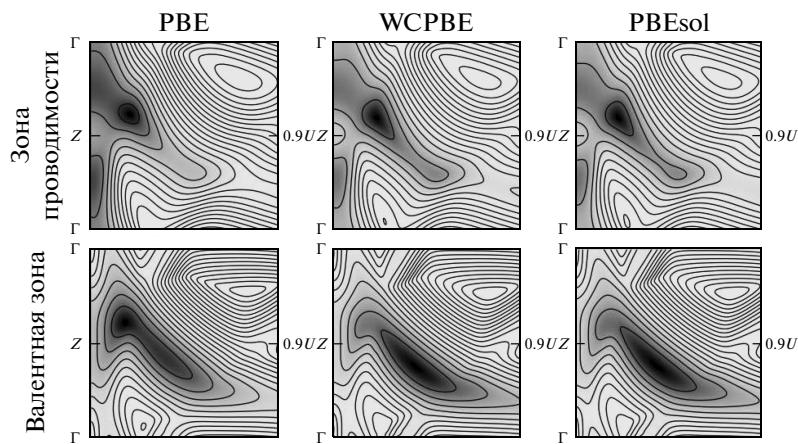
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$					
XC	$a$ , Å	$c$ , Å	$z_{QL}$ , Å	$V_c$ , ат. ед. <sup>3</sup>	$V_c/V_e$
Эксперимент [17]	4.38	30.48	2.77	$1.14 \cdot 10^3$	1.00
	PBE	4.45	30.69	$1.18 \cdot 10^3$	1.04
	WCPBE	4.40	29.78	$1.12 \cdot 10^3$	0.98
	PBESol	4.39	29.79	$1.12 \cdot 10^3$	0.98
	PZ&PW	4.36	29.49	$1.09 \cdot 10^3$	0.96
	Teter93	4.37	29.70	$1.10 \cdot 10^3$	0.96
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$					
XC	$a$ , Å	$c$ , Å	$z_{QL}$ , Å	$V_c$ , ат. ед. <sup>3</sup>	$V_c/V_e$
Эксперимент [18]	4.13	28.64	2.25	$0.95 \cdot 10^3$	1.00
	PBE	4.20	29.04	$0.98 \cdot 10^3$	1.03
	WCPBE	4.14	27.75	$0.92 \cdot 10^3$	0.97
	PBESol	4.14	27.81	$0.92 \cdot 10^3$	0.97
	PZ&PW	4.10	27.38	$0.89 \cdot 10^3$	0.94
	Teter93	4.11	27.59	$0.90 \cdot 10^3$	0.95

**Таблица 3.** Разницы энергий экстремумов (в мэВ), обсуждаемых в тексте, для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

	unrelaxed			relaxed I			relaxed II		
	$E_{AD}$	$E_{BD}$	$E_{CD}$	$E_{AD}$	$E_{BD}$	$E_{CD}$	$E_{AD}$	$E_{BD}$	$E_{CD}$
PBE	60	—	44	—	93	64	89	114	44
PBESol	49	—	92	—	87	66	—	17	91
WCPBE	49	—	56	—	80	69	—	5	92
PZ&PW	49	—	72	—	56	53	116	-27	92
Teter93	—	68	58	147	26	117	145	-8	80

**Таблица 4.** То же, что и в табл. 3, только для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . В расчете “relaxed II” с PBE-функционалом под  $E_{AC}$  подразумевается разность энергий экстремумов A2 и C

	unrelaxed		relaxed I			relaxed II		
	$E_{BC}$	$E_{CD}$	$E_{AC}$	$E_{BC}$	$E_{CD}$	$E_{AC}$	$E_{BC}$	$E_{CD}$
PBE	296	69	283	303	306	187	224	505
PBESol	285	36	261	281	311	296	238	220
WCPBE	283	31	267	285	287	336	267	168
PZ&PW	282	-20	246	259	304	—	176	148
Teter93	284	-55	284	279	224	—	181	120



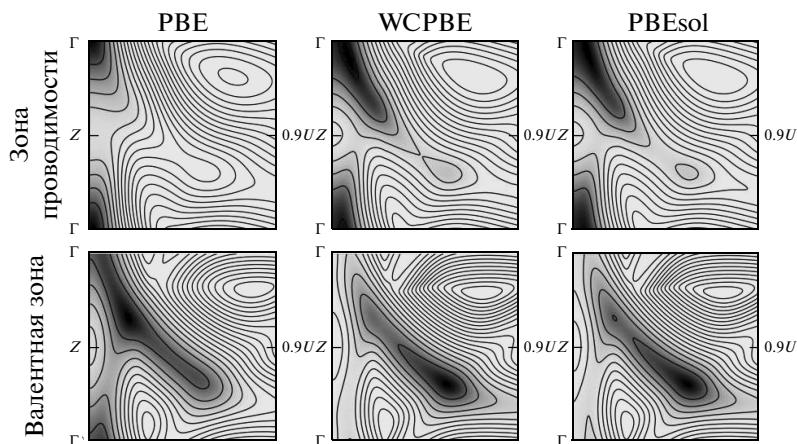
**Рис. 4.** Контурные графики низшей зоны проводимости (верхний ряд) и высшей валентной зоны (нижний ряд) в плоскости отражения в  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , полученные при использовании различных GGA-функционалов (указана соответствующая аббревиатура для каждого из столбцов). Параметры ячейки и атомные позиции соответствуют расчету "relaxed II"

чае PBE — (0.74, 0.65, 0.65)) появляется максимум  $A$ , который и представляет собой в данном случае VBM. Важной тенденцией, наблюдаемой в расчетах "relaxed Г", является смещение VBM по направлению к центру ЗБ. Заметим, что ширина щели в результате релаксации атомных позиций практически не изменилась (см. табл. 3).

Наконец перейдем к рассмотрению результатов, наиболее полно характеризующих возможности того или иного GGA-функционала. Здесь имеются в виду результаты полной оптимизации (расчеты "relaxed II"). Полученные параметры элементарной ячейки представлены в табл. 2. Прежде всего следует отметить, что в случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  среди используемых GGA-функционалов PBE-функционал дает наиболее близкие к эксперименту значения для параметра  $c$  и расстояния между пятислойниками ( $z_{QL}$ ), тогда как для параметра  $a$  (практически совпадает с экспериментом) и объема ячейки  $V_c$  (ниже лишь на 2 % по сравнению с его экспериментальным значением  $V_e$ ) наилучшие результаты показывают модифицированные PBE-функционалы (WCPBE и PBEsol). При использовании последних параметр  $c$  занижен незначительно (в пределах около 2 %), и в смысле равновесных параметров решетки функционалы WCPBE и PBEsol предпочтительны. Однако такой параметр, как  $z_{QL}$ , найденный с этими функционалами, получается меньше экспериментального примерно на 11 %. Такого расхождения с экспериментом не наблюдается в случае  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , где функционалы WCPBE и PBEsol демонстрируют хорошие

результаты как по равновесным параметрам элементарной ячейки, так и по атомным позициям, которые вместе с  $a$  и  $c$  дают  $z_{QL}$ , очень близкий к эксперименту. Тем не менее, несмотря на такие результаты структурной оптимизации, рассчитанные дисперсии зон, образующих края энергетической щели, заставляют сделать однозначный выбор в пользу PBE-функционала. Действительно, из рис. 2 (третий столбец) следует, что в теллуриде висмута именно при использовании этого функционала сохраняется щель разумной ширины (см. табл. 3). Вид низшей зоны проводимости близок к таковому, полученному в "unrelaxed"-расчете с положением СВМ, представленным минимумом D, в той же точке плоскости отражения, что и в случае "relaxed Г". Высшая валентная зона представляет собой «смесь» ее форм, полученных в расчетах "unrelaxed" и "relaxed Г". В целом результирующее положение экстремумов на плоскости отражения ЗБ для каждого функционала наглядно представлено на рис. 4. Хорошо видно, во-первых, к какому взаимному расположению приводит тот или иной GGA-функционал в результате полной оптимизации. Во-вторых, из рисунка явно следует, что PBE-функционал приводит к появлению прямой и непрямой щелей, соотношение ширин которых обратно по сравнению с экспериментальными данными работы [22].

В случае селенида висмута (см. рис. 3) только при использовании PBE-функционала СВМ, представленный минимумом C, сохраняет свое положение в центре ЗБ. Более того, в высшей валентной

Рис. 5. То же, что и на рис. 4, только для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 

зоне кроме VBM, роль которого в этом случае играет максимум A2, появляется локальный максимум A1, который расположен в малой окрестности точки Г и лишь на 24 мэВ ниже максимума A2. Это делает ситуацию с  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  максимально близкой к экспериментальным наблюдениям. Как расположены экстремумы в случае использования каждого из выбранных GGA-функционалов с параметрами решетки, полученными в рамках расчета “relaxed II”, можно увидеть на рис. 5. На рисунке хорошо прослеживаются те изменения в дисперсии представленных зон, которые обусловлены как сменой GGA-функционала, так и модификацией параметров решетки, вызванной структурной оптимизацией. Таким образом, как и в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , PBE-функционал позволяет получить наиболее близкую к эксперименту картину, отражающую поведение энергетических зон, образующих края энергетической щели. В целом получаемые значения ширины щели для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  в результате полной оптимизации представлены в табл. 4. Из таблицы следует, что только в случае PBE-функционала произошло уменьшение ширины щели по сравнению с ее значением в расчетах “unrelaxed” и “relaxed Г”.

Представленные выше результаты свидетельствуют в пользу наличия нетривиального «отклика» зонной структуры на изменения в параметрах ячейки и атомных позициях. Это связано по большей степени с наличием области инверсии зон в окрестности центра ЗБ. Представленные рисунки наглядно демонстрируют, что для одного и того же GGA-функционала изменение атомных позиций или дополнительно еще и параметров ячейки приводит в качестве основного эффекта, подобно-

го температурному, к сближению или удалению валентной зоны и зоны проводимости (изменению ширины щели) друг от друга (в случае  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  это можно проследить по энергии минимума D). При этом в окрестности точки Г изменяется «проникновение» одной зоны в другую в области инверсии с изменением размеров последней. Схематично такая ситуация представлена в работе [11]. В результате, когда зоны еще инвертированы, при сближении щель может увеличиваться, а при отдалении — уменьшаться. Экстремумы, появляющиеся за счет гибридизации «проникающих» друг в друга зон (например, А и D в теллуриде, а также А (A1, A2) и С в селениде), становятся очень чувствительными к таким изменениям. Наличие топологически защищенных ПС, представленных на рис. 2, 3 серой сплошной линией, свидетельствует о том, что после структурной оптимизации инверсия зон сохранилась для всех GGA-функционалов. Здесь важно отметить, во-первых, что при большем «проникновении» (увеличивается щель в точке Г) точка Дирака лежит ниже по энергии, а, во-вторых, что ни один расчет, проведенный в настоящей работе, не предсказывает возможности достижения режима топологического транспорта в рассматриваемых соединениях. Только при использовании PBE в расчете “relaxed II” для  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  точка Дирака по энергии практически находится на одном уровне с VBM (в остальных случаях она заметно ниже). Однако и в этом случае присутствие объемных состояний приводит к появлению возможности рассеяния назад электронов в ПС (см. также работу [57]).

Теперь проведем аналогичное исследование, но для LDA-функционалов. Все полученные результа-

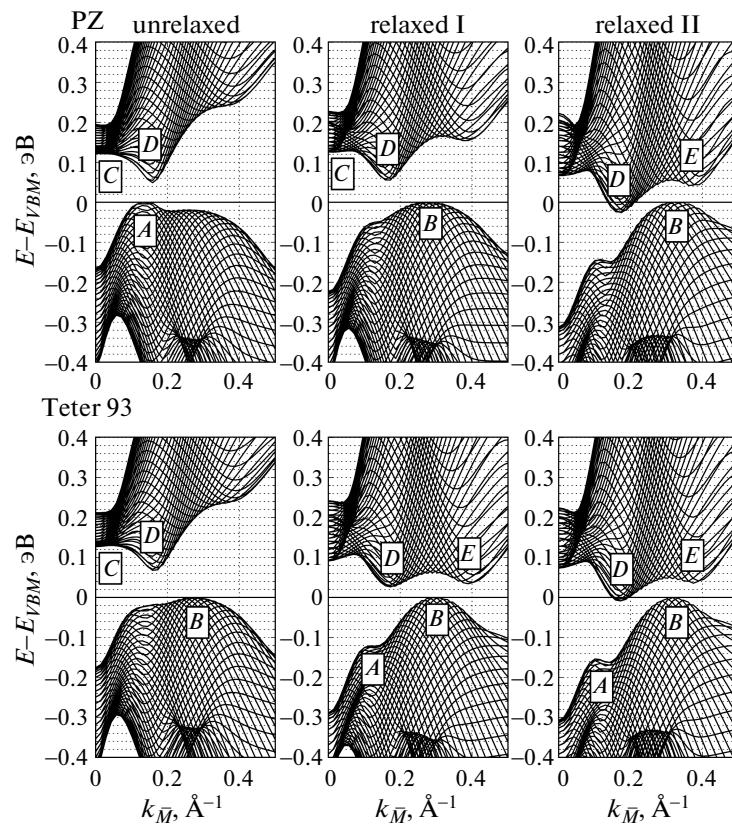


Рис. 6. То же, что и на рис. 2, но для LDA-функционалов

ты представлены на рис. 6 и 7, а также в табл. 1, 2, 3, 4. Отметим прежде всего, что использование PZ- и PW-функционалов привело практически к идентичным результатам, поэтому на рисунках представлены дисперсии, полученные с PZ-функционалом. В отношении  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  заметим, что уже на уровне экспериментальных параметров ячейки и атомных позиций наблюдается зависимость от выбранного LDA-функционала (см. рис. 6, левый столбец). Основные изменения касаются высшей валентной зоны, тогда как низшая зона проводимости в целом и CBM, представленный минимумом D и расположенный в точке (0.67, 0.56, 0.56), в частности практически не изменяются. В случае PZ(PW)-функционала роль VBM играет максимум A, находящийся в точке (0.66, 0.58, 0.58). Сравнивая с соответствующими результатами, полученными при использовании GGA-функционалов, можно уверенно сказать, что как по положению экстремумов, так и по ширине щели результаты очень близки (см. табл. 3). А вот расчеты с Teter93-функционалом, где VBM представлен максимумом B, лежащим в точке (0.54, 0.38, 0.38), скорее ближе к расчетам “relaxed I” с

GGA-функционалами. В случае селенида висмута при расчете с экспериментальными параметрами решетки дисперсия исследуемых зон меняется слабо при переходе от PZ(PW)- к Teter93-функционалу: высшая валентная зона характеризуется VBM, соответствующим широкому максимуму B, расположенному в точке (0.57, 0.34, 0.34) (при использовании PZ(PW) — (0.59, 0.40, 0.40)), а низшая зона проводимости, в отличие от соответствующих расчетов с GGA-функционалами, обладает CBM, роль которого играет минимум D с  $M = 6$ , находящийся в точке (0.49, 0.21, 0.21) (рис. 7, левый столбец). Следует отметить также смещение минимума C (который здесь представляет собой SCBM) из центра ЗБ.

Релаксация атомных позиций, проведенная с использованием LDA-функционалов, привела практически к тем же положениям атомов, что и в случае GGA-функционалов (см. табл. 1). В этом смысле, как и в расчете “unrelaxed”, можно проводить прямое сравнение дисперсии зон с таковыми, полученными с GGA-функционалами, что позволяет выявлять степень влияния выбранного приближения для ОКФ на зонную структуру. Для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

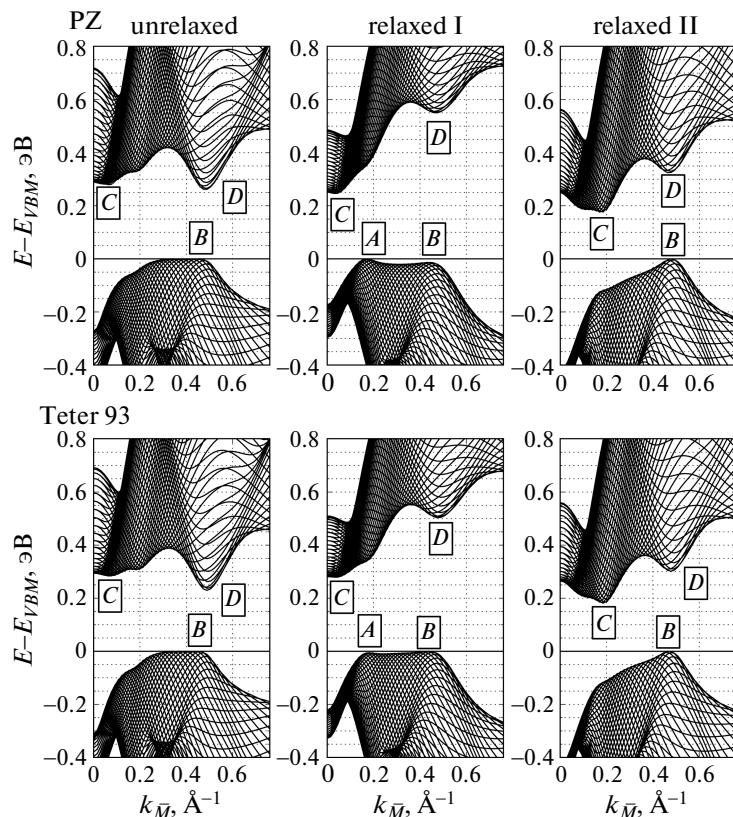


Рис. 7. То же, что и на рис. 3, но для LDA-функционалов

близость к GGA-функционалам и в этом случае сохраняется при использовании PZ-функционала, включая положение VBM и CBM в плоскости отражения (см. рис. 6, средний столбец). Наблюдается лишь небольшое уменьшение ширины щели (см. табл. 3). Это означает, что и в случае LDA-функционала можно сделать те же выводы о чувствительности дисперсии зон к расположению атомов теллура в элементарной ячейке. Использование Teter93-функционала приводит к «проседанию» зоны проводимости и, как следствие, к увеличению области инверсии, сопровождающему заметными искажениями дисперсии как валентной зоны, так и зоны проводимости. Получаемый с этим функционалом вид краев щели далек от экспериментально наблюдаемых. В случае  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в отличие от расчетов “unrelaxed”, PZ-функционал приводит к картине, близкой к таковой в соответствующем расчете с GGA-функционалами (рис. 7, средний столбец). Это означает, что замена, например, WCPBE-функционала на PZ(PW)-функционал приведет к незначительному смещению экстремумов (существенно лишь смещение минимума С, так как

он меняет мультиплетность с 1 на 6) и слабому изменению ширины щели (см. табл. 4). Дальнейшая замена уже PZ(PW)-на Teter93-функционал несколько изменяет положение максимума В на плоскости отражения ЗБ и меняет его энергию таким образом, что он становится VBM, вместо максимума А, представляющего VBM в случае PZ-функционала.

Результаты полной оптимизации, проведенной с использованием LDA-функционалов, представлены в табл. 2. Легко заметить, что эти функционалы по сравнению с GGA-функционалами еще больше отдаляют параметры ячейки (в случае теллурида висмута и расстояние между пятислойниками) от их экспериментальных значений. Однако главным недостатком выбранных LDA-функционалов в применении к рассматриваемым соединениям является дисперсия исследуемых энергетических зон, получаемая в расчетах “relaxed II”. Как для теллурида висмута (рис. 6, правый столбец), так и для селенида висмута (рис. 7, правый столбец) по резкому сближению зон и увеличению щели в точке Г можно судить об увеличении области инверсии. В случае  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  соединение перестает быть изолятором, а в

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  СВМ, представленный минимумом С, сближается с VBM (максимумом В) как по энергии, так и в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в применении к изучаемым в работе соединениям LDA-функционалы в некоторых случаях воспроизводят результаты, полученные с использованием GGA-функционалов, но в целом не позволяют улучшить согласие с экспериментом.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе в рамках теории функционала электронной плотности проведено исследование влияния приближения, выбираемого для обменно-корреляционного функционала, а также параметров элементарной ячейки и атомных позиций на дисперсию энергетических зон, образующих края энергетической щели в объемных  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Рассмотрено то, каким образом указанные факторы сказываются на положении в энергетической щели топологически защищенных поверхностных состояний, появляющихся на поверхности указанных соединений. Показано, что поведение высшей валентной зоны и низшей зоны проводимости сильно зависит как от положений атомов (в основном атомов халькогенов) в элементарной ячейке, так и от параметров самой ячейки.

В случае теллурида висмута при изменении положений атомов теллура при всех используемых в работе GGA- и LDA-функционалах наблюдается сближение указанных зон и, как следствие, увеличение области инверсии в окрестности центра зоны Бриллюэна, а с ней и ширины щели в Г-точке. В результате в силу наличия инверсии, индуцированной спин-орбитальным взаимодействием, изменяются конфигурации экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, демонстрируя в конечном итоге нетривиальный «отклик» на изменение положения атомов в ячейке. При параметрах ячейки, полученных при полной структурной оптимизации с GGA-функционалами, вид краев щели зависит от формы функционала. Так, если в случае PBE-функционала указанная тенденция в некоторой степени нивелируется, то при использовании WCPBE- и PBESol-функционалов она усиливается.

В случае  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  смещение атомов селена, наоборот, приводит к увеличению расстояния между рассматриваемыми энергетическими зонами, а при оптимизированных параметрах ячейки и положений атомов дальнейшее увеличение наблюдается лишь для PBE-функционала. Другие формы приводят к еще большему сближению зон, чем то, которое наблюдалось изначально, т. е. в расчете с эксперимен-

тальными значениями параметров ячейки и атомных позиций. Обнаружено, что из-за инверсии зон при отдалении зоны проводимости от валентной зоны уменьшаются энергетическая щель и область инверсии, что в итоге приводит к «поднятию» точки Дирака на один уровень с максимумом валентной зоны. Проведенные расчеты в целом указывают на то, что при исследовании зонной структуры топологических изоляторов на уровне теории функционала электронной плотности предпочтительнее использовать GGA-, а не LDA-функционалы. Однако и они не позволяют достичь согласия с экспериментальными данными, как по ширине щели, так и по положению экстремумов валентной зоны и зоны проводимости на энергетической шкале и в  $\mathbf{k}$ -пространстве.

Проведенное в работе исследование, включающее в себя большой объем вычислений, не только важно методологически, но и имеет практическое значение. Из результатов исследования можно сделать вывод о том, что в случае топологических изоляторов следует ожидать достаточно сильный температурный эффект, влияющий на характеристики энергетической щели и расположение в ней топологически защищенного поверхностного состояния. В случае последнего дополнительное влияние могут оказывать приповерхностные деформации. Незначительные изменения в параметрах решетки могут привести к существенному изменению количества электронных и дырочных карманов при различном допировании. Изменяется и положение точки Дирака на энергетической шкале, которая, как предсказывает теория функционала электронной плотности, в рассмотренных соединениях  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  расположена ниже максимума валентной зоны или при одной и той же энергии с ним, что делает невозможным достижение режима топологического транспорта. Однако при более точном описании обменно-корреляционных эффектов в рамках GW-приближения как положение максимума на энергетической шкале и в  $\mathbf{k}$ -пространстве, так и положение точки Дирака относительно этого максимума могут быть другими. Это предположение основывается на известном эффекте использования GW-приближения в случае обычных полупроводников, где зона проводимости «отдвигается» от валентной зоны, увеличивая щель, и на продемонстрированном нетривиальном поведении положений экстремумов валентной зоны и зоны проводимости, а также энергетической щели при сближении (отдалении) указанных зон друг к другу (друг от друга), обусловленном наличием инверсии зон в области центра зоны Бриллюэна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Zhang, C.-X. Liu, X.-L. Qi et al., *Nature Phys.* **5**, 438 (2009).
2. S. V. Eremeev, G. Bihlmayer, M. Vergniory et al., *Phys. Rev. B* **83**, 205129 (2011).
3. S. V. Eremeev, G. Landolt, T. V. Menshchikova et al., *Nature Comm.* **3**, 635 (2012).
4. С. В. Еремеев, Ю. М. Коротеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **91**, 419 (2010).
5. Т. В. Меньщикова, С. В. Еремеев, Е. В. Чулков, Письма в ЖЭТФ **94**, 110 (2011).
6. L. Fu and C. L. Kane, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216403 (2009).
7. A. R. Akhmerov, J. Nilsson, and C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 216404 (2009).
8. D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian et al., *Nature* **460**, 1101 (2009).
9. C. L. Kane, *Nature Phys.* **4**, 348 (2008).
10. L. Fu, C. L. Kane, and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 106803 (2007).
11. O. V. Yazyev, E. Kioupakis, J. E. Moore, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **85**, 161101(R) (2012).
12. D. Aberg, B. Sadigh, and P. Erhart, *Phys. Rev. B* **85**, 125134 (2012).
13. A. Svane, N. E. Christensen, M. Cardona et al., *Phys. Rev. B* **84**, 205205 (2011).
14. A. Kutepov, K. Haule, S. Y. Savrasov, and G. Kotliar, *Phys. Rev. B* **85**, 155129 (2012).
15. X. Wang, G. Bian, T. Miller, and T.-C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 096404 (2012).
16. C. Pérez Vicente, J. L. Tirado, K. Adoubey et al., *Inorg. Chem.* **38**, 2131 (1999).
17. S. Nakajima, *J. Phys. Chem. Sol.* **24**, 479 (1963).
18. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, Vol. 2, J. Wiley & Sons, New York (1964), p. 1.
19. Y. L. Chen, J. G. Analytis, and J. H. Chu, *Science* **325**, 178 (2009).
20. A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch, London (1957).
21. G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nat. Mat.* **7**, 105 (2008).
22. G. A. Thomas, D. H. Rapkine, R. B. Van Dover et al., *Phys. Rev. B* **46**, 1553 (1992).
23. S. J. Youn and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **63**, 085112 (2001).
24. G. Wang and T. Cagin, *Phys. Rev. B* **76**, 075201 (2007).
25. M. Kim, A. J. Freeman, and C. B. Geller, *Phys. Rev. B* **72**, 035205 (2005).
26. D. M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **41**, 7868 (1990).
27. E. Kioupakis, M. L. Tiago, and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **82**, 245203 (2010).
28. B. Yu. Yavorsky, N. F. Hinsche, I. Mertig, and P. Zahn, *Phys. Rev. B* **84**, 165208 (2001).
29. S. K. Mishra, S. Satpathy, and O. Jepsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 461 (1997).
30. P. Larson, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis, *Phys. Rev. B* **65**, 085108 (2002).
31. P. Larson, V. A. Greanya, W. C. Tonjes, L. Rong, and S. D. Mahanti, *J. Appl. Phys.* **92**, 6658 (2002).
32. V. A. Greanya, W. C. Tonjes, and L. Rong, *J. Appl. Phys.* **92**, 6658 (2002).
33. R. B. Mallinson, J. A. Rayne, and R. W. Ure, *Phys. Rev.* **175**, 1049 (1968).
34. H. Köhler, *Phys. Stat. Sol. B* **58**, 91 (1973).
35. H. Köhler, *Phys. Stat. Sol. B* **73**, 95 (1976).
36. B. Schroeder, A. V. Middendorff, H. Köhler, and G. Landwehr, *Phys. Stat. Sol. B* **59**, 561 (1973).
37. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canad. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
38. D. M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **41**, 7868 (1990).
39. M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
40. N. Marzari and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **56**, 12847 (1997).
41. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
42. H. Köhler and A. Fabricius, *Phys. Stat. Sol. B* **71**, 487 (1975).
43. Y. L. Chen, J.-H. Chu, J. G. Analytis et al., *Science* **329**, 659 (2010).

44. X. Gonze, B. Amadon, P.-M. Anglade et al., Comp. Phys. Comm. **180**, 2582 (2009).
45. X. Gonze, G.-M. Rignanese, M. Verstraete et al., Zeit. Kristallogr. **220**, 558 (2005).
46. Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B **73**, 197101 (2008).
47. F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, Phys. Rev. B **75**, 115131 (2007).
48. J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
49. W. A. Al-Saidi and A. M. Rappe, Phys. Rev. B **82**, 155304 (2010).
50. J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
51. D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
52. J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
53. S. Goedecker, M. Teter, and J. Hutter, Phys. Rev. B **54**, 1703 (1996).
54. N. A. W. Holzwarth, A. R. Tackett, and G. E. Matthews, Comp. Phys. Comm. **135**, 329 (2001).
55. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **81**, 7892 (1990).
56. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
57. S. Kim, M. Ye, K. Kuroda et al., Phys. Rev. Lett. **107**, 056803 (2011).