

國立臺灣大學理學院應用物理學研究所



碩士論文

Graduate Institute of Applied Physics

College of Science

National Taiwan University

Master Thesis

利用第一原理理論計算尋找強軌道自旋耦合與拓樸絕

緣材料

Search for Strong Spin-orbit Coupling Material and
Topological Insulator

傅學勇

Xue-Yong Fu

指導教授：郭光宇 博士

Advisor: Guang-Yu Guo, Ph.D.

中華民國 102 年 7 月

July, 2013

國立臺灣大學碩士學位論文
口試委員會審定書



利用第一原理論計算尋找強軌道自旋耦合與

拓樸絕緣材料

Search for Strong Spin-orbit Coupling Material and
Topological Insulator

本論文係傅學勇君（學號：R00245016）在國立臺灣大學應用物理學研究所完成之碩士學位論文，於民國 102 年 7 月 15 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明

口試委員：

鄧光宇

（簽名）

（指導教授）

何如心

李佩如

薛良中

誌謝



對於我的碩士論文能夠順利的完成，我只能用無比的感謝來形容我的心情，沒想到兩年的時間這樣快的就過去了。在這碩士的兩年中我也經過了很多磨練，讓我不管是在物理方面還是做人處事的能力都提升了不少，真的很感謝台大能給我這個機會磨練自己。

首先我必須先感謝我的指導教授郭光宇博士，在與老師討論的過程中我發現自己有很多的不足，經過老師的細心指導我也學習了很多在計算上的技巧及觀念，使我的能夠快更有效率地做出想要的東西。

再來要感謝的就是 601 的大家，董哥與龍哥這兩位親切的學長在計算方面的給予我相當大的協助，使我不再是迷途的羔羊。至於誠哥這位威猛的博士，雖然我們做的領域不同，但也從你那學習了不少做學問的態度。而阿邦、JL 吳、詹哥這三位跟我同屆的戰友，大家一起在 601 拼命寫論文的日子雖然辛苦，但我想絕對值得，往後我一定不會忘記這些時光。也很感謝羅柏瑋給予我的強程式以及頭腦支援，也感謝最常在 601 遇到的 G 軒，讓我在做研究時不無聊，當然還有餐咖哩與令人印象深刻。至於小崇，感謝你的書法讓我心靈昇華。

最後，我必須特別感謝我親愛的妹妹，常常與我在台大附近吃飯，聽我的一些辛酸苦辣，還得感謝我的堂哥俞力，常常與我透過 Skype 通話，常常一起討論碩士論文的事情，很高興我們兩個都能在今年一起畢業。當然，更不能忘了感謝我的父母，給予我心靈上的強力支持。除了感謝，還是感謝，每天都要鍛鍊滿懷感激的一萬次思考。

學生 傅學勇 102 年 2 月 於台北



摘要

近年來人們發現在某些薄膜材料所產生的表面態具有非常特殊的電子自旋排列，而這種特殊的電子自旋排列主要起因於自旋軌道角動量耦合效應。故人們開始紛紛投入具有強自旋軌道耦合效應的材料，並將它們製作成薄膜，試圖利用這種特殊的自旋關係來製作量子元件。然而在這種材料中最引起人們注意的即是具有非常特別之表面態的拓樸絕緣體。

我們試圖尋找一些人們預測因為強軌道自旋耦合效應所引起的拓樸絕緣體材料。我們分別計算了 Bi_2TeI 、 Bi_4Se_3 以及 Bi_3Se_4 這三種材料的能帶結構，並且判斷這三種材料的薄膜是否有成為拓樸絕緣體的可能。但最後我們發現此三種材料都沒有機會變成拓樸絕緣體。

在本文的第二部分我們將利用第一原理態密度泛函理論去探討在 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 以及 Bi_2Se_3 之薄膜結構所造成的表面能帶，即俗稱的表面態。利用計算不同厚度的薄膜，來探討厚度對於這兩種材料的能帶結構影響。隨後我們把外加電場加在垂直於 Bi_2Se_3 薄膜平面的方向，於是發現了因為外加電場所造成的能帶分裂，即 Rashba 效應。我們計算了各種不同大小的外加電場所產生的能帶結構。由簡單的量子力學理論預測到了 Rashba 效應的大小應是與外加電場成正比，但我們發現 Rashba 效應的大小並不與外加電場成正比，而是與電場大小呈現震盪起伏的關係。

關鍵字：自旋軌道耦合效應, 拓樸絕緣體, Rashba 效應, 量子自旋霍爾效應, 第一原理計算

Abstract



In recent years, people have found some surface states which featured the fantastic electric spin orientation. It is caused by strong spin-orbit coupling. Many people began to study the strong spin-orbital coupling material. They tried to make thin films of such materials to find some special states that can be the brand new quantum devices. Therefore, the most interesting of them are the topological insulators. There are two edge states which are protected by time reversal symmetry at the surface of a topological insulator. A lot of materials were predicted to be the topological insulators. In this thesis, we considered some possible topological insulators, Bi_2TeI , Bi_4Se_3 and Bi_3Se_4 . We calculated the band structures of them to determine whether they could be the topological insulators. Unfortunately, we did not find out any topological state.

We also calculated the surface states of $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ thin films and Bi_2Se_3 thin films. The band structures of thin films with different thickness were calculated to find how its electronic structure would depend on their thickness. After that we turn on the electric field that was perpendicular to the Bi_2Se_3 thin films. We found the spin splitting on the band structure of Bi_2Se_3 thin films. We changed the magnitude of electric field, and found the variant magnitude of band splitting depends strongly on different electric field. According to the Rashba model, the Rashba parameter should be proportional to the magnitude of electric field. Surprisingly, by our computation results show that the Rashba parameter oscillated with the magnitude of electric field.

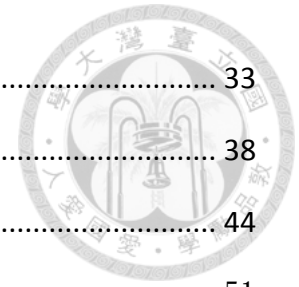
Key words: spin-orbit coupling, topological insulator, Rashba effect, quantum spin hall effect, first principle calculation

目錄



| | |
|--|----|
| 圖目錄 | 6 |
| 表目錄 | 8 |
| 第一章 緒論 | 9 |
| 1-1 研究動機 | 9 |
| 1-2 研究目標 | 10 |
| 1-3 論文架構 | 11 |
| 第二章 第一原理的理論計算 | 12 |
| 2-1 密度泛函理論 | 12 |
| 2-2 局域密度近似法(Local Density Approximation)..... | 16 |
| 2-3 廣義梯度近似法(Generalized Gradient Approximation)..... | 17 |
| 2-4 平面波展開法 | 18 |
| 2-5 虛位勢 (Pseudopotential)..... | 19 |
| 2-6 Projector Augmented Wave Method (PAW)..... | 21 |
| 第三章 相對論電子的自旋和軌道耦合 | 23 |
| 3-1 自旋和軌道耦合效應 | 23 |
| 3-2 外加電場所造成的 Rashba 效應 | 23 |
| 3-2-1 Rashba 模型 | 23 |
| 3-2-2 二維自由電子氣的本徵態 | 24 |
| 3-3 拓樸絕緣體 | 26 |
| 3-3-1 二維的拓樸絕緣體 | 26 |
| 3-3-2 三維的拓樸絕緣體 | 28 |
| 第四章 尋找 Bi_2TeI 、 Bi_4Se_3 以及 Bi_3Se_4 的拓樸態 | 29 |
| 4-1 Bi_2TeI 塊材的能帶結構..... | 29 |

| | | |
|-----|--|----|
| 4-2 | Bi ₂ TeI 薄膜的能帶結構..... | 33 |
| 4-3 | Bi ₄ Se ₃ 塊材的能帶結構..... | 38 |
| 4-4 | Bi ₃ Se ₄ 塊材的能帶結構..... | 44 |
| 第五章 | Bi ₂ Te ₂ Se 薄膜及在 Bi ₂ Se ₃ 薄膜上的 Rashba 效應 | 51 |
| 5-1 | Bi ₂ Te ₂ Se 薄膜的能帶結構..... | 51 |
| 5-2 | Bi ₂ Se ₃ 薄膜的能帶結構..... | 56 |
| 5-3 | Bi ₂ Se ₃ 薄膜上的 Rashba 效應 | 61 |
| 第六章 | 總結 | 68 |
| | 參考文獻..... | 70 |



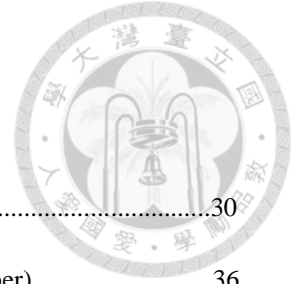
圖目錄



| | |
|---|----|
| 圖 1.1 摩爾定律 | 10 |
| 圖 2.1 自洽流程圖 | 16 |
| 圖 2.2 虛位勢 | 21 |
| 圖 3.1 Rashba 能帶位移示意圖 | 25 |
| 圖 3.2 拓樸絕緣體的邊緣態 | 26 |
| 圖 3.3 (a)HgTe/CdTe 量子井的結構圖(b)HgTe/CdTe 量子井的能帶示意圖 | 27 |
| 圖 3.4 (a)三維拓樸絕緣體自旋方向與動量空間關係 (b)狄拉克錐 | 28 |
| 圖 4.1 (a)Bi ₂ TeI的晶格結構 (b)Bi ₂ TeI的倒晶格結構 (c)Bi ₂ TeI薄膜的倒晶格空間..... | 30 |
| 圖 4.2 不考慮 SOC 之Bi ₂ TeI能帶圖 | 32 |
| 圖 4.3 考慮 SOC 之Bi ₂ TeI能帶圖 | 32 |
| 圖 4.4 Bi ₂ TeI的薄膜與真空層..... | 34 |
| 圖 4.5 Bi ₂ TeI薄膜在不同厚度的能帶圖(a)~(h)分別對應到 1~8QLs | 37 |
| 圖 4.6 (a)Bi ₄ Se ₃ 的菱形六面體晶胞 (b)Bi ₄ Se ₃ 的六角晶胞 (c)Bi ₄ Se ₃ 的倒晶格結構 (d)Bi ₄ Se ₃ 薄膜的倒晶格..... | 39 |
| 圖 4.7 Bi ₄ Se ₃ 塊材不考慮 SOC 的能帶圖..... | 40 |
| 圖 4.8 Bi ₄ Se ₃ 塊材在考慮 SOC 時的能帶圖..... | 41 |
| 圖 4.9 Bi ₄ Se ₃ 塊材在原子位置優化後不考慮 SOC 的能帶圖..... | 41 |
| 圖 4.10 Bi ₄ Se ₃ 塊材在原子位置優化後考慮 SOC 的能帶圖..... | 42 |
| 圖 4.11 T. Valla 等人利用 wien2k 軟體計算出的Bi ₄ Se ₃ 能帶圖..... | 44 |
| 圖 4.12 (a)Bi ₃ Se ₄ 的菱形六面體晶胞 (b)Bi ₃ Se ₄ 的六角晶胞 (c)Bi ₃ Se ₄ 的倒晶格結構 (d)Bi ₃ Se ₄ 薄膜的倒晶格結構..... | 46 |
| 圖 4.13 Bi ₃ Se ₄ 塊材不考慮 SOC 時的能帶圖..... | 48 |

| | |
|--|----|
| 圖 4.14 Bi_3Se_4 塊材考慮 SOC 時的能帶圖..... | 48 |
| 圖 5.1 (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的菱形六面體晶胞 (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的六角晶胞 (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的倒晶格空間 (d) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜的倒晶格空間..... | 52 |
| 圖 5.2 不考慮旋軌道耦合的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 能帶圖..... | 54 |
| 圖 5.3 考慮自旋軌道耦合的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 能帶圖..... | 54 |
| 圖 5.4 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜的能帶結構..... | 56 |
| 圖 5.5 (a) Bi_2Se_3 的菱形六面體晶胞 (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的六角晶胞 (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的倒晶格空間 (d) Bi_2Se_3 薄膜的倒晶格空間..... | 58 |
| 圖 5.6 Bi_2Se_3 薄膜的能帶圖，(a)~(h)分別代表 1QL~6QL 厚度的薄膜..... | 59 |
| 圖 5.7 Bi_2Se_3 的 6QL 薄膜能帶圖..... | 60 |
| 圖 5.8 Bi_2Se_3 之不同厚度的薄膜在外加電場為 $0.03 \text{ V}/\text{\AA}$ 下的能帶圖..... | 62 |
| 圖 5.9 (a)自旋與倒晶格空間的角度定義 (b)兩個分裂能帶在等能面上所截出的兩個同心圓與其自 旋角度..... | 62 |
| 圖 5.10 Bi_2Se_3 的 3QL 薄膜在外加電場為 $0.03 \text{ V}/\text{\AA}$ 下所造成的能帶分裂..... | 63 |
| 圖 5.11 Bi_2Se_3 的 3QL 薄膜之 α 與外加電場之關係圖..... | 66 |
| 圖 5.12 Bi_2Se_3 的 2QL 薄膜之 α 與外加電場之關係圖..... | 67 |

表目錄



| | |
|---|----|
| 表 4.1 Bi_2TeI 的晶格向量..... | 30 |
| 表 4.2 Bi_2TeI 的 V 型能帶對應的波函數在費米面上 S_z 的佔據數(occupy number)..... | 36 |
| 表 4.3 Bi_2TeI 的 V 型能帶在對應的波函數之自旋分量與倒晶格向量的角度..... | 36 |
| 表 4.4 Bi_4Se_3 原子位置的詳細參數..... | 38 |
| 表 4.5 Bi_4Se_3 單胞的軸向量..... | 39 |
| 表 4.6 Bi_4Se_3 經過原子位置優化之參數..... | 43 |
| 表 4.7 Bi_3Se_4 原子位置的詳細參數..... | 46 |
| 表 4.8 Bi_3Se_4 的晶格向量..... | 47 |
| 表 4.9 Bi_3Se_4 經過原子位置優化的參數..... | 50 |
| 表 5.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜在不同厚度時 Γ 點上的能隙..... | 55 |
| 表 5.2 Bi_2Se_3 不同厚度薄膜在 Γ 點上的能隙大小..... | 60 |
| 表 5.3 Bi_2Se_3 等能面上藍色圓之自旋與到晶格向量的角度關係及z方向的自旋分量..... | 63 |
| 表 5.4 Bi_2Se_3 等能面上紅色圓之自旋與到晶格向量的角度關係及 S_z 的佔據數..... | 64 |
| 表 5.5 Bi_2Se_3 的3QL薄膜在不同電場下的 α 值..... | 65 |
| 表 5.6 Bi_2Se_3 的2QL薄膜在不同電場下的 α 值..... | 67 |




第一章 緒論

1-1 研究動機

自從人類發明了電晶體後，電腦的運算效率就如同摩爾(Gordon Earle Moore)預言的一樣，以 18 個月增加一倍的速率穩定增長，如圖(1-1)。而電子元件的尺度也不斷地縮小。到了二十一世紀的今天，電子元件的大小已來到了奈米尺度，一個元件的尺寸已與原子大小相去不遠，而這也代表著所多量子效應將會顯現出來，人類的原本的元件工作原理將不再能夠適用，摩爾定律(Moore's law)在不久的將來將遇到瓶頸。於是科學界紛紛尋找取代傳統電子元件的新方法與新材料。

人類早在 1925 年時就發現了存在任何物質中的特殊物理量——自旋，但是人們卻一直無法有效且精準地運用這個物理量來設計一些計算機工作元件。主要是由於在一般的材料之中，電子的自旋方向並無一定規律性，在很短的時間內就可能改變了數次自旋方向，造成人們無法針對自旋做出有規劃性的應用設計。

直到最近，物理學發現在某些自旋角動量與軌道角動量產生強烈耦合現象的材料表面處(簡稱軌道自旋耦合效應)，會產生許多人們以前從未注意到的有趣量子現象。而在這之中最引吸引人們注意的就非拓撲絕緣體[1-1]莫屬了。拓撲絕緣體同時具有導體與絕緣體的特性，在塊材中表現出絕緣體的狀態，而在表面處則因為自旋軌道耦合效應使材料的上表面與下表面產生一個表面態，上下表面態的自旋方向相反。由於時間反演對稱(time reversal symmetry)保護，其遭遇雜質所散射的電子彼此之間將產生完全破壞性干涉，故雜質將不會干擾電子的傳輸，使其達到完全不耗損的完美傳輸。



說到表面態，不得不提現在最熱門的拓樸絕緣體，目前已有許多材料被預測有機會成為拓樸絕緣體，但都缺乏更精確的理論計算或實驗驗證，在此我們將對於幾種有機會成為拓樸絕緣體的材料進行第一原理的理論計算，藉此判斷這些材料有的沒有機會成為拓樸絕緣體。

然而，有些已知具有特殊自旋表面態的材料，若是加上垂直於表面方向的電場則可能會引起新的表面態，如果這個新的表面態具有更特殊的自旋特性，那麼將可能對於量子元件有很大的幫助。因此我們期望能夠藉著外加電場得到一些新的表面態，並與簡單的 Rashba 模型相互對比。

1-3 論文架構

在本文的第二章我們將先介紹第一原理(first principle)的架構與發展，從密度泛函理論開始，到後來的幾種交換能近似法，如局域密度近似法或是廣義梯度近似法。在第三章中，我們將先從最基本的自旋軌道耦合效應開始講起，之後便對因為加電場所引起的 Rashba 效應建構簡單物理的模型，而在此章的最後則是對拓樸絕緣體進行一些介紹與討論。

到了第四章則開始進入計算結果的分析與討論，我們將對 Bi_2TeI 、 Bi_4Se_3 以及 Bi_3Se_4 三種有機會成為拓樸絕緣體的材料進行第一原理的計算，以期待能夠由材料的能帶結構判斷其是否為拓樸絕緣體。而第五章則將先分別計算 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 及 Bi_2Se_3 之塊材與薄膜之能帶結構，試圖從其薄膜結構中找出拓樸態。在第五章的後面我們將一垂直於薄膜平面的電場加入 Bi_2Se_3 的薄膜中，並藉由改變外加電場的大小來觀察電場是否能產生新的拓樸態，以及其對於能帶結構的影響。最後我們將計算以及分析所得到的結論寫入本文的第六章。

第二章 第一原理的理論計算



第一原理是個只需要知道系統的組成原子、原子之間的排列方法、原子間距以及一些最為基本的物理量，即可在以量子力學為基礎出發點下，進行計算推演，以得到波函數，進而推導許多物理量值的一種方法。不過也由於出發點過於基本，因此需要非常大量的演算時間，在早期並不被大家所接受，但是隨著電腦運算能力不斷的進步，第一原理的地位也越加地重要。

如今，人類對於材料的討論尺度不斷往原子等級前進，因此要在實驗上實際執行所要付出的代價也隨之增加。在很多時候瑞先使用第一原理的方法預測結果，對於成本的節省會有很大的幫助。

然而，以最基本的量子力學出發，則會因為計算量過於龐大而無法對真實材料進行計算，因此人們發展了許多的近似方法，例如密度泛含理論 (Density Functional Theory)、處理交換能的局域密度近法 (Local Density Approximation, LDA)、或者是廣域密度泛函近似法 (General Gradient Approximation, GGA)，在本章之中都將依序介紹之。而在本論文中我們的計算皆將採用廣域密度近似法來處理交換能，並且使用平面波展來展開波函數。

2-1 密度泛函理論

密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 是在目前的電子結構計算領域中，是一個相當廣為使用的一個近似方法。此方法是在 1964 年時由 Hohenberg 和 Walter Kohn 所提出 [2-1][2-2]。在這之前多直接由量子力學出發，多電子系統是

由波函數來進行描述，然而當系統的電子增加時，斯萊特行列式將會過於巨大以至於無法計算。因此必須發展出一套近似方法來處理多電子系統的問題。

在任一多體系統中，基態總能 E_{gs} (ground-state energy)為基態電荷密度 $n(\mathbf{r})$ 的泛函。因此可將基態總能 E_{gs} 寫成一個由電荷密度所唯一決定的泛函，若將基態電荷密度 $n(\mathbf{r})$ 帶入，會得到此多體系統最小的基態總能。亦即，只要得知了系統的在基態下的電荷密度，就可以確定系統的基態總能。

在 1965 年時，Kohn 和 Sham 將位能分成了三個部分，各別為電子與電子、電子與原子核以及原子核之間的三種庫倫位能[2-3]。

我們首先來看到原子核之間的位能。由庫倫定律可以得知兩個點電荷相間的位能。令兩電荷分別為 q_1 以及 q_2 ，而彼此間的距離為 r_{12} ，我們可以得庫倫位能為(定義無限遠處為零位面)

$$U = \frac{k_c q_1 q_2}{r_{12}} \quad (2.1)$$

其中 k_c 為庫倫常數再將所有原子核之間的位能加總起來即可得

$$U_{nu-nu} = \frac{1}{2} k_c e^2 \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} \quad (2.2)$$

其中 e 為電子電荷， R_{ij} 為原子核 i 與 j 的距離， Z_i, Z_j 為原子核 i, j 之原子量。接下來我們亦可把單一個電子與系統內所有原子核之間的位能寫成

$$V_{nu}(\mathbf{r}) = -k_c e^2 \sum_i \frac{Z_i}{|R_i - r_i|} \quad (2.3)$$

其中 R_i 為電子與原子核位置， r_i 為電子位置，令電子的體積密度為 $n(\mathbf{r})$ ，則可得到系統內所有電子與系統內所有原子核的庫倫位總可以寫成

$$U_{el-nu} = \int V_{nu}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dV \quad (2.4)$$

接下來就剩下電子彼此之間的位能需要處理，由庫倫定律可知電子若分別處在 \mathbf{r} 與 \mathbf{r}' 之間的位能就可以寫成

$$\frac{k_c e^2 n(\mathbf{r}) dV'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.5)$$



因此每個電子在位置 \mathbf{r} 的位能就可寫成

$$\varphi(\mathbf{r}) = k_c e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}') dV'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (2.6)$$

由此我們可推導出電子間的庫倫總位能為

$$U_{el-el} = \frac{1}{2} \int \varphi(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dV \quad (2.7)$$

我們可由以上三個式子描述系統的位能，但若要完整的寫出系統的總能，還必須寫出電子的動能。我們知道波函數的平方代表點子在空間中出現的機率，故可知一個電子在所有空間中出現的機率總合為一。

$$\int P(\mathbf{r}) dV = \int \psi_i(\mathbf{r}) \psi_j^*(\mathbf{r}) dV \quad \text{for } i \neq j \quad (2.8)$$

電子密度可由個別軌域的電子數 f_i 乘上波函數的平方得到

$$n(\vec{x}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.9)$$

再將上式結合量子力學的動能算符，可以得到系統電子的總動能為

$$T_{el} = \sum_i f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \right) dV \quad (2.10)$$

不過電子的並不會固定的分佈在空間中，上面指的電子密度只是電子密度在空間分布的平均值，故會與真正的結果有所誤差，為了要得到更為精確的結果，我們在此必須加入交換-相關係數(exchange-correlation)去修正電子間的作用。

$$E_{xc} = \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) dV \quad (2.11)$$

由於原子核的質量是電子的 1836 倍，故可推知其動能項必定非常的小，在此我們選擇忽略。若將上五個式子合併，即可得到系統的總能為

$$E[\psi(\mathbf{r})] = U_{nu-nu} + U_{el-nu} + U_{el-el} + T_{el} + E_{xc} \quad (2.12)$$

$$E[\psi(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} k_c e^2 \sum_{i \neq j} \frac{z_i z_j}{R_{ij}} + \int V_{nu}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dV + \frac{1}{2} \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) dV \\ + \sum_i f_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) \right) dV + \int \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) dV \quad (2.13)$$

由變分可知，當總能為最小值時須滿足

$$0 = \frac{\delta}{\delta\psi_i^*(\mathbf{r})} (U_{nu-nu} + U_{el-nu} + U_{el-el} + T_{elec} + E_{xc} - \sum_i \lambda_i \int \psi_i(\mathbf{r})\psi_i^*(\mathbf{r})dV) \quad (2.14)$$

經過簡化後可寫成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + [V_{nu}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \varepsilon'_{xc}(n(\mathbf{r}))]\psi_i = \frac{\lambda_i}{f_i}\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

(式 2.15) 即為薛丁格方程式 (Schrödinger Equation)，可寫成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

其中 $V(\mathbf{r}) = V_{nu}(\mathbf{r}) + \varphi(\mathbf{r}) + \varepsilon'_{xc}(n(\mathbf{r}))$ ， $\varepsilon_i = \frac{\lambda_i}{f_i}$ 。

若要得到系統的總能，就先須找到波函數，如果能夠先確定上式的系統總位能 $V(\mathbf{r})$ ，則可從薛丁格方程式中求出波函數 $\psi_i(\mathbf{r})$ 。最關鍵的問題在於要求得總位能，就必須先得到電子密度 $n(\mathbf{r})$ 。故在最開始計算的時候就必須先猜測電子密度 $n_{in}(\mathbf{r})$ ，於是便可藉由 Poisson's equation 求出 $\varphi(\mathbf{r})$ ，隨之變得可得到總位能 $V(\mathbf{r})$ 進而求出波函數 $\psi_i(\mathbf{r})$ 。當知道波函數時我們又可計算出新的電子密度 $n_{out}(\mathbf{r})$ ，再將新的電子密度與舊的對照，若相差甚多，則繼續進行以上步驟，直到兩著的誤差小至一定水準之下，便完成計算，同時也得到準確度極高的波函數。整個過程稱為自洽計算 (self-consistent) 詳細流程如 (圖 2.1) 所示。



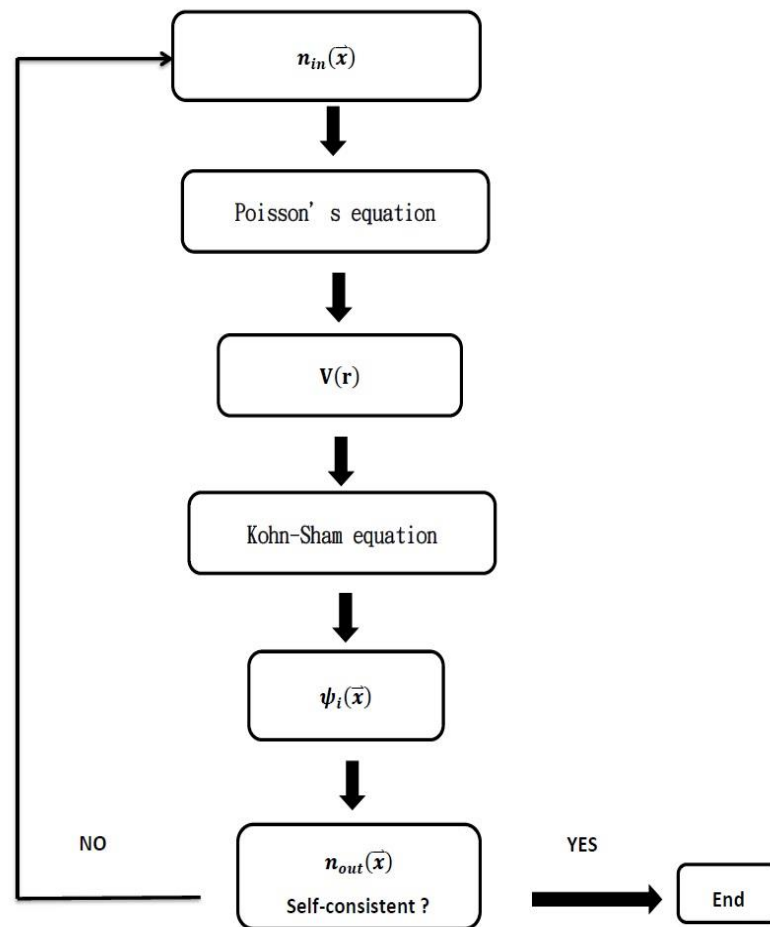


圖 2.1 自洽流程圖

2-2 局域密度近似法(Local Density Approximation)

在第一原理的計算上，最難處理也最充滿不確定性的地方是交換-相關能 (exchange-correlation energy)。因為我們並不清楚交換-相關能與電子之間的關係。局域密度近似法(local density approximation,LDA)[2-4]是假設電子密度在系統中是均勻的，不隨位置劇烈變化，可以把電子是為均勻分布在系統中的氣體。此時的交換-相關能只與電荷密度有關，能夠表示成



$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.17)$$

其中 $n(\mathbf{r})$ 是電荷密度， $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ 為在均勻電子氣中每個電子的能量，是電荷密度的函數。而我們能夠把 $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ 拆兩個部分來看，

$$\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[n(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[n(\mathbf{r})] \quad (2.18)$$

其中 $\varepsilon_x[n(\mathbf{r})]$ 是交換能，與均勻電子氣的電荷密度關係經過推導[2-5]可表示成

$$\varepsilon_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2.19)$$

而至於相關能 $\varepsilon_c[n(\mathbf{r})]$ 則無法利用推導來完成，因此對於相關能只能夠先給予一個猜測的數值，以進行計算。在局域密度近似法中，並未考量自旋對於交換-相干能的影響，而局域自旋密度近似法(local spin density approximation, LSDA)則將自旋的影響也一併考慮進去。其交換能可以表示成

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.20)$$

其中 $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 代表自旋向上的電荷密度， $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ 代表自旋向下的電荷密度。

2-3 廣義梯度近似法(Generalized Gradient Approximation)

若當系統中的電荷密度有劇烈變化時，局域密度近似法的準確性將大打折扣，此時我們必須發展出一套將電荷密度變化也一起考慮進去的交換能近似方法，即稱廣義梯度近似法(generalized gradient approximation, GGA)[2-6]。其交換能可表示成

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_{\uparrow}(\mathbf{r}), n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r}), \nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.21)$$

其中 $\nabla n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 為自旋向上的電荷密度隨空間之變化， $\nabla n_{\downarrow}(\mathbf{r})$ 為自旋向下的電荷密度隨空間之變化。此處的電荷密度變化只考慮到一次為微分項的，若是將 $\nabla^2 n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ 也考慮進去，所估計的交換-相干能將更為準確。廣義梯度近似法在計算結果上的確較



局域密度近似法來等更精確，也在使的第一原理計算取得了重大的成功。在本論文中我們皆將採取廣義梯度近似法來進行計算。

2-4 平面波展開法

若將我們得到的波函數解用平面波基底來展開，此即為平面波展開法[2-7]。

我們先將Kohn-Sham 方程式寫成

$$H_{eff}\psi(\mathbf{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

接著我們將波函數用平面波基底展開

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_q \frac{1}{\sqrt{\Omega}} c_{iq} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_q |q\rangle \quad (2.23)$$

此處基底 $|q\rangle$ 滿足正交性質

$$\langle q'|q\rangle = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \delta_{q'q} \quad (2.24)$$

將(2.23)放入(2.22)，並且利用正交性質(2.24)，我們得到

$$\sum_{bfq} c_{i,q} \langle q'|H_{eff}|q\rangle = \varepsilon_i c_{i,q} \quad (2.25)$$

此時動能項的矩陣可以簡化為

$$\langle q' | \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 | q \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |q|^2 \delta_{q'q} \quad (2.26)$$

因為我們是處於週期性的晶格位能中，故可以將等效位能用傅立葉展開式展開

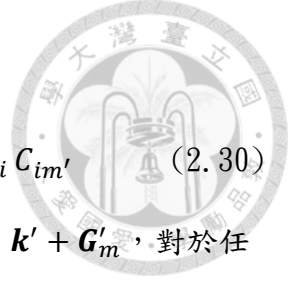
$$V_{eff}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{eff} \mathbf{G}_m \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}) \quad (2.27)$$

此處的 \mathbf{G}_m 為倒晶格向量，並可知其反傅立葉轉換為

$$V_{eff}(\mathbf{G}) = \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} d\mathbf{r} V_{eff}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

其中 Ω_{cell} 為原始晶胞的體積。而未能的矩陣元素可表示成

$$\langle q'|V_{eff}|q\rangle = \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{q'-q, \mathbf{G}_m} \quad (2.29)$$



接著我們將 Kohn-Sham 方程式用平面波的形式表

$$\sum_q C_{iq} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |q|^2 \delta_{q'q} + \sum_m V_{eff}(\mathbf{G}_m) \delta_{q'-q, \mathbf{G}_m} \right] = \varepsilon_i C_{im'} \quad (2.30)$$

我們可以知道向量間彼此有著簡單的關係 $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ 以及 $\mathbf{q}' = \mathbf{k}' + \mathbf{G}'_m$ ，對於任何的 \mathbf{k} 我們都可表示成

$$\sum_q C_{iq} \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}'_m | H_{HK} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \sum_{m'} C_{im'} H_{mm'} = \varepsilon_i C_{im'} \quad (2.31)$$

在此的 $H_{mm'}$ 可表為

$$H_{mm'} = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}'_m | H_{HK} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_m \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}_m|^2 \delta_{mm'} + V_{eff}(\mathbf{G}'_m - \mathbf{G}_m) \quad (2.32)$$

如此一來 Kohn-Sham 方程式便轉變成為矩陣的形式。也就是說若我們選定一個特定的 \mathbf{k} 向量，便可以得到相對應的波函數解以及特徵能量。但是在進行實際上的計算時，我們不可能真的使用無限多個平面波去展開波函數，因此我們必須選定一個能量來當作我們平面波基底的上限，稱之截止能量 (energy cut off)。

2-5 虛位勢 (Pseudopotential)

對一個第一原理計算來說，要得到準確的結果就必須考慮並計算系統內所有的電子，然而這種方法只適用於小系統的問題，一旦系統內的原子數目增加或者是牽扯到表面的問題，計算所需要耗費的時間將會相當長。因此會希望在解 Kohn-Sham equation 時，只處理外層價電子的部分，將內層電子與原子核視為一個虛核 [2-8]，如此整個原子就得以簡化成虛核與外層價電子，此種方法便稱為虛位勢法 (method)。也就是尋找一個虛擬的位勢來代表內層電子和原子核的等效位勢，如此便可省下大量的計算時間。如下圖所示，橫軸 r 為與原子核的距離，虛線代表真正的波函數及位勢，實線則是虛位勢及其波函數。若以與原子核的距離 r_c 為分界點，在 r_c 內的波函數震盪非常劇烈，需要相當多的平面波才能展開，計算量亦會

相當的龐大。若我們以一個平滑的虛擬波函數 $\psi_{ps}(\vec{x})$ 來代替原本之波函數，再利用 Kohn-Sham equation 將這個虛擬波函數反推回其對應的虛位勢。

選定適當的截止半徑 r_c (cutoff radius)在此就顯得相當重要，在截止半徑內的波函數將用一個平滑的函數來表示，而在截止半徑外的波函數則與真實情況完全相同，如下圖所示。考慮到波函數的連續性質，我們亦必須確認在 $r = r_c$ 時波函數的一次微分與二次微分要相同。再來，在 r_c 內電子數必須守恆，亦即在 r_c 內虛擬波函數所計算出的電子數必須與真實波函數的相同，由此條件我們可列出

$$\int_0^{r_c} \psi(\vec{x})\psi(\vec{x})^* dr = \int_0^{r_c} \psi_{ps}\psi_{ps}^* dr \quad (2.33)$$

由於位勢具有時間球對稱性，且與時間無關，經由分離變數法可寫成徑向波函數與球諧函數的乘積

$$\frac{d^2\phi_l}{dr^2} + 2\left[\varepsilon_l - V_l(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\phi_l(r) = 0 \quad (2.34)$$

經由上式解出徑向波函數 $\phi_l(r) = rR(r)$ ，以及能量本徵值 ε_l 。當我們在選擇截止半徑時必須特別注意它的範圍，其大小必須在外價電子波函數的節點半徑之內。我們若選擇越小的截止半徑，計算結果越精準，但其計算時間亦會隨之增加。當我們選擇截止半徑 r_c 後，以滿足相同的本徵值 ε_l 為前提，將原本的 $\phi_l(r)$ 改寫成 $\phi_{l,ps}(r)$ ，再將原本之位勢 $V_l(r)$ 用 $V_{l,ps}(r)$ 取代

$$\frac{d^2\phi_{l,ps}(r)}{dr^2} + 2\left[\varepsilon_l - V_{l,ps}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\phi_{l,ps}(r) = 0 \quad (2.35)$$

若將上式整理後得

$$V_{l,ps}(r) = \frac{1}{2\phi_{l,ps}(r)}\left[\frac{d^2\phi_{l,ps}(r)}{dr^2}\right] + \left[\varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] \quad (2.36)$$

於是得到我們想要的虛位勢，其確保可得到與原本相同的總能量以及徑向波函數。



假設出的虛位勢為必能計算出精確的結果，因此每個虛位勢都需要經過不斷的測試，將其計算的結果與實驗量值交叉對比，唯有經過嚴格驗證的虛位勢才可以被使用。

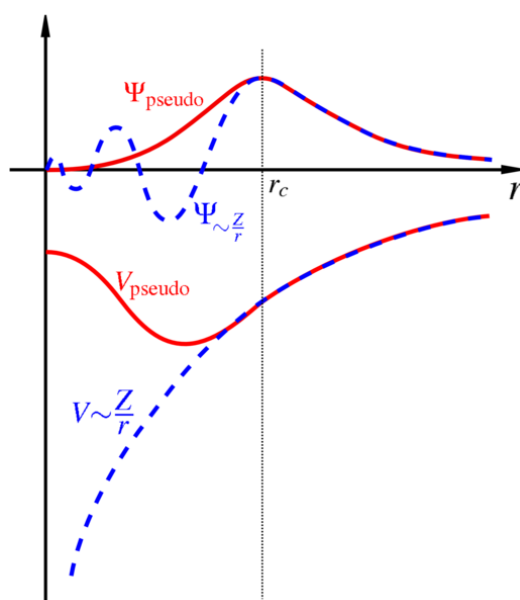


圖 2.2 虛位勢[2-9]

2-6 Projector Augmented Wave Method (PAW)

若利用平面波來展開波函數以及Kohn-Sham方程式是非常直觀且準確的一種方法，但是這種方法也存在了一些極為困擾的問題。當我們用平面波展開隨位置快速變化的位能時，會需要用到相當大能量的平面波基底，這也意味著我們最後的矩陣方程式將會非常的複雜，導致在計算尚無法負擔。因此就衍伸出了一種基於正交性質的新方法Projector Augmented Wave Method (PAW)[2-7]。事實上，PAW可以說是一種轉換的方法，它能夠將波函數投影到一個輔助的波函數基底上，然後再藉由這個輔助的波函數計算出我們想要的物理量。我們先假設一個粒子實際上的波函數為 ψ_i ，它的輔助波函數為 ϕ_i ，而這兩個波函數之間的轉換關係則為

$$|\psi_i\rangle = \gamma|\phi_i\rangle \quad (2.37)$$

Kohn-Sham方程式為

$$H|\psi_i\rangle = \varepsilon_i|\psi_i\rangle \quad (2.38)$$

接者我們將(2.38)中的波函數 ψ_i 全部用(2.37)的關係換成 ϕ_i ，在同乘以 γ^+

$$\gamma^+H\gamma|\phi_i\rangle = \gamma^+\gamma\varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (2.39)$$

由(2.39)中我們可以得到一個新的等效漢米頓算符 $\gamma^+H\gamma$ 。若我們欲求得某個物理量A，可以將此物理量的期望值用原本的波函數或著輔助波函數表示

$$\langle A \rangle = \sum_i f_n \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle = \sum_i f_n \langle \phi_i | \gamma^+ A \gamma | \phi_i \rangle$$

其中 $\gamma^+A\gamma$ 為輔助波函數的轉換算符。





第三章 相對論電子的自旋和軌道耦合

3-1 自旋和軌道耦合效應

若電子在外加電場 E 下運動，根據狹義相對論，電子將感受到一等效磁場[3-1]

$$\mathbf{B}_{eff} = -\frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{E} \quad (3.1)$$

而因電子具有自旋角動量，其漢米頓量可寫成

$$H_{so} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{eff} \quad (3.2)$$

其中 $\boldsymbol{\mu}_s$ 為自旋磁動量，量值為 $e\hbar/2m_0c$ ，而則 e 為電子帶電量， $\hbar/2\pi$ 為普朗克常數， m_0 為電子的靜止質量， c 為真空中的光速。

3-2 外加電場所造成的 Rashba 效應

3-2-1 Rashba 模型

若將電子限制在二維平面中運動，並施予一垂直於平面的外加電場，移動中的電子將感受到一等效磁場(式 3.1)。此時我們也可寫出它的自旋耦合漢米頓量

$$H_{so} = -\boldsymbol{\mu}_s \cdot \mathbf{B}_{eff} = -\frac{e\hbar E}{2m_0^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{p}) \cdot \hat{E} \quad (3.3)$$

其中 \hat{E} 為外加電場的單位向量，垂直於二維平面。在此定義出一個量值 α

$$\alpha_R \equiv \frac{eE\hbar^2}{2m^2 c^2} \quad (3.4)$$

此處我們將 z 方向定義為垂直二維平面的方向，即 $\hat{E} = \hat{z}$ ，於是我們將寫出 Rashba 自旋耦合效應的漢米頓量

$$H_R = \frac{\alpha_R}{\hbar} (p_y \sigma^x - p_x \sigma^y) \quad (3.5)$$



α_R 之量值是測量 Rashba 效應大小的重要參數，故在實驗以及理論計算上都格外重視這個參數。

3-2-2 二維自由電子氣的本徵態

首先我們先考慮整個二為自由電子氣系統的漢米頓量

$$\begin{aligned} H &= H_0 + H_R \\ &= \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\alpha_R}{\hbar} (p_y \sigma^x - p_x \sigma^y) \end{aligned} \quad (3.6)$$

因為是二維的自由電子氣，故 H_0 為單純的動能項 $\frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ 。帶入在動量空間的薛丁格方程式

$$H\psi(\mathbf{k}) = \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{\alpha_R}{\hbar} (p_y \sigma^x - p_x \sigma^y) \right] \psi(\mathbf{k}) = E\psi(\mathbf{k}) \quad (3.7)$$

可得其本徵值為

$$\begin{aligned} E(k) &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \lambda \alpha_R k \\ &= E_0 + \lambda \alpha_R k \end{aligned} \quad (3.8)$$

其中 $\lambda = \pm 1$ ， $E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ 。亦可解出其本徵態為

$$\psi(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \begin{pmatrix} e^{i\phi} \\ \lambda \end{pmatrix} \quad (3.9)$$

此處， $\tan \phi = \frac{k_y}{k_x}$ 。此外我們可得自旋在各方向的期望值為

$$\langle \sigma^x \rangle = \langle \psi(k) | \sigma^x | \psi(k) \rangle = \lambda \sin \phi \quad (3.10)$$

$$\langle \sigma^y \rangle = \langle \psi(k) | \sigma^y | \psi(k) \rangle = \lambda \cos \phi \quad (3.11)$$

$$\langle \sigma^z \rangle = \langle \psi(k) | \sigma^z | \psi(k) \rangle = 0 \quad (3.12)$$

為了更清楚的將能帶圖與 Rashba 模型連結，我們將(式 3.8)整理

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \alpha_R k$$



$$\begin{aligned}
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(k^2 \pm \frac{2km\alpha_R^2}{\hbar^2} + \frac{\alpha_R^2 m^2}{\hbar^4} \right) - \frac{\alpha_R^2 m}{2\hbar^2} \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} \left(k \pm \frac{\alpha_R m}{\hbar^2} \right)^2 - \frac{\alpha_R^2 m}{2\hbar^2} \\
 &= \frac{\hbar^2}{2m} (k \pm k_o)^2 - E_R
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

其中 k_o 為動量的偏移，其值為 $\frac{\alpha_R m}{\hbar^2}$ 。 E_R 為能帶位移，其值為 $\frac{\alpha_R^2 m}{2\hbar^2}$ ，如(圖 3-1)可看出 k_o 與 E_R 在能帶上的位置。

由(式 3.13)我們可知

$$\alpha_R = \frac{2E_R}{k_o} \tag{3.14}$$

有了此關係式，將可由能帶圖中直接計算出 α_R 之值，在 Rashba 效應中非常重要的角色。

若我們想討論因材料自身原子核的電場所引起的Rashba效應，我們必須考慮 Thomas precession修正自旋耦合的哈密頓，修正後得[3-2]

$$H_{so} = -\frac{e\hbar E}{4m_0^2 c^2} \boldsymbol{\sigma} \cdot (\mathbf{p} \times \nabla V_0) = -\frac{e\hbar E}{4m_0^2 c^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \mathbf{p}) \cdot \hat{E} \tag{3.15}$$

與原本的漢米頓差了二分之一倍，這也是所謂的包立自旋耦合項，其電場不是外加的，而是源自於材料內部的電場。

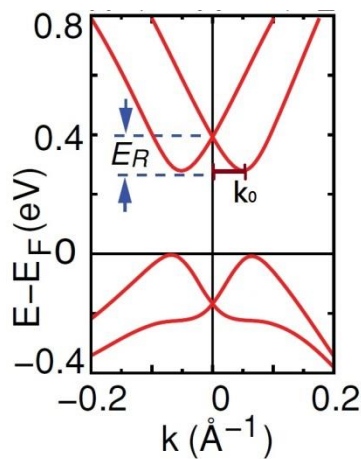


圖3-1 Rashba能帶位移示意圖，改自[3-3]



3-3 拓樸絕緣體

在一般傳統的材料中，若其不是導體，則是絕緣體。但是拓樸絕緣體 (Topological Insulator)[3-4]則是能夠同時兼具導體與絕緣體這兩種特性。事實上拓樸絕緣體的正常塊材結構會是個絕緣體，而在鄰近材料邊界的地方則會因為軌道自旋耦合效應而引起表面態(若在二維則是邊緣態)，形成通過費米能的能帶，連結導帶及價帶，使其成為導體。亦即，一個理想的拓樸絕緣體其整體來說是絕緣體，但在表面處將會變成能夠導通電子的導體。若對拓樸絕緣體施予外加電場，電流只將在其表面流動。

而當拓樸絕緣體的表面態(二維則是邊緣態)在動量空間之 Γ 處時，其與動量呈現線性關係，如(圖 3.2)中的藍線及紅線即為拓樸絕緣體在材料邊界之處所產生的表面態。

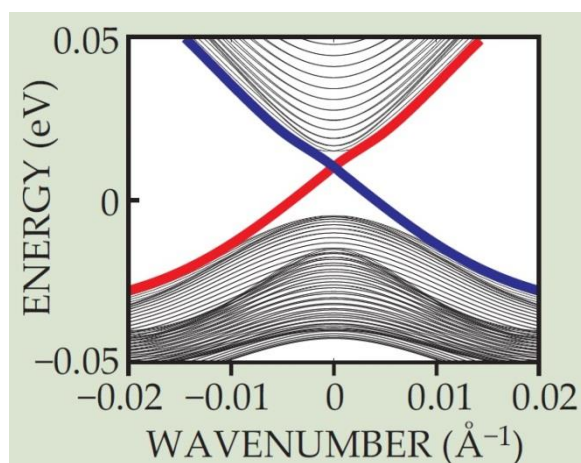


圖 3.2 拓樸絕緣體的邊緣態[3-4]

3-3-1 二維的拓樸絕緣體

最早被實驗觀測到的二維拓樸絕緣體是 HgTe/CdTe 的量子井，由於 Hg 與 Te 都是屬於非常重的元素，故這兩種元素的軌道自旋耦合效應必定很強。當軌道自



旋耦合效應很強的時候，就能夠將原本在價帶中角動量較大的的 p 軌域與在導帶中角動量較小的 s 軌域交換，形成 p 軌域成為能量較高的導帶，而 s 軌域則成為能量較低的價帶，此即能帶反轉。

在 HgTe/CdTe 的量子井的之中[3-6][3-7][3-8]，HgTe 的軌道自旋耦合效應相當強大，故能帶是屬於翻轉的狀態，而相對的在 CdTe 裡的軌道自旋耦合效應很小，為普通的半導體性質。量子井的結構如(圖 3.3. a)中所示，上下兩層為 CdTe，而這兩層的中間夾了一層 HgTe。我們可以利用變化 HgTe 的厚度，來改變軌道自旋耦合效應在整個系統中的強弱。我們先將量子井中間的 HgTe 層厚度定義為 d ，且令 d_c 為使整個系統能帶反轉的關鍵厚度。當厚度 d 小於關鍵厚度 d_c 時，整個系統的能帶性質趨近於 CdTe，能帶是正常的半導體狀態。若我們將厚度 d 不斷加厚，此時整個系統的自旋軌道耦合效應變得越來越強，當厚度 d 超過 d_c 時，整個能帶將會反轉過來，如圖(3.3. b)。

根據理論預測，當能帶反轉時，整個量子井系統將在邊界處產生兩個邊緣態 (edge state)，分別處於上下兩個邊界，且這兩個邊緣態具有相反的自旋方向 [3-9][3-10][3-11]，在動量空間的原點相交。而這兩個邊緣態將個別對電導率貢獻 e/h^2 ，故整個系統從原本在能帶翻轉後，導電率將提升 $2e/h^2$ 。

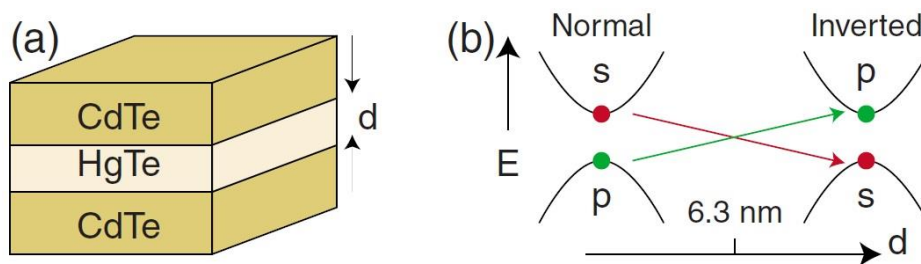


圖 3.3 (a)HgTe/CdTe 量子井的結構圖(b) HgTe/CdTe 量子井的能帶示意圖[3-2]



3-3-2 三維的拓樸絕緣體

材料在三維空間中，同樣有機會產生拓樸絕緣體的狀態。在實驗中已偵測到的三維拓樸絕緣體有 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0.07 < x < 0.22$)、 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 等材料[3-12][3-13]。這些材料在邊界所產生的表面態，其能量將與到晶格空間呈現性關係，形成一個狄拉克錐(Dirac cone)[3-14][3-15][3-16]，如(圖 3.4. b)。在費米面與兩條能帶截成一個圓形，如圖(3.4. a)，而在這個圓上，電子的自旋方向會與倒晶格向量相互垂直，這就是拓樸絕緣體表面態特殊的自旋結構。當然也因為這樣子的表面態，使得價帶與導帶之間有了連結，增加了材料的導電率，讓其表面態得以導通電子。

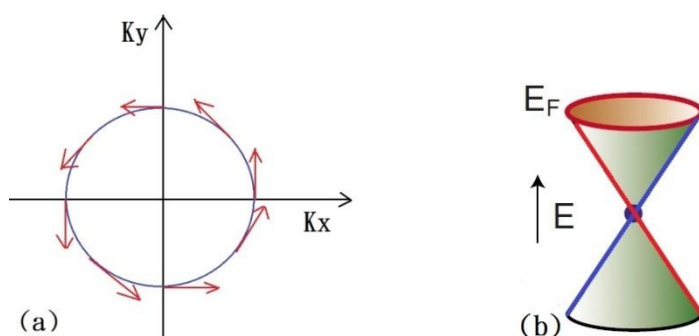


圖 3.4 (a)三維拓樸絕緣體自旋方向與動量空間關係 (b)狄拉克錐[3-16]

第四章 尋找 Bi_2TeI 、 Bi_4Se_3 以及 Bi_3Se_4 的拓樸態

近年來有相當多的材料被預測為拓樸絕緣體，許多團隊也紛紛投入理論計算與實驗量測之中。台大凝態科學中心的周方正博士對 Bi_2TeI 、 Bi_4Se_3 與 Bi_3Se_4 這三種材料做了實驗上的晶格成長，我們也受到了周方正博士的啟發，進而對以上三種材料進行了完整的第一原理計算，想藉此尋找新的拓樸絕緣體材料。

4-1 Bi_2TeI 塊材的能帶結構

目前已有人預測 Bi_2TeI 可能會是新一代的拓樸絕緣體[4-1]。目前所尋找到的拓樸絕緣體大多都是類 Bi_2Se_3 的結構，因此 Bi_2TeI 這種新結構被為預測成為拓樸絕緣體自然引起不少人的關注。

Bi_2TeI 是一種排序為 Bi-I-Bi-Te-Te-Bi-I-Bi 的層狀結構，如圖(4.1)所示，可以看成由多個二維平面所構成的晶體。若我們將其最外面的兩層 Bi 去掉，剩下將會是兩組的 BiTeI 。在此我們將把最外層的 Bi 命名為 Bi_A ，內層的命名為 Bi_B 。 Bi_B 與 Te 之間的距離為 3.05 \AA ，是整個晶胞中最靠近的兩顆原子，故彼此之間鍵結相當強烈。而 Bi_A 與 I 的鍵結就為較大的 3.63 \AA 。 Bi_2 與 I 之間則是相距 3.38 \AA ，Te-Te 之間的鍵結是 3.65 \AA 。 Bi_2TeI 的結構屬於 $C2/m(\text{No.12})$ 的群。而 Bi_2TeI 的晶格向量如(表 4.1)所示。

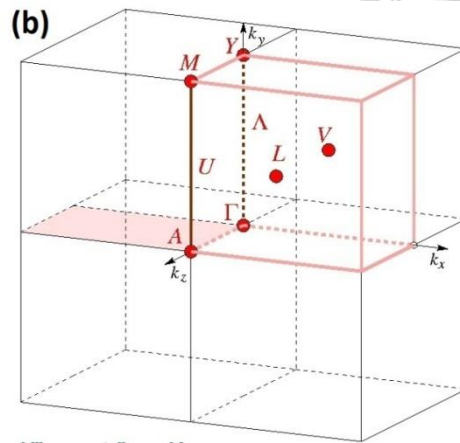
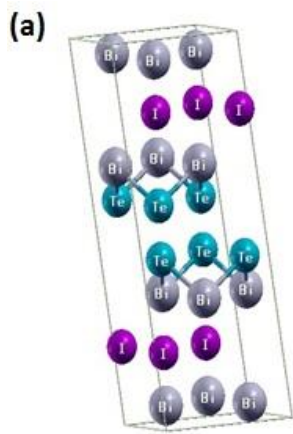


圖 4.1 (a) Bi_2TeI 的晶格結構 (b) Bi_2TeI 的倒晶格結構[4-2] (c) Bi_2TeI 薄膜的倒晶格空間

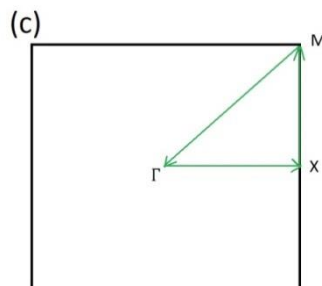


表 4.1 Bi_2TeI 的晶格向量

| a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|-------|-------|--------|
| 7.586 | 0.000 | 0.000 |
| 0.000 | 4.380 | 0.000 |
| 0.000 | 0.000 | 17.560 |

在沒有考慮自旋耦合效應的情況下，我們用能量由 0eV 至 250eV 的平面波當作基底展去開波函數，能量收斂參數 ΔE 設為 10^{-5} ，而倒晶格空間的網格設定為 $8 \times 14 \times 6$ 的情況下，我們分別計算不考慮自旋軌道耦合效應以及考慮自旋軌道耦

合效應的能帶圖，依序為(圖 4.2)與(圖 4.3)。此後在本文之中，我們將會把圖中的自旋軌道耦合效應(spin orbital coupling)簡稱為 SOC。

我們可以從(圖 4.2)看出，在不考慮自旋軌道耦合效應的 Bi_2TeI 塊材中，其導帶的能量最低點與價帶的能量最高點都在倒晶格空間的 A 點上，如此電子從價帶跳要到導帶並不需要而外的動量，屬於直接能帶(direct band gap)，能隙為 0.2 eV，且知道價帶在 A 點附近的等效質量相當大。但是再加上了自旋軌道耦合效應後，情況大為改變了。由(圖 4.3)中可發現，導帶的能量最低點與價帶的能量最高點由 A 點跑到 $\Gamma - Y$ 的中間。原本在價帶的最高點有兩條能帶重疊，但在加了自旋軌道耦合效應後重疊及消失了，能隙也較原本降低許多，只剩下 35 meV。

我們知道，若要尋找一個拓樸絕緣體候選材料，這個材料在塊材的情況下一必須是絕緣體，不然就不可能在靠近表面的地方出現表面態(surface states)。至少在 Bi_2TeI 中我們看到了能隙的出現，在這裡給了我們繼續往下討論 Bi_2TeI 的理由。

藉由比較有無考慮軌道自旋耦合效應的能帶圖，我們可知自旋耦合效應在 Bi_2TeI 的系統扮演相當重要的角色。這種趨勢也確實符合拓樸絕緣體的基本要求，即是自旋耦合效應在系統中的影響必須非常強大。若我們以原子角度來分析， Bi_2TeI 的自旋耦合效應是可以預期的。Bi 的原子序為 82，屬於原子量相當大的元素，所以單就鉍原子的軌道自旋耦合效應自然相當的強。然而 Bi_2TeI 系統中，光是鉍就佔了 50%的原子組成，自然可推測整個系統中的軌道自旋耦合效應影響會相當的大。

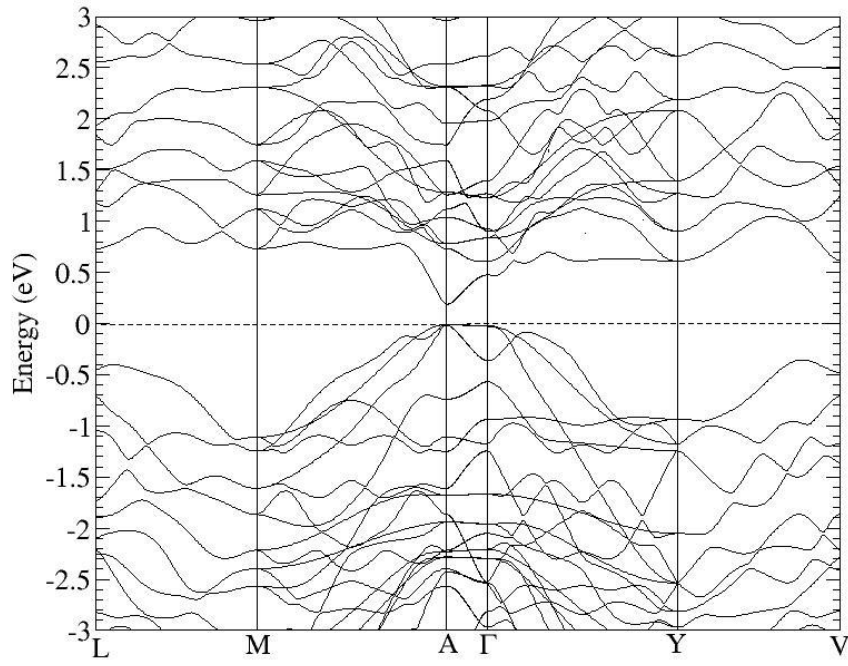
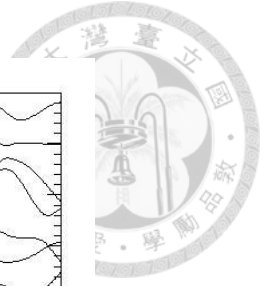


圖 4.2 不考慮 SOC 之 Bi_2Te_1 能帶圖

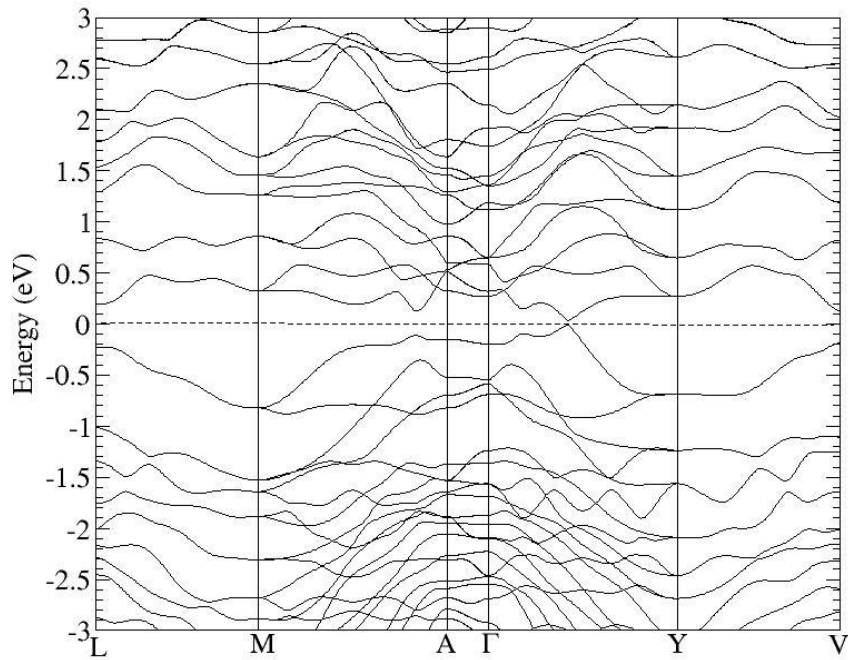


圖 4.3 考慮 SOC 之 Bi_2Te_1 能帶圖



4-2 Bi_2TeI 薄膜的能帶結構

以下我們將開始探討二維的薄膜平面。二維薄膜平面，即晶格只在兩個維度所構成的平面中無限次的重複。在此我們將垂直於這個平面的方向軸定義為 z 軸。當然在 z 軸方向並不是沒有長度的，只不過在這個方向並不會無限制的延伸，我們可以想成在這方向的上方及下方各有一個無限厚的真空層，如此便會有許多因為此方向遇到真空層的邊界條件而產生的效應出現，這也正是二維系統的迷人之處。

在 VASP 這套軟體僅能計算具有無限週期重複的系統，然而在現實中的 z 軸方向只有無限厚的真空層，並沒有週期可言，所以我們必須在 z 方向上製造出一個週期，且須保留薄膜上下兩層的無限厚真空層效果。在此使用的方式是將薄膜與薄膜之間加上 15 \AA 厚的真空層，因為經過測試後發現在層與層之間相距 15 \AA 以上，彼此的影響將會變得相當低，故我們可以把 15 \AA 厚的真空層近似為無限大的厚度，兩者對系統物理量的貢獻並不會有顯著的差異。若再增加真空層的厚度，我們在計算時將會需要相當多的平面波來當作基底來展開波函數，如此便需要耗費相當多的時間及資源在運算上面，甚至會超過機器所能負擔的記憶體，故在此我們選擇了 15 \AA 的厚度。

如(圖 4.4)，在垂直 Bi_2TeI 薄膜平面方向加上了 15 \AA 的真空層，也就是說一個單位晶胞在 z 方向的向量變成原本的晶格向量加上 15 \AA 的長度。因為在這個方向也為無限的週期重複，所以在這個晶胞平面的上方及下將會被真空層覆蓋。

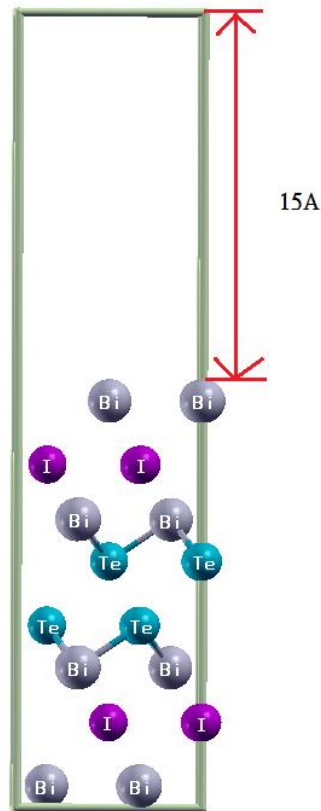


圖 4.4 Bi_2TeI 的薄膜與真空層

在定義完了二維薄膜平面之後，我們便開始計算 Bi_2TeI 的薄膜系統，分別計算了1至8層之薄膜厚度的能帶結構，以下我們將簡稱一層薄膜為一個QL。一層薄膜的意思就是將一個最小晶胞上下都接上真空層，其物理可等效於一個只有最小晶胞厚的薄膜。

當在做計算薄膜時，我們選取了能量由0 eV至250 eV的平面波當作基底展去開波函數，能量收斂參數 ΔE 設為 10^{-5} ，而倒晶格空間的網格設定為 $3 \times 5 \times 1$ 的情況下，我們分別計算不同厚度(1~8QLs)的能帶結構。這樣的倒空間網格以現在的第一原理計算看來是有點少，但因為是計算薄膜的超晶包，裡面有相大的比例是真空層，需要非常多的平面波展開。若網格數再增加，將會造成計算資源不足的問題。

由(圖 4.5. a)可發現 Bi_2TeI 薄膜在只有一層厚度的時候，能量最低的導帶在倒晶格 Γ 點處低於費米能，故我們可判斷 Bi_2TeI 的一層薄膜是導體。這時候因為上表面與下表面的距離只有 17.56\AA 的距離，故兩個表面產生相當強烈的耦合。

當 Bi_2TeI 薄膜的厚度增加到兩層時，這樣一來上表面與下表面的距離就變成 35.12\AA ，可預期兩者的耦合效應將會大幅降低。從(圖 4.5. b)中發現能量最低的價帶現在已經與能量最高的價帶相接處，原本在一層薄膜時還在費米能階上 22 meV 的鈍 V 型能帶，現在已經跑到低於費米能階 74 meV 的位置，整體能帶的趨勢就是導帶較一層厚度時來的更接近費米能。再者，可以發現因為薄膜的厚度變厚，系統內電子數增加，所造成能帶密度的增加。而當我們把厚度加到三層時，原本在倒晶格空間 Γ 點上的鈍 V 型能帶變得更加尖銳，也就是等效質量變得更小了，如(圖 4.5. c)。除此之外能帶結構並未有大幅度的改變。

在倒晶格空間 Γ 點上的 V 型能帶原本具有簡併態，這即是被時間反轉對稱 (time reversal symmetry) 保護而形成簡併態，稱之克拉瑪對 (Kramers pairs)。而當厚度到了五層時，原本的克拉瑪簡併被打開，由此可推斷時間反轉對稱在這時候已經被破壞。事實上我們可以看到不只有 V 型能帶的克拉瑪簡併被打開，有許多條能帶的克拉瑪簡併也同樣被打開了。

事實上，我們可以發現 Bi_2TeI 的薄膜厚度在超過二層之後，在 Γ 點費米能階下的那條能帶的能量與動量為線性關係，在能帶的幾何形狀及位置的確符合我們要尋找的拓樸絕緣體之重要能帶特徵—狄拉克錐 (Dirac cone)。

但是單就幾何形狀相似這樣是不夠的，靠近 Γ 能帶上的自旋方向必須垂直於其所在的倒晶格向量且不能有垂直平面的自旋分量(即自旋不能有 z 方向的分量)，這樣我們才能確定這是一個狄拉克錐 (Dirac cone)。於是我們檢視了 Bi_2TeI 的 2 至 4 層薄膜之對應到 V 型能帶波的函數自旋向量在垂直於薄膜所在平面的方向(即 Z 方向)，其結果如(表 4.2)。由(表 4.2)可以看出除了 2 層薄膜在 $\overline{\Gamma M}$ 方向的分量較

接近零，僅有 0.013，其他的值皆在 0.046~0.198 之間徘徊。(表 4.3)則為不考慮 Z 方向的自旋分量與倒晶格空間向量的角度(即自旋向量在平面上投影與倒晶格空間向量的幾角度)。我們可以發在(表 4.3)中只有在 2 層薄膜的 $\overline{\Gamma M}$ 方向以及 4 層薄膜的 $\overline{\Gamma X}$ 方向與倒晶格向量的角度比較接近 90 度，兩者的角度分別為 80.3 度以及 -78.5 度，其他的皆與 90 度相距甚遠。

經由上述資料推演，我們可以斷定這個 V 型能帶並不是一個狄拉克錐，也就是說我們並無法在 Bi₂TeI 的薄膜結構中尋找到拓撲絕緣體最重要的能帶結構特，故在我們在我們的計算中，不論是塊材或薄膜，都沒有找到 Bi₂TeI 的拓撲絕緣態。

表 4.2 Bi₂TeI 的 V 型能帶對應的波函數在費米面上 S_z 的佔據數(occupy number)

| | $S_z(\overline{\Gamma M})$ | $S_z(\overline{\Gamma K})$ |
|------|----------------------------|----------------------------|
| 2QLs | 0.198 | 0.013 |
| 3QLs | -0.138 | -0.045 |
| 4QLs | -0.046 | 0.252 |

表 4.3 Bi₂TeI 的 V 型能帶在對應的波函數之自旋分量與倒晶格向量的角度

| | $\theta(\text{degree})_{\overline{\Gamma M}}$ | $\theta(\text{degree})_{\overline{\Gamma X}}$ |
|-----|---|---|
| 2QL | 64.7 | 80.3 |
| 3QL | -50.9 | 0.3 |
| 4QL | -78.5 | -11.9 |

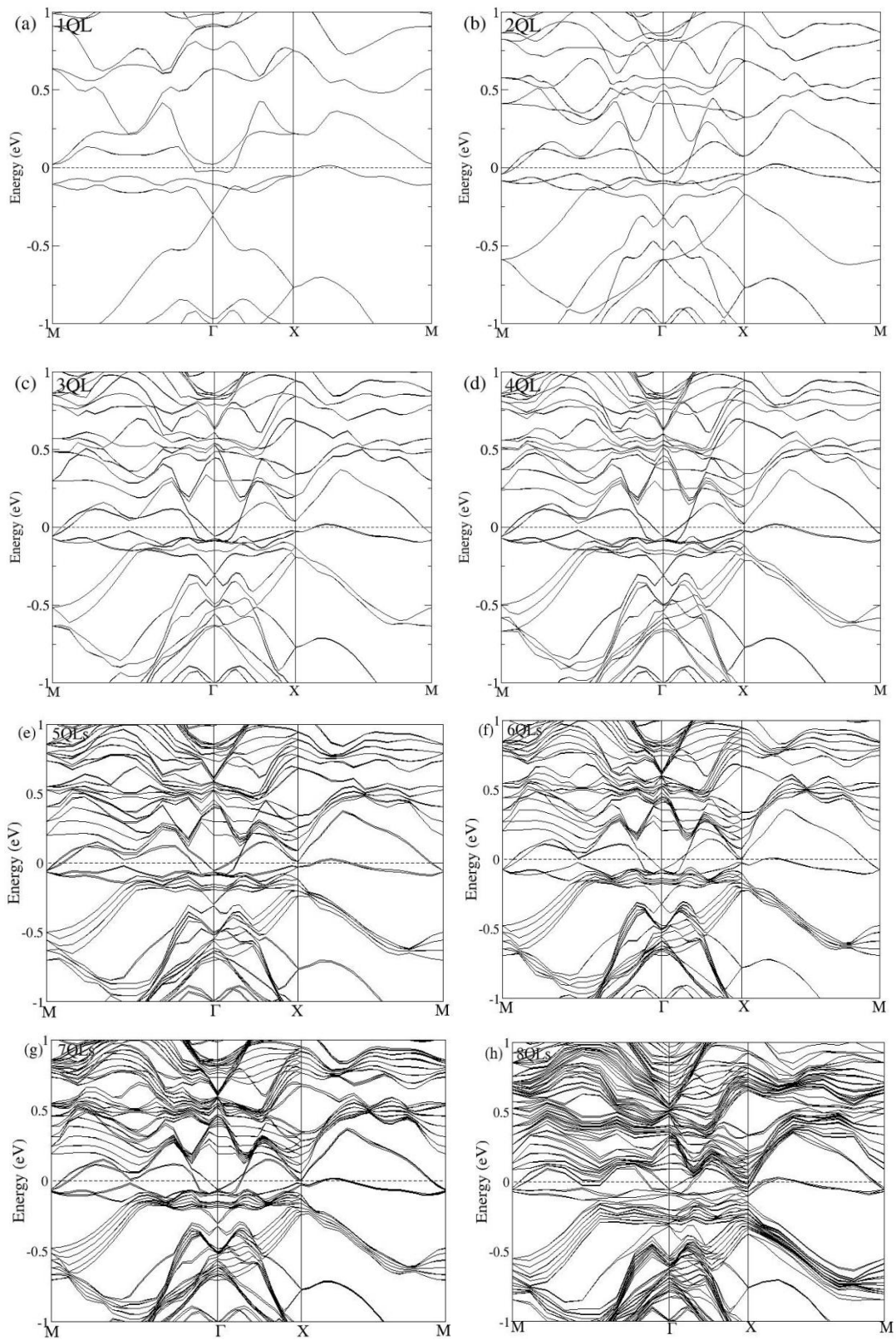


圖 4.5 Bi_2TeI 薄膜在不同厚度的能帶圖(a)~(h)分別對應到 1~8QLs



4-3 Bi_4Se_3 塊材的能帶結構

Bi_4Se_3 的最小晶胞是個菱形六面體 (rhombohedral lattice)，如 (圖 4.6. a)，一個最小晶胞由四個 Bi 原子及三個 Se 原所組成。 Bi_4Se_3 之精確位置參數如 (表 4.4) 中所示，屬於 R-3m 群 (No. 166)，a 軸長 4.225 Å，c 軸長 39.93 Å。

當我們選用包含三個最小晶胞的六角晶胞時，我們可以將 Bi_4Se_3 的塊材看成是一組 Bi_2Se_3 加上兩層的 Bi 薄膜，如 (圖 4.6. b)。將原子們依照順序排列，即為 Bi-Bi-Se-Bi-Se-Bi-Se，前面的兩個 Bi 就是兩層獨立的 Bi 層，彼此之間的距離只有 3.04 Å，故相互的鍵結相當之強烈。而 Bi-Bi 層與 Bi_2Se_3 之間最近的距離則是 3.43 Å，兩者的距離並不算是太近，但也還是有者不算是弱的影響力存在。此時一個最小晶胞內含有 21 個原子，是個非常大的數目，所以在計算上我們不可能使用這種晶胞進行計算。但是在計算薄膜時這種超晶胞的好處就顯現出來了，因為這種晶胞彼此之間的邊界是直線的，如此便能輕易地去定義薄膜的厚度。

表 4.4 Bi_4Se_3 原子位置參數

| atom | Wyck | x | y | z | occupancy |
|------|------|---|---|-------|-----------|
| Bi1 | 6c | 0 | 0 | 0.144 | 1 |
| Bi2 | 6c | 0 | 0 | 0.287 | 1 |
| Se1 | 6c | 0 | 0 | 0.417 | 1 |
| Se2 | 3a | 0 | 0 | 0 | 1 |

表 4.5 Bi_4Se_3 晶胞的軸向量

| a | b | c |
|---------------|---------------|---------------|
| 2.1124998269 | 1.2196523444 | 13.3099993080 |
| -2.1124998896 | 1.2196524520 | 13.3099993080 |
| 0.0000000627 | -2.4393047964 | 13.3099993080 |

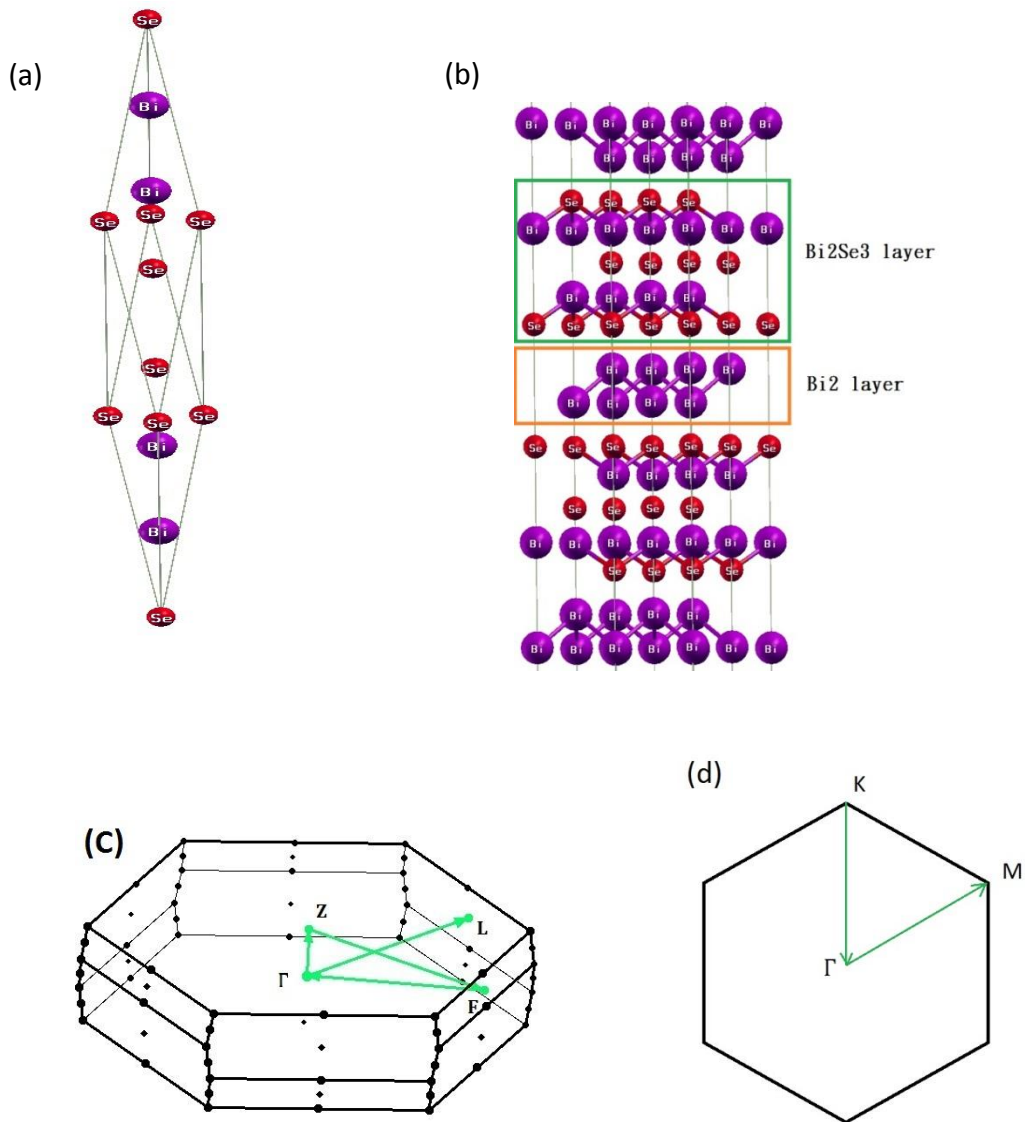


圖 4.6 (a) Bi_4Se_3 的菱形六面體晶胞 (b) Bi_4Se_3 的六角晶胞 (c) Bi_4Se_3 的倒晶格結構 (d) Bi_4Se_3 薄膜的倒晶格

我們選取了能量由 0 eV 至 400 eV 的平面波當作基底展去開波函數，能量收斂參數 ΔE 設為 10^{-5} ，而倒晶格空間的網格設定為 $15 \times 15 \times 15$ ，我們分別計算不考慮軌道自旋耦合效應與考慮軌道自旋耦合效應的 Bi_4Se_3 能帶結構。

由(圖 4.7)中我們可知道在不考慮自旋軌道耦合效應時， Bi_4Se_3 的塊材是個半導體，價帶的能量最高點與導帶的能量最低點並不在相同的倒晶格點，能隙大小為 22 meV，屬於直接型能帶(direct band gap)。

然而，在我們加上了軌道自旋耦合效應之後，由(圖 4.8)可以發現 Bi_4Se_3 的塊材變成了導體。其實這結果也並不令人意外，因為在這個材料中 Bi 原子占的比重實在是非常的大，導致整個材料的性質較為偏向金屬。在倒晶格空間中的 Γ 點上我們可以看到有一個到 U 的能帶，這條能帶有部分的地方是超過費米能的，所以我們可以知道 Bi_4Se_3 塊材在倒晶格空間的 Γ 處有電洞(electron hole)存在。

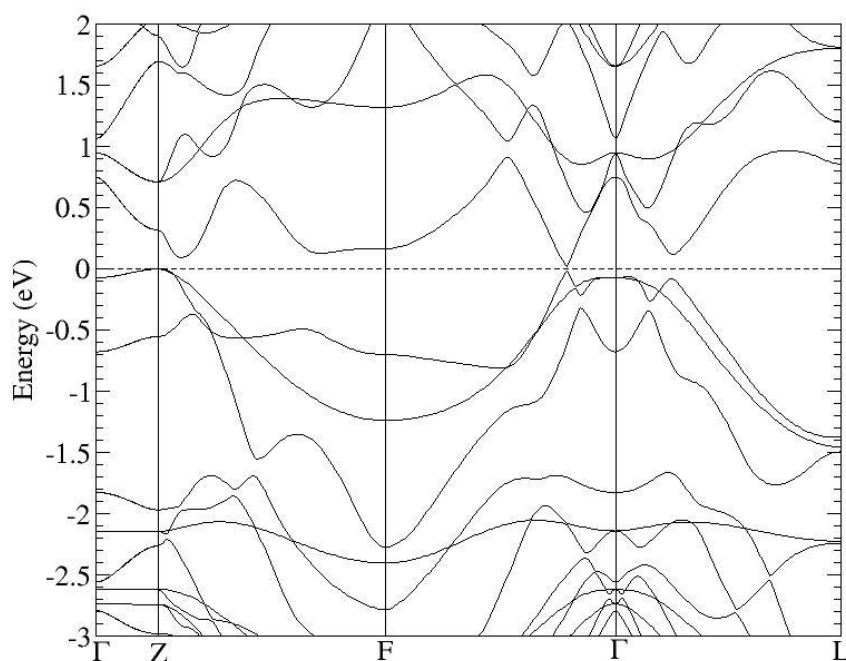


圖 4.7 Bi_4Se_3 塊材不考慮 SOC 的能帶圖

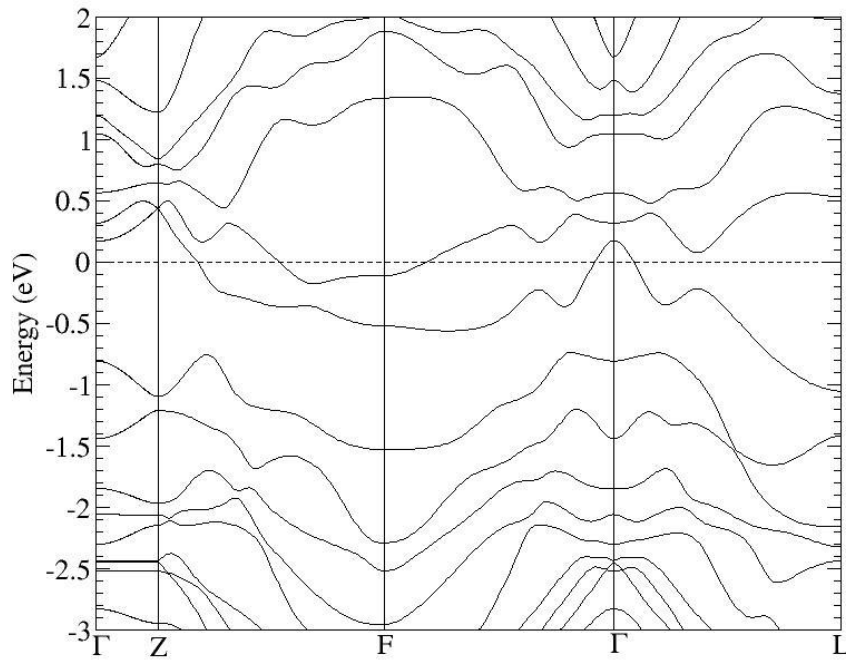
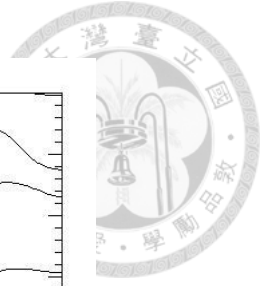


圖 4.8 Bi_4Se_3 塊材在考慮 SOC 時的能帶圖

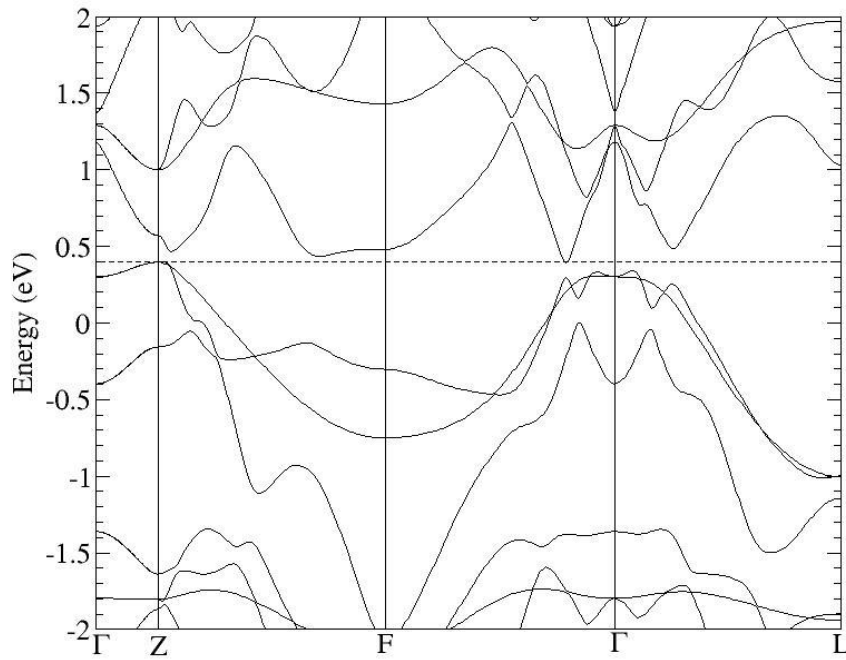


圖 4.9 Bi_4Se_3 塊材在原子位置優化後不考慮 SOC 的能帶圖

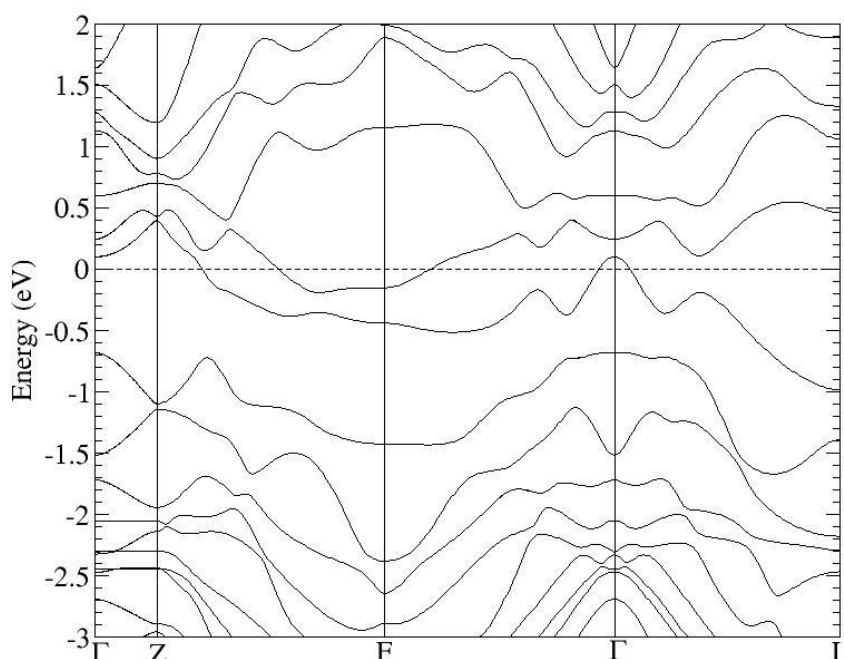
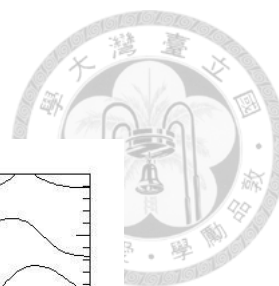


圖 4.10 Bi_4Se_3 塊材在原子位置優化後考慮 SOC 的能帶圖

由於我們在尋找拓撲絕緣體的第一步，就是要先找到該材料的塊材必須是一個低能矽的半導體，如此才有繼續討論這個材料的必要性。然而，我們現在計算的 Bi_4Se_3 塊材在加上了軌道自旋耦合效應後，竟然是個導體。所以我們更進一步的做了原子位置優化。原子位置優化即為始給予晶格上的原子一些微小的初始動能，讓它們隨意移動，然後尋找它們之間能量最低的相對位置，最後將這個相對的能量最低點位置視為新的晶體結構再去進行第一原理的計算。

(圖 4.9)為晶格優化過後且不考慮自旋軌道耦合效應的 Bi_4Se_3 塊材能帶圖，我們可以看到在原子位置優化過後 Bi_4Se_3 的塊材竟然變成了一個導體，價帶的能量最高點在 Γ 上，而導帶的能量最低點落在 $F-\Gamma$ 之間，兩者之前有 3.6 meV 的重疊。

由圖(4.10)我們同樣可看到在原子位置優化過後且考慮軌道自旋耦合效應的 Bi_4Se_3 塊材依然是個導體。這也意味著原本的結構參數就已經是相當穩定的晶格結

構了，原子位置優化並未對於 Bi_4Se_3 的物理量造成太大的改變。也因為如此，所以我們回頭檢查了原子位置的變化幅度，由表(4.6)中我們可以看出原子位置變化的範圍落在 $0\sim 0.03 \text{ \AA}$ 之間，這個變化並不算大，因此也對它所呈現出的電子能帶結構並未產生變化給出相當合理的物理解釋。

表 4.6 Bi_4Se_3 原子位置參數

| atom | Wyck | x | y | z | Variation(\AA) |
|------|------|---|---|---------|---------------------------|
| Bi1 | 6c | 0 | 0 | 0.14347 | 0.0070 |
| Bi2 | 6c | 0 | 0 | 0.28697 | 0.0045 |
| Se1 | 6c | 0 | 0 | 0.41932 | 0.0308 |
| Se2 | 3a | 0 | 0 | 0.00000 | 0.0000 |

圖(4.11)為 T. Valla 等人利用態密度泛函理論透過 wien2k 軟體，對 Bi_4Se_3 塊材在考慮自旋軌道耦合效應下所計算出的能帶圖。由圖中我們可以發現，在 T. Valla 等人的計算結果中， Γ 稍高於費米能級的兩條能帶相互連結起來，而比較我們的計算結果圖(4.8)，發現這兩條能帶並未相互連結。在 T. Valla 等之計算結果中，F 點附近的局部低點較我們的計算結果更靠近 F 點。但不論在何者的計算中，皆顯示 Bi_4Se_3 塊材是個導體，而我們對 Bi_4Se_3 的討論也隨者加上軌道自旋耦合效應的導體能帶而在此告一個段落，因為根據理論 Bi_4Se_3 不會是一個好的拓樸絕緣體候選材料。

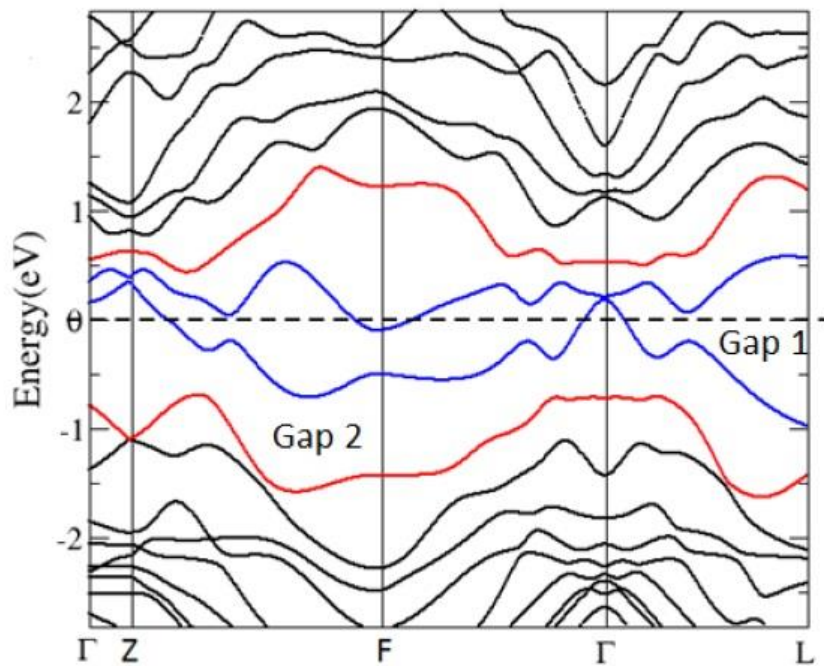
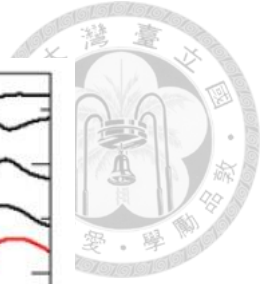


圖 4.11 T. Valla 等人利用 wien2k 軟體計算出的 Bi_4Se_3 能帶圖[4-3]

4-4 Bi_3Se_4 塊材的能帶結構

Bi_3Se_4 的晶格結構可以想成是把前一個小節討論的 Bi_3Se_4 之中的 Bi 原子與 Se 原子互換位置。從圖(4.12. a)我們可以觀察到 Bi_3Se_4 的最小晶胞同樣也是個菱形六面體(rhombohedral lattice)，裡面包含了三個 Bi 原子以及四個 Se 原子。屬於 R-3m 的群(No. 166)。

如果我們選取包含三個最小晶胞的六角晶胞(hexagonal lattice)，如圖(4.12. b)所表示，我們亦可以將 Bi_3Se_4 看成是一層一層的層狀結構，只是在 Bi_3Se_4 塊材之中層與層之間的距離都不會太遠，也就是說層與層彼此的作用力當相當的強大。在 Bi_3Se_4 中相鄰的兩個 Se 層，其原子彼此間最近的距離為 3.28 \AA ，故彼此鍵結相當的強烈。

雖然在之前所計算的 Bi_3Se_4 塊材是呈現導體的結果，但是如果我們將 Bi_3Se_4 塊材與上個小節所討論的 Bi_4Se_3 塊材相比，會發現 Bi 原子的比重較為小，因此推測其結果將較為有機會是個絕緣體或者是半導體。

在此我們選取了能量由 0 eV 至 300 eV 的平面波當作基底展去開 Bi_3Se_4 塊材的波函數，能量收斂參數 ΔE 設為 10^{-5} ，而倒晶格空間的網格設定為 $12 \times 12 \times 12$ ，我們分別計算不考慮軌道自旋耦合效應以及考慮軌道自旋耦合效應的 Bi_3Se_4 塊材能帶結構。

我們能夠藉由由圖(4.13)中看出，不考慮軌道自旋耦合效應的 Bi_3Se_4 塊材的費米能落在比上方最低能量的導帶高一點的地方，亦即 Bi_3Se_4 塊材在這種情況的計算下，其結果為半導體。價帶的最高能量點出現在倒晶格空間的 Z 點上，其形狀為倒 V 型，而在 Z 點處的導帶則亦是呈現 V 型，價帶與導帶彼此互為相反方向的錐形，且有著一段能隙，其大小為 0.2 eV。導帶的最低點出現在到晶格空間的 Z-F 間較靠近 F 處，這條導帶最低點的能量比價帶的最高點能量還要來的低，也就是這兩條能帶在能量上已經有所重疊了。

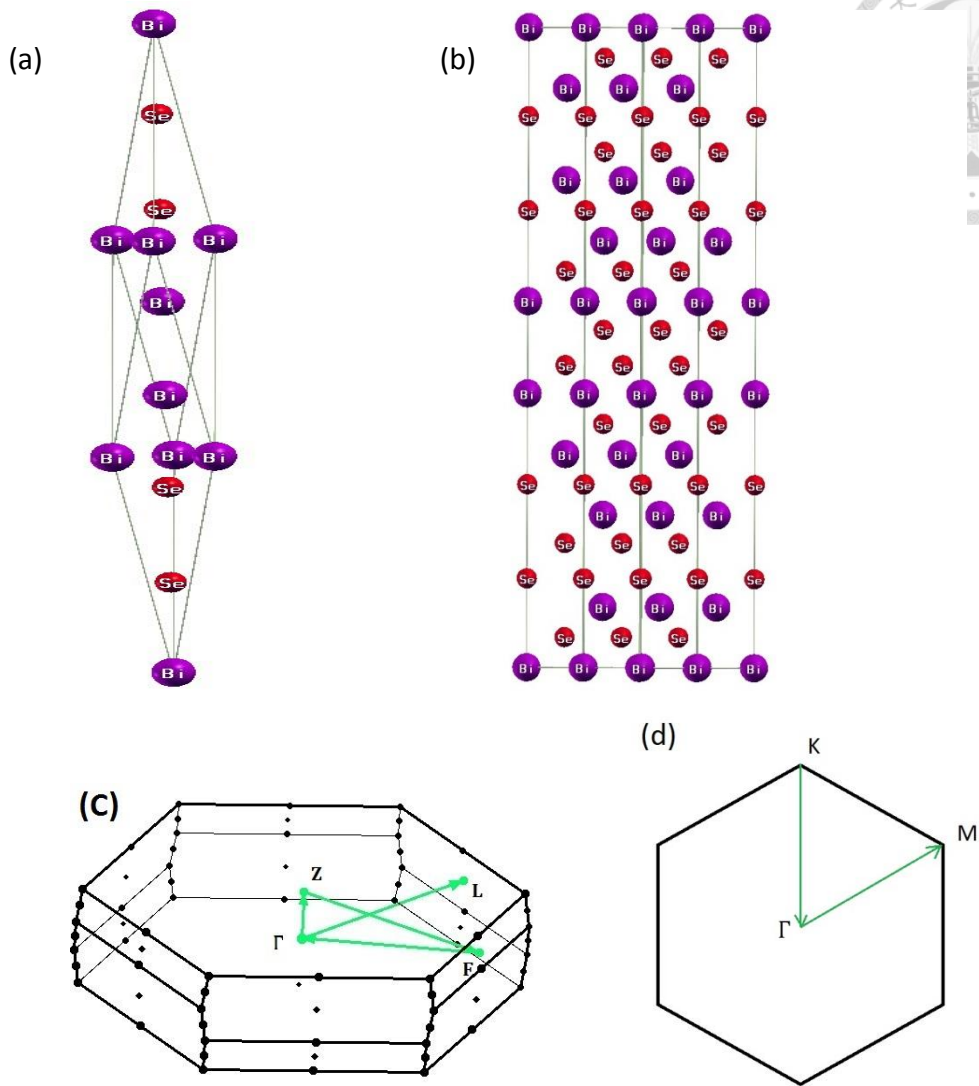


圖 4.12 (a) Bi_3Se_4 的菱形六面體晶胞 (b) Bi_3Se_4 的六角晶胞 (c) Bi_3Se_4 的倒晶格結構 (d) Bi_3Se_4 薄膜的倒晶格結構

表 4.7 Bi_3Se_4 的原子位置參數

| atom | x | y | z | occupancy |
|------|---|---|-------|-----------|
| Bi1 | 0 | 0 | 0.428 | 1 |
| Bi2 | 0 | 0 | 0.000 | 1 |
| Se1 | 0 | 0 | 0.139 | 1 |
| Se2 | 0 | 0 | 0.286 | 1 |

表 4.8 Bi_3Se_4 的晶格向量

| a | b | c |
|---------------|---------------|---------------|
| 2.0714999345 | 1.1959810496 | 13.4666675658 |
| -2.0714999987 | 1.1959811537 | 13.4666675658 |
| 0.0000000000 | -2.3919622032 | 13.4666675658 |

接下來將討論加上自旋軌道耦合效應的 Bi_3Se_4 塊材之能帶結構，從圖(4.14)中我們看到其導帶與價帶的能量重疊部分變得更多，而且費米能落在高於導帶最低能量 0.45 eV 處。原本在到晶格空間之 Γ 點上的 W 型導帶，往下移了 1.1 eV，讓 Γ 點也出現了自由電子。在到晶格空間的 Z 點上的能帶從原本的尖銳 V 型變得平坦。而在價帶的部分，我們發現因為考慮了自旋軌道耦合效應後，價帶變得較為分散，也就是能帶產生了一些分裂。

而我們同樣也將 Bi_3Se_4 的原子位置進行優化計算，同樣可以由圖(4.15)及圖(4.16)看出，不管是在有考慮軌道自旋耦合效應或者是不考慮此效應的原子位置優化計算中，所呈現的電子能帶結構都與原本的能帶相差無幾。我們檢查了 Bi_3Se_4 原子位置的變化，從表(4.6)中我們可以看出原子位置變化幅度介於 0~0.0657Å之間，事實上這個變化也不算大，因此其能帶結構並未產生劇烈的變化。

在這一小節我們所尋找的 Bi_3Se_4 塊材能帶結構又是呈現導體，這當然也宣告著我們可能無法再 Bi_3Se_4 上發現拓樸絕緣體的狀態。雖然 Bi_3Se_4 及 Bi_2Se_3 其結構都與最典型的拓樸絕緣體 Bi_2Se_3 相去不遠，但是他們的電子能帶結構卻與 Bi_2Se_3 有著顯著的差異，最大關鍵可能是在於層狀結構與層狀結構之間的

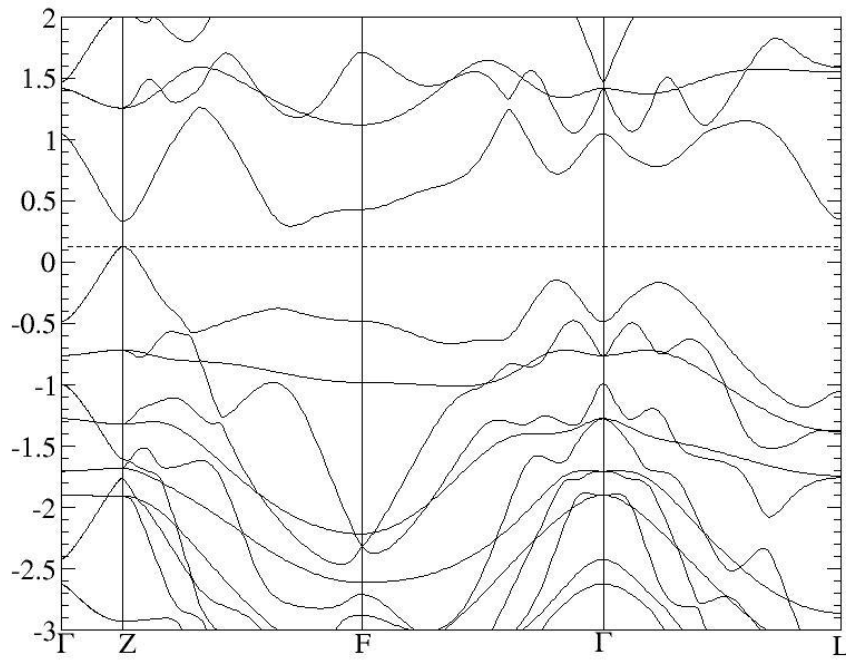
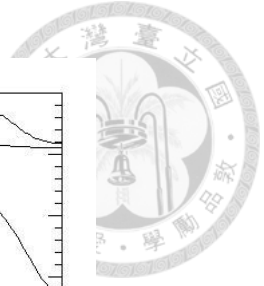


圖 4.13 Bi_3Se_4 塊材在不考慮 SOC 時的能帶圖

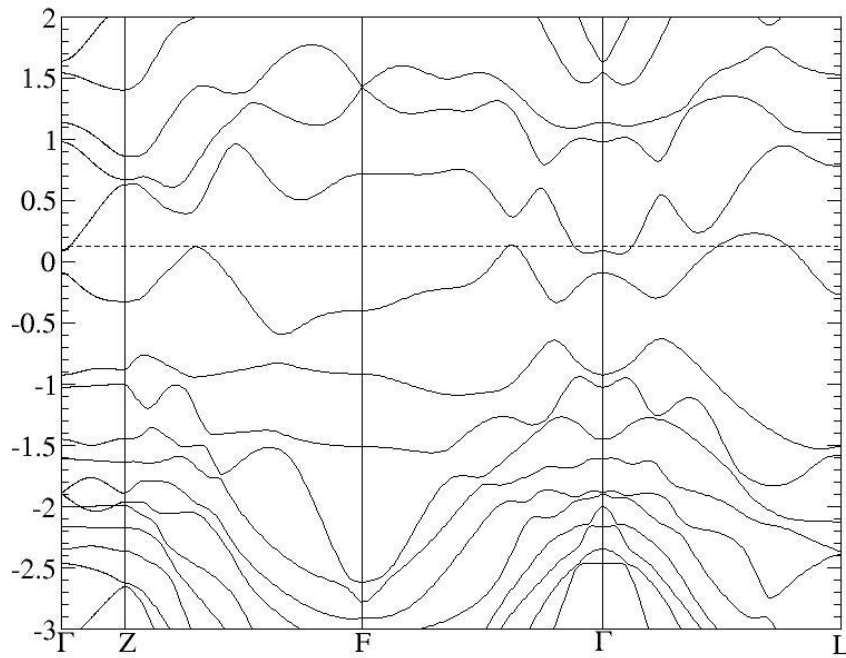


圖 4.14 Bi_3Se_4 塊材在考慮 SOC 時的能帶圖

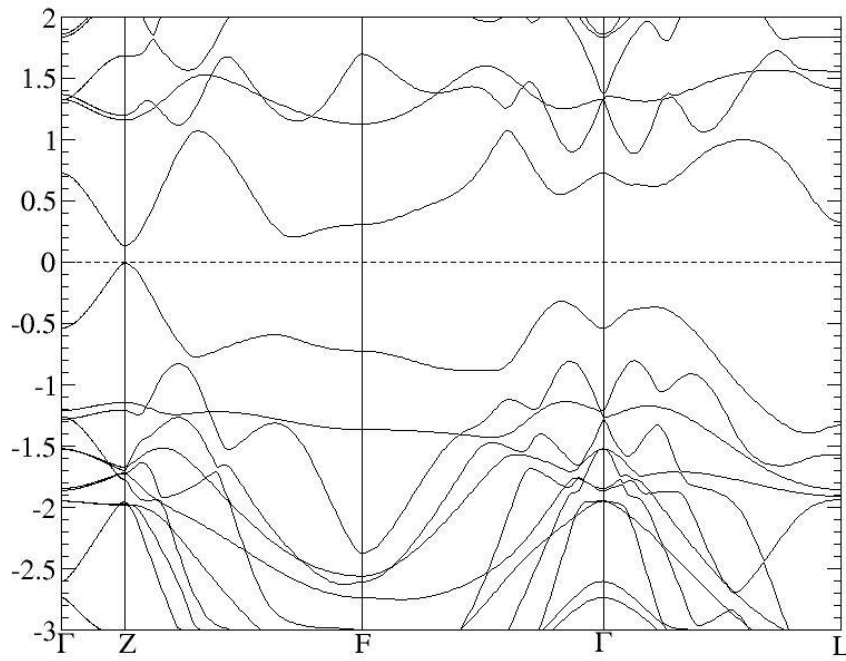
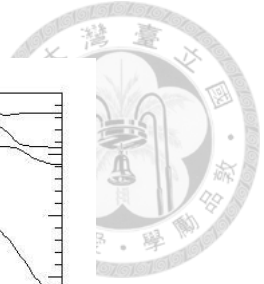


圖 4.15 Bi_3Se_4 塊材在原子位置優化後不考慮 SOC 的能帶圖

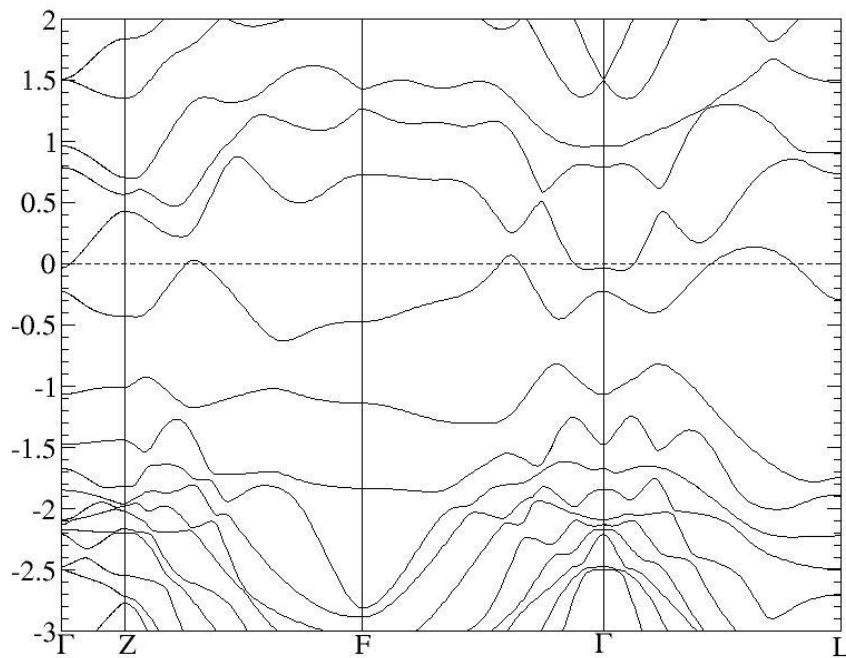


圖 4.16 Bi_3Se_4 塊材在原子位置優化後考慮 SOC 的能帶圖

表 4.9 Bi_3Se_4 經過原子位置優化的參數

| atom | x | Y | z | Variation(Å) |
|------|---|---|---------|--------------|
| Bi1 | 0 | 0 | 0.43288 | 0.0657 |
| Bi2 | 0 | 0 | 0.00000 | 0.0000 |
| Se1 | 0 | 0 | 0.13616 | 0.0383 |
| Se2 | 0 | 0 | 0.28838 | 0.0320 |

第五章 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜及在 Bi_2Se_3 薄膜上的 Rashba 效應

在本章我們將先計算出與 Bi_2Se_3 類似的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 塊材及薄膜的能帶結構，然後再計算出 Bi_2Se_3 的塊材與薄的能帶結構，分別討論厚度對於能帶結構的影響。最後，我們將會在垂直於 Bi_2Se_3 薄膜平面的方向上加上電場，進而討論電場所造成的影響。

5-1 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜的能帶結構

$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的最小晶胞 (primitive cell) 是一種菱形六面體 (rhombohedral crystal structure)，如圖(5.1.a)。其亦可用等效的六角晶胞 (hexagonal lattice) 來表示 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的晶格結構，如圖(5.1.b)。在一個六角晶胞內包含三個最小晶胞。當我們選用六角晶胞的時候，可以明顯看 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 出的層狀性質，屬於 $R-3m$ 的群，其結構依序由 Te-Bi-Se-Bi-Te 構成一個五層共構體(Quintuple layers)。而在五層共構體與五層更構體之間則是由 Te 與 Te 之間的凡德瓦爾力(van der Waals force)所聯繫彼此。目前已有許多理論預測 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 為拓樸絕緣體[5-1]，但在實驗方面仍未有所突破。

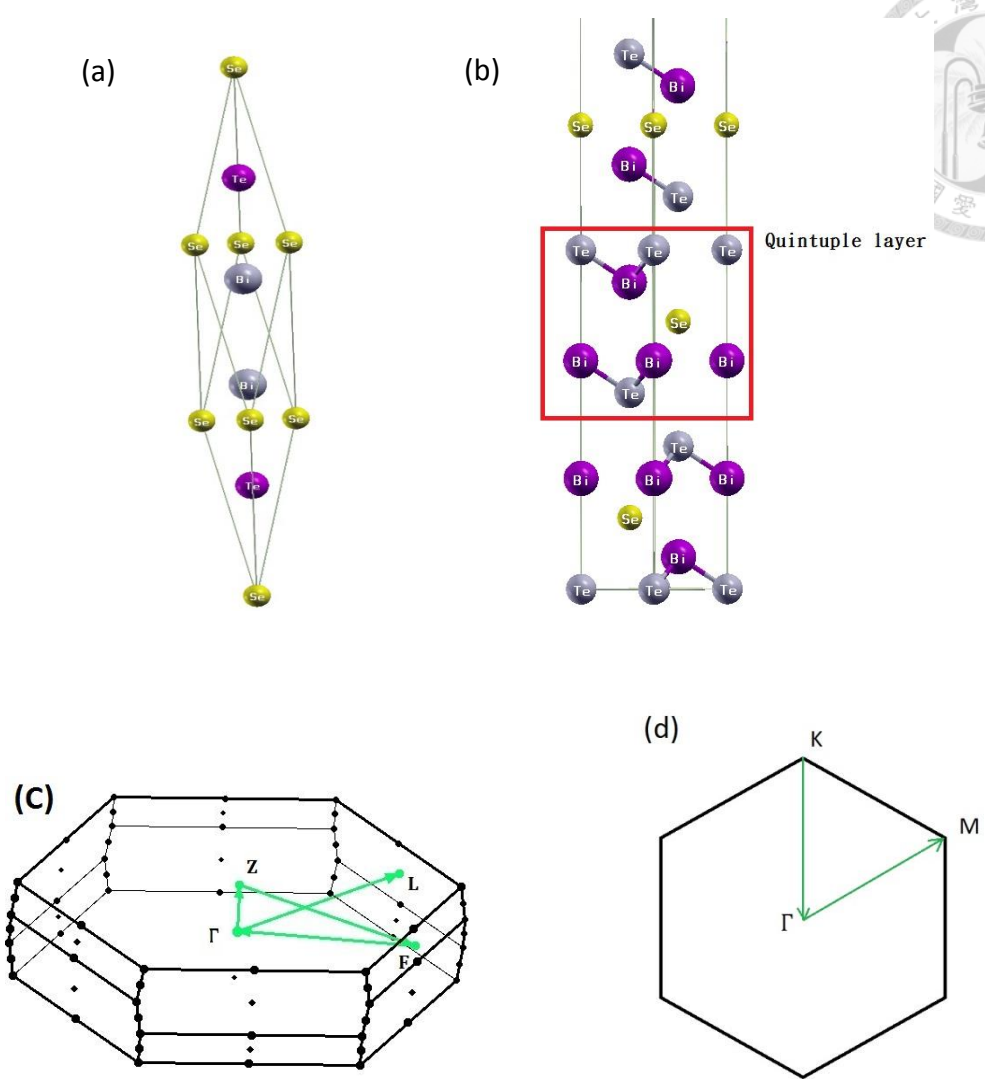


圖5.1 (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的菱形六面體晶胞 (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的六角晶胞 (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的倒晶格空間
(d) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜的倒晶格空間

在此我們先計算了 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 塊材的能帶結構。我們採用能量從 0 eV 至 400 eV的平面波基底去展開波函數，能量收斂參數 ΔE 為 10^{-6} ，而在倒晶格空間上設置成 $12 \times 12 \times 12$ 的網格，分別畫出有不考慮軌道自旋耦合效應與有考慮自旋耦合效應的能帶圖，依序如圖(5.2)及(5.3)。

在不考慮軌道自旋耦合效應時，由圖(5.2)中可發現，傳導帶(conduction band)的最低點及價帶(valence band)的最高點發生在同個倒晶格點 Γ 上，可知 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$

的塊才在不考慮軌道自旋耦合效應時是個導體，並且在 Γ 點上出現了電洞。而在加入了軌道自旋耦合效應之後，我們可從圖(5.3)中得知原本在 Γ 點上的倒 U 型能帶，再加了軌道自旋耦合效應後，隨即向左右分裂開來。並且在價帶的最高點處，從本來的 Γ 點移置 Z 點與 F 點中間處。

另外我們也注意到，在 Γ 點上傳導帶的等效質量(effective mass)也在加了自旋軌道角動量耦合效應後變大了相當多，然而不關只是 Γ 上有所改變，在 F 點上的傳導帶之等效質量也有所增加，這將對電子的傳輸造成很大的影響。比較這兩張能帶圖後，我們可以推論自旋軌道耦合效應在 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 這個材料中佔有相當巨大的影響。

再計算完 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的塊材之後，我們緊接者進行了 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的薄膜計算，分別計算了1個至6個厚度的五層共構體 (Quintuple layer) 的之能帶結構，以下在圖中我們都將簡稱五層共構體為QL(Quintuple layer)。對於薄膜的計算我們同樣使用了能量從 0 eV 至 400 eV 的平面波基底去展開波函數(即 $E_{\text{cut}} = 400 \text{ eV}$)，能量收斂參數 ΔE 為 10^{-6} ，而在倒晶格空間上設置 $10 \times 10 \times 1$ 的網格點，並且皆考慮軌道自旋耦合效應，能帶結構如圖(5.4)。

由圖(5.4)可發現，在1QL的時候 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的費米能落在價帶的最上方，可以斷定它是個半導體，其主因是上表面與下表面過於靠近，只有 9.95 \AA 的距離，過產生了強烈的耦合，導致能帶被打開。且發現1QL能帶中的價帶能量最高點與導帶的能量最低點，並不處在相同的倒晶格空間點，故為非直接能帶(indirect band gap)。而在 Γ 點上的能隙則為 633 meV 。

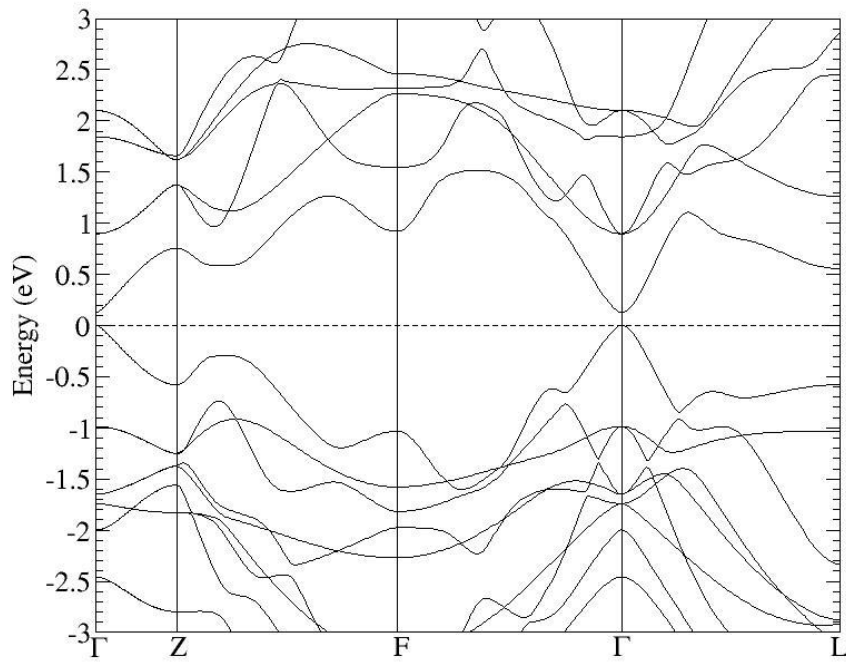
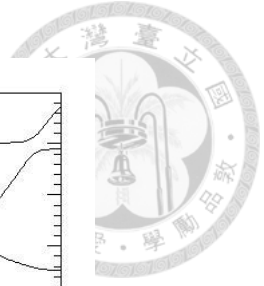


圖5.2 不考慮旋軌道耦合的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 能帶圖

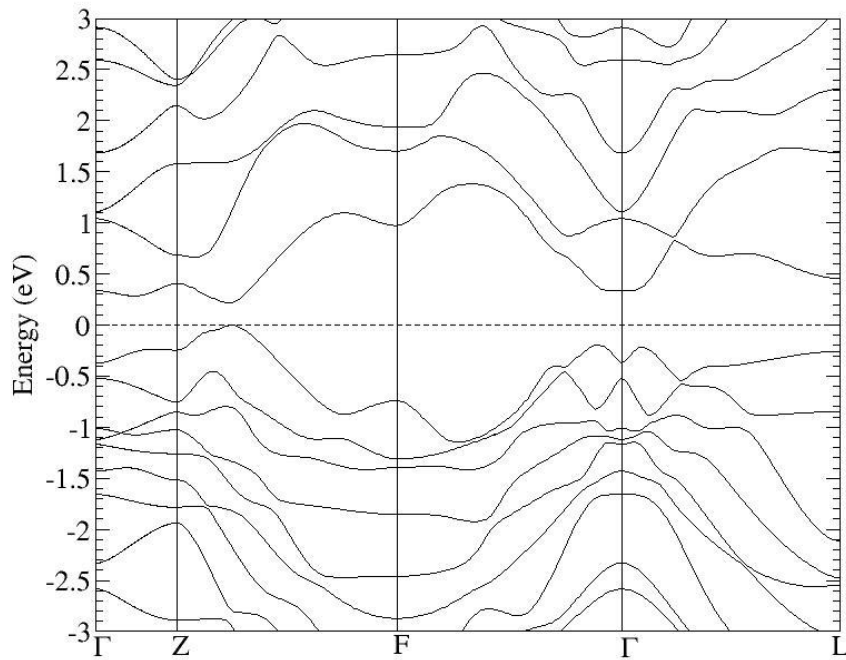


圖5.3 考慮自旋軌道耦合的 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 能帶圖



在厚度為2QLs的時候，費米能與價帶出現了交點，K- Γ 與 Γ -M點之間個出現了兩個交點而成了導體。除此之外2QLs能量最低的導帶比1QL的下移了0.25 eV，因此在 Γ 點上的能隙降到只剩96 meV。

當Bi₂Te₂Se薄膜的厚度來到3QLs時費米能級開始與導帶有了交點，價帶最低能量的能帶即為表面效應所造成的能帶，稱之表面態(surface state)，而表面態與費米能階在K- Γ 與 Γ -M點之間個出現了一個交點。在 Γ 點上的能隙也較1QL與2QLs小了不少，能隙為22 meV。

若再持續增加薄膜的厚度，會發現除了能帶密度增加外，能帶的幾何形狀並無太大的改變。由表(5.1)可發現一個值得注意的點，在 Γ 點上的能隙在厚度為1QL~5QLs之間，都是隨者厚度的增加而減少，到了5QLs的時候能隙更是低到只剩1 meV左右，但是當厚度加到了6QLs時， Γ 點上的能隙竟然增加了，變成3 meV，要比4QLs以及5QLs時的能隙都來的大。

表5.1 Bi₂Te₂Se薄膜在不同厚度時 Γ 點上的能隙

| QLs | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------|-------|------|------|-----|-----|-----|
| E_{gap} (meV) | 632.7 | 95.6 | 21.9 | 2.9 | 1.3 | 3.0 |

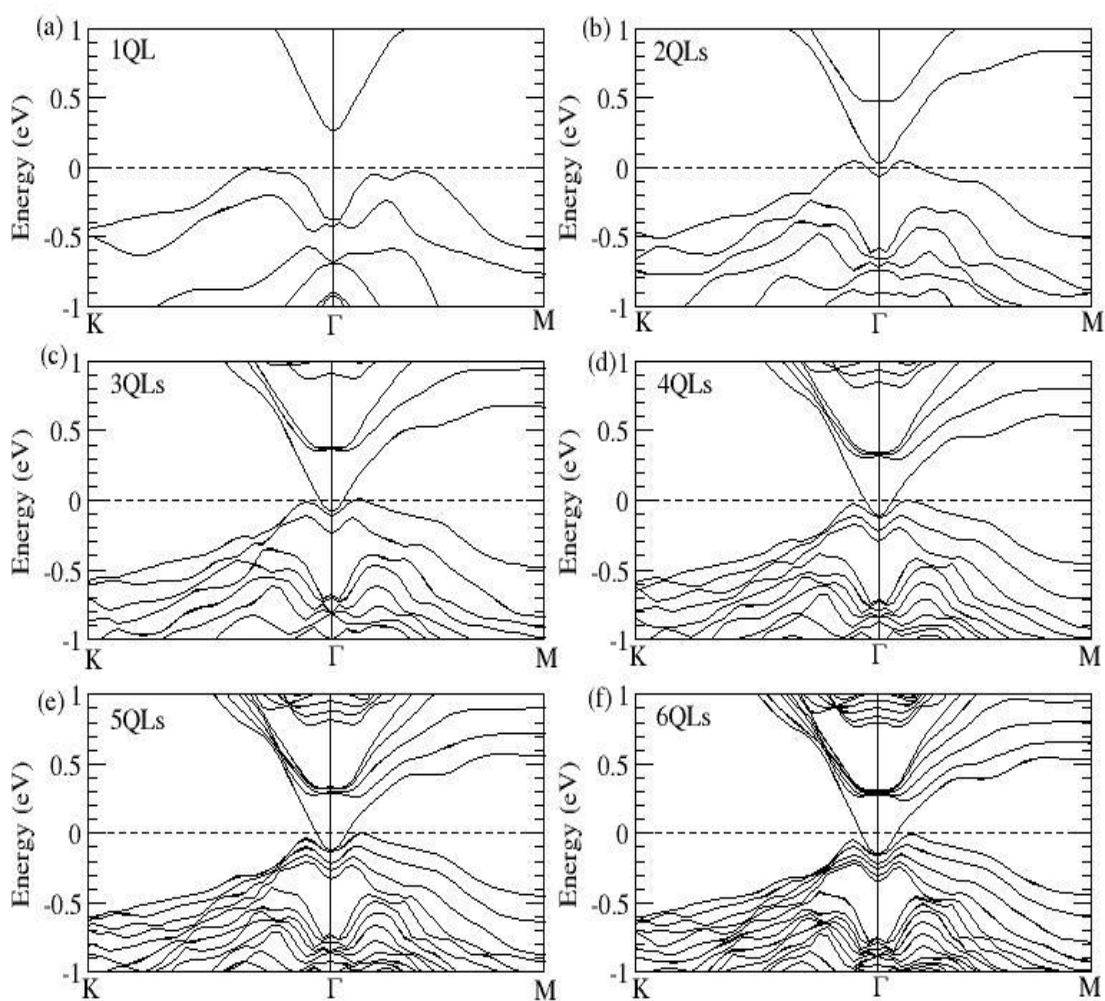


圖5.4 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 薄膜的能帶結構

5-2 Bi_2Se_3 薄膜的能帶結構

Bi_2Se_3 是三維拓樸絕緣體的第一代材料，是目前物理學界中被研究的相當多的材料。例如從實驗上以光電子能譜儀(ARPES)直接觀測到 Bi_2Se_3 薄膜能帶的拓樸現象[5-2]，或者是在 Bi_2Se_3 上加上磁場而看到的藍道量子化效應(Landau Quantization)[5-3]。也就是說在人們在 Bi_2Se_3 的薄膜以看到許多有趣且新穎的物

理現象。透過 Bi_2Se_3 這個材料，或許可以讓我們更加清楚的了解自旋軌道耦合效應所帶來的一些以前從未發現的物理效應。

至於 Bi_2Se_3 的晶體結構，事實上是與 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 之結構相同的，只是不過是把 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 中的Te原子全部皆換成Se原子。 Bi_2Se_3 的最小晶胞同樣為一個菱形六面體(rhombohedral crystal structure)，如圖(5.5.a)，等效六角晶胞(hexagonal lattice)如圖(5.5.b)，由三個五層共構體所組成六角晶胞，而一個五層構共體則又是由Se-Bi-Se-Bi-Se依序排列所構成。

Bi_2Se_3 的薄膜是個以廣為人知的拓樸絕緣體[5-2]。我們在這小節也將分別計算在 Bi_2Se_3 的薄膜在1QL至5QL這些不同厚度之下的能帶結構。在此我們選取能量從0 eV至400 eV的平面波基底去展開 Bi_2Se_3 的波函數，能量收斂參數 $\Delta E = 10^{-5}$ ，而在倒晶格空間上的網格則是設置成 $7 \times 7 \times 1$ ，並且皆考慮軌道自旋耦合效應。

由圖(5.6.a)我們可以發現 Bi_2Se_3 在薄膜厚度為1QL時，由於上表面與下表面之間的距離相當的小，故兩個表面彼此之間的耦合效應非常強，導致能隙被打開，進而形成導體的狀態。在K- Γ 與M- Γ 之間能帶都稍微超出了費米能，可以判斷在這兩個方向都有電洞的存在。

而當我們把 Bi_2Se_3 的薄膜厚度由一層增加至兩層的時候，由(圖5.6.b)中看出，在倒晶格空間 Γ 點上原本的凹型價帶往下移了1 eV，在費米能附近的價帶有在 $\Gamma - \text{K}$ 與 $\Gamma - \text{M}$ 方向分別有兩個能量最高點。而導帶的最低點則是落在倒晶格空間的T點上，故我們可以知道這是個非直接能帶(indirect band gap)。

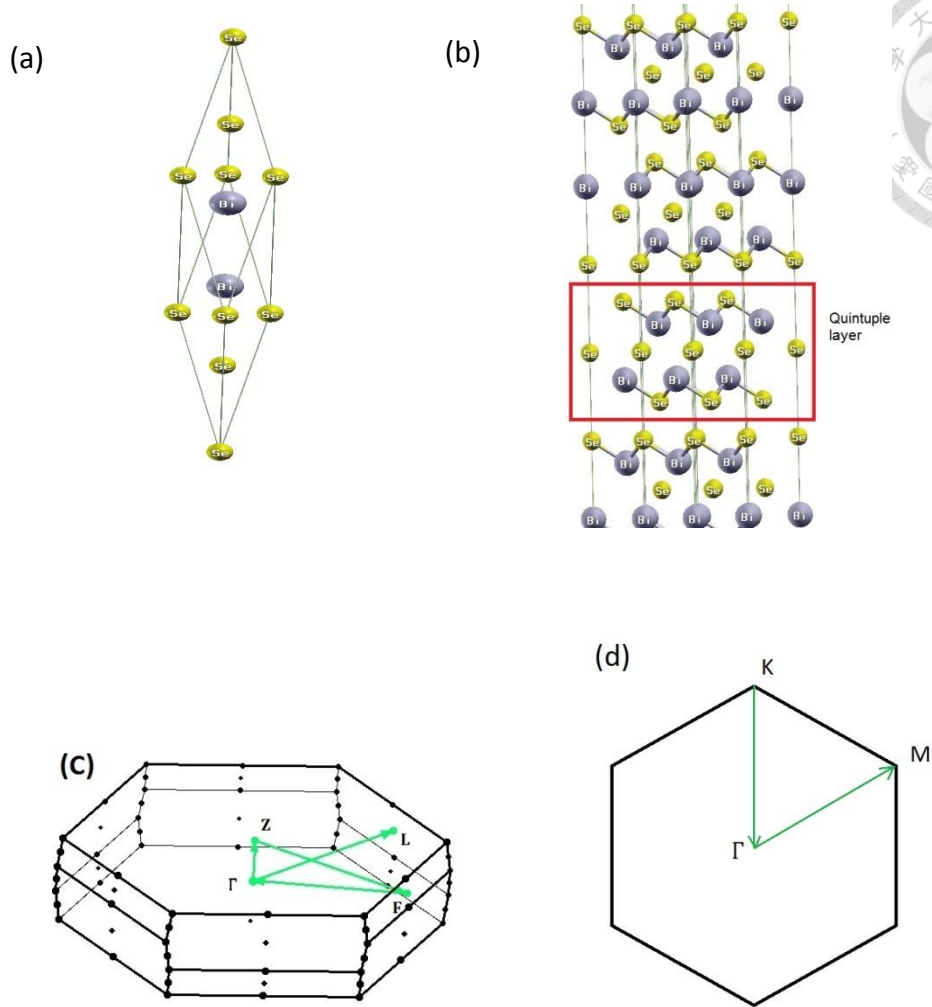


圖5.5 (a) Bi_2Se_3 的菱形六面體晶胞 (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的六角晶胞 (c) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的倒晶格空間

(d) Bi_2Se_3 薄膜的倒晶格空間

情況再厚度增加為三層時出現了重大的改變，原本在一或二層時在倒晶格空間 Γ 上最接近費米能的價帶，從凹向下轉變而成了凸向上。價帶的最高點與導帶的最低點皆出現在倒晶格空間中的 Γ 點上，也就是說 Bi_2Se_3 薄膜由原本的非直接能隙轉變成了直接能隙(direct band gap)。原本導帶中能量最低的能帶在 Γ 點處也由 U 型慢慢變尖銳，逐漸接近 V 型。

到了四層的厚度之後，我們發現價帶最上方的能帶與導帶最下方之能帶越來越尖銳，且彼此的距離也越來越靠近。意即能矽變得更小了。從 2QL 開始後 Bi_2Se_3

的能帶隨即由導體轉變而成絕緣體。並且隨著層數的增加，使的能隙的大小產生改變，(表5.2)即為在不同厚度的 Bi_2Se_3 能隙的變化。由(表5.2)及(圖5.6)，可發現雖然能隙有隨著層數增加而減小的趨勢，但這並非完全的線性相關，在5QL到6QL的過程中，能隙則是增加的。

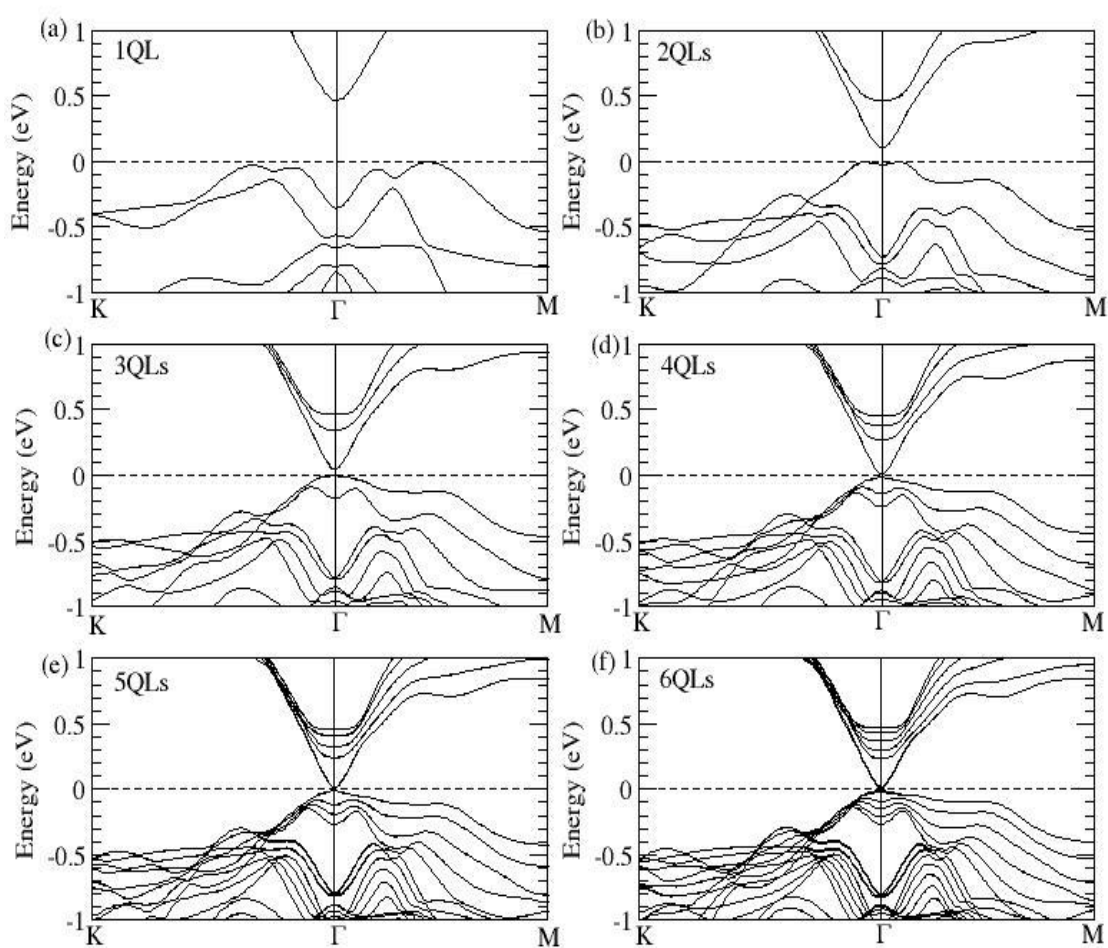


圖5.6 Bi_2Se_3 薄膜的能帶圖，(a)~(h)分別代表1QL~6QL厚度的薄膜

表5.2 Bi₂Se₃不同厚度薄膜在Γ點上的能隙大小

| Layers | 1QL | 2QLs | 3QLs | 4QLs | 5QLs | 6QLs |
|-------------|-----|-------|------|------|------|------|
| E_g (meV) | 821 | 132.2 | 45.7 | 16.7 | 8.5 | 11.8 |

而在觀察圖(5.6.d)以後之，發現在4QL以後Γ點上能帶的狄拉克錐(Dirac cone)越來越明顯。可惜的是，在我們的計算當中雖然有出現狄拉克錐，且能隙一度有低到只剩8 meV，但在6QL以下的厚度皆未呈現導體能帶。故我們可以推測在這1QL到6QL的厚度中，皆未出現拓樸絕緣體的型態。

另一個比較令我們關注的地方就是，我們發現當Bi₂Se₃薄膜在五層厚度以後，狄拉克錐的克拉瑪簡併(Kramers degenerate)消失了，透過圖(5.7)我們可以很清楚的看到這個現象。此時Bi₂Se₃薄膜的時間反演對稱(time reversal symmetry)已經被破壞，進而產生類似Rashba效應的能帶結構。造成時間反演對稱對稱被破壞的主因來自於Bi₂Se₃薄膜內自身原子產生的電場，但是這個來自於內部原子的電場大小並不大，故只造成了些許的能帶分裂。

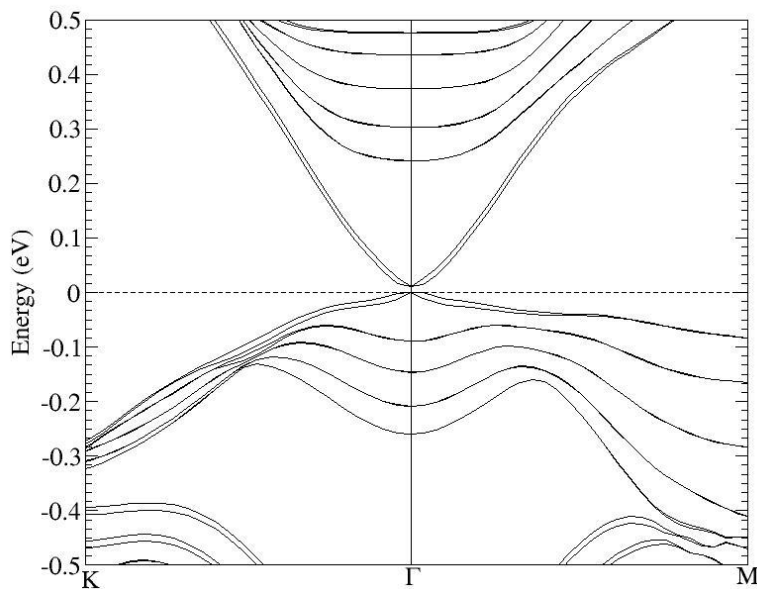


圖 5.7 Bi₂Se₃的6QL薄膜能帶圖



5-3 Bi_2Se_3 薄膜上的 Rashba 效應

接下來將要進入本章所要討論的重點部分，我們在垂直於 Bi_2Se_3 薄膜之平面的方向加上了電場，並且調控外加電場的強度，希望能夠找出垂直薄膜平面之外加電場對於能帶結構的影響。

我們將垂直於 Bi_2Se_3 薄膜之平面外加電場設定為 0.03 V/\AA ，在此我們選用能量從 0 eV 至 400 eV 的平面波基底去展開 Bi_2Se_3 薄膜的波函數，能量收斂參數 ΔE 設定為 10^{-5} ，而在倒晶格空間上的網格則是設置成 $7 \times 7 \times 1$ 。

於是計算了 1QL 至 3QL 的 Bi_2Se_3 薄膜在外加電場大小為 0.03 V/\AA 下的能帶結構。從圖(5.8.c)中，我們可以看出在 Bi_2Se_3 薄膜厚度為 3QL 時，在倒晶格空間中的 Γ 點上的能帶產生了左右方向的分裂，這極有可能是因為外加電場所造成的 Rashba 效應，我們必須再進一步檢查能帶上的自旋方向與倒晶格空間的角度。而在圖(5.8)中我們並未發現在 1QL 以及 2QL 薄膜厚度上有 Rashba 效應所造成的能帶分裂出現於能帶之中。

我們先定義倒晶格空間的方向角度，令 η 為倒晶格空間向量與波函數的自旋向量在 x-y 平面上的投影， ϕ 則等於 $\frac{\pi}{2} - \eta$ ， θ 則為倒晶格向量與 x 軸的夾角，如圖(5.9.a)。

我們可以由圖(5.10)發現因為外加電場所造成分裂出的兩個能帶，一條為圖中藍色的能帶，我們將其命名為 band-A；另一條則為紅色，我們將其命名為 band-B。這兩條能帶與能量為高於費米能 0.25 eV 的等能線都交於兩個點。我們可以想像若是在二維的倒晶格空間中，我們選取了能量為 0.25 eV 的等能面，可以看到等能面被這兩條能帶分割出兩個同心圓，如圖(5.9.b)。半徑較小的圓為紅色，而較大的為藍色。事實上，半徑較小的紅色圓，其右半部是屬於 band-A 的領域，而左邊則是 band-B 的領域。半徑較大的藍色圓，右半部是始於 band-B 的部分，而它的左半



邊是 band-A。根據式(3-13)與式(3-10)，我們可以知道在這等能面上的兩個同心圓，其自旋方向應該與倒晶格空間的向量相互垂直，且大圓與小圓上的自旋彼此方向相反，如圖(5.9.b)上的箭頭所示。

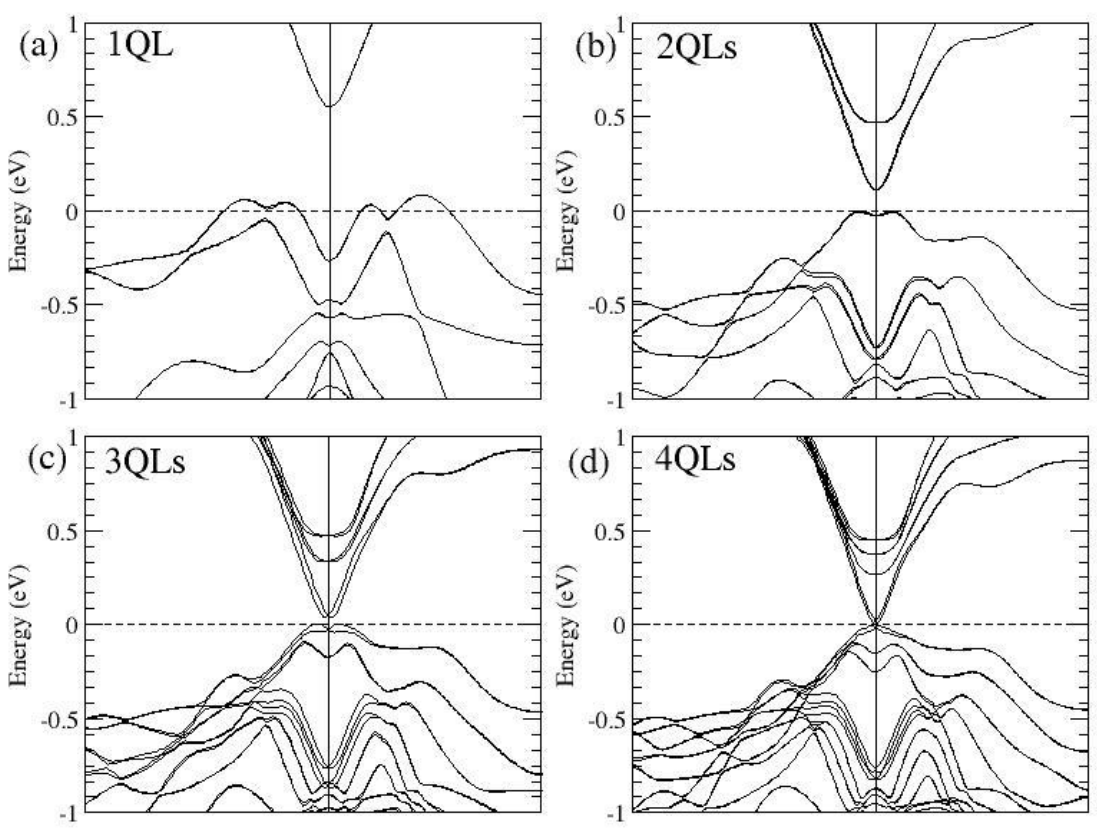


圖 5.8 Bi_2Se_3 之不同厚度的薄膜在外加電場為 0.03 V/\AA 下的能帶圖

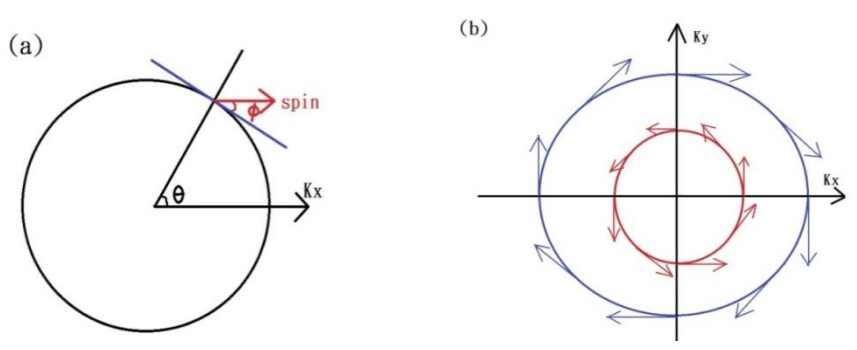


圖 5.9 (a)自旋與倒晶格空間的角度定義 (b)兩個分裂能帶在等能面上所截出的兩個同心圓與其自旋角度(箭頭方向)

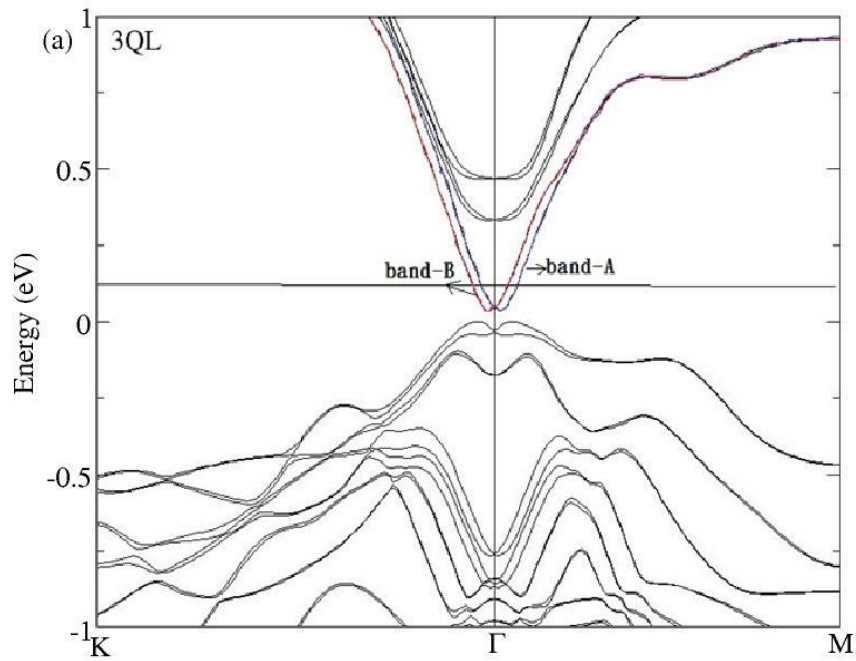
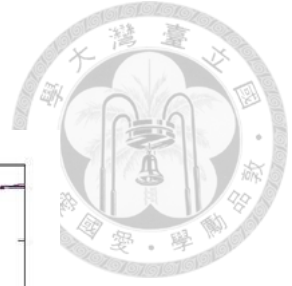


圖 5.10 Bi_2Se_3 的 3QL 薄膜在外加電場為 0.03 V/\AA 下所造成的能帶分裂

表 5.3 Bi_2Se_3 等能面上藍色圓之自旋與到晶格向量的角度關係及 z 方向的自旋分量

| $\theta(^{\circ})$ | $\phi(^{\circ}) + 180(^{\circ})$ | $S_z(\text{occupy numbers})$ |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 0 | 0.184 | 0.001 |
| 15 | 2.358 | 0.000 |
| 30 | 0.256 | -0.001 |
| 45 | 0.362 | -0.002 |
| 60 | 0.383 | -0.002 |
| 75 | 0.402 | -0.002 |
| 90 | 0.184 | -0.001 |
| 105 | 1.447 | 0.000 |

表 5.4 Bi_2Se_3 等能面上紅色圓之自旋與到晶格向量的角度關係及 S_z 的佔據數

| $\theta(^{\circ})$ | $\phi(^{\circ}) + 180(^{\circ})$ | $S_z(\text{occupy numbers})$ |
|--------------------|----------------------------------|------------------------------|
| 0 | 2.170 | 0.007 |
| 15 | 1.898 | 0.008 |
| 30 | 1.301 | 0.007 |
| 45 | 1.301 | 0.008 |
| 60 | 1.580 | 0.008 |
| 75 | 2.148 | 0.008 |
| 90 | 0.211 | -0.001 |
| 105 | 3.086 | 0.008 |

藉由(表 5.3)及(表 5.4)我們可以看到，在這兩個圓上的自旋方向的與倒晶格向量的角度都極為接近垂直，與理論預測的 90 度角之間的差異平均下來只有 $1^{\circ}.2$ 的而已，彼此之間也的確呈現反平行的關係，故我們可認定這的確是 Rashba 效應所造成的能帶分裂。

我們也在計算了外加電場大小增加為 $0.05 \text{ V}/\text{\AA}$ 的能帶結構，選取能量從 0 eV 至 400 eV 的平面波基底去展開 Bi_2Se_3 薄膜的波函數，能量收斂參數 ΔE 設為 10^{-5} ，而在倒晶格空間上的網格則是設置成 $7 \times 7 \times 1$ 。同樣的我們也只在 3QL 時發現了 Rashba 效應所造成的能帶分裂，於是我們也去檢查了在 Γ 點附近的波函數自旋方向。我們確實也發現這也是個 Rashba 效應。依照與上述同樣方法，我們又分別計算了 Bi_2Se_3 的 3QL 薄膜在其他不同大小的外加電場下之 α 值。

在(表 5.5)內分別表示了在 $\overline{\Gamma K}$ 與 $\overline{\Gamma M}$ 兩個不同方向上的 α 值，在 $\overline{\Gamma K}$ 方向上的 α 平均大小為 $4.91 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ ，而在 $\overline{\Gamma M}$ 方向上則是 $4.99 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ 。兩者僅大小接近，其外



加電場與 α 大小的趨勢也極為相關，可推論其具有倒晶格空間等相性。故以下我們只針對 α 在 $\overline{\Gamma K}$ 的量值做討論。

由圖(5.11)中我們可發現一個很重要的現象， α 值並不會隨著外加電場的增加而呈線性成長，反倒是隨者電場的增加而上下震盪。A 值在電場為 0.02、0.04、0.07、0.10 eV/Å 時都不超過 4.00 eV·Å。α 的最大值與次大值出現在電場為 0.09 與 0.05 eV/Å 時，其大小為分別為極為接近的 9.46 eV 與 9.45 eV。

現在電場大小為 0.05、0.09、0.13 V/Å 彼此皆差距 0.04 eV/Å 的地方，其值依序為 0.00、0.44、1.11 eV·Å。

α 最大值則是不意外地出現在電場為 1.00 V/Å 時的 5.71 eV·Å，但即使是在這種超大電場下，α 值也只不過是在電場為 0.15 eV/Å 的次高值 4.55 eV·Å 的 1.25 倍而已。

表 5.5 Bi₂Se₃ 的 3QL 薄膜在不同電場下的 α 值

| E (V/Å) | $\alpha_{\overline{\Gamma K}}$ (eV·Å) | $\alpha_{\overline{\Gamma M}}$ (eV·Å) |
|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 0.02 | 2.34 | 2.87 |
| 0.03 | 6.95 | 6.82 |
| 0.04 | 3.57 | 3.62 |
| 0.05 | 9.45 | 8.93 |
| 0.06 | 4.78 | 4.98 |
| 0.07 | 2.92 | 3.05 |
| 0.08 | 1.10 | 1.09 |
| 0.09 | 9.46 | 9.51 |
| 0.10 | 3.57 | 3.62 |
| 0.11 | 4.15 | 4.74 |
| 0.12 | 1.45 | 1.42 |
| 0.13 | 4.25 | 4.25 |
| 0.14 | 1.22 | 1.22 |
| 0.15 | 5.94 | 5.94 |
| 0.17 | 1.58 | 1.58 |
| 0.18 | 1.71 | 1.73 |
| 0.20 | 6.39 | 6.41 |
| 0.21 | 2.07 | 2.07 |
| 0.23 | 2.16 | 2.15 |
| 0.25 | 0.00 | 0.00 |
| 0.27 | 1.94 | 1.89 |
| 0.30 | 0.00 | 0.23 |

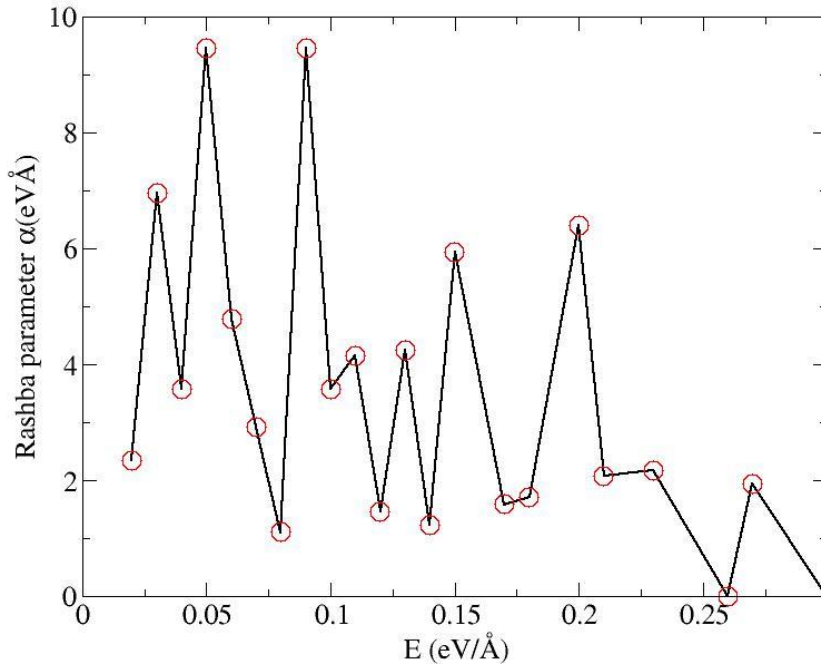
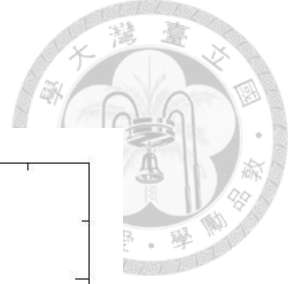


圖 5.11 Bi_2Se_3 的 3QL 薄膜之 α 與外加電場之關係圖

Bi_2Se_3 在 2QL 薄膜中我們亦發現了因為外加電場所造成的 Rashba 效應，因此也計算了各種不同電場對 2QL 薄膜的 α 值。從圖(5.12)中可發現雖然 α 值隨者電場的不同而產生了上下的震盪，但是整體趨勢還是隨者電場的增加而變大。 α 值

在 $\overline{\Gamma K}$ 與 $\overline{\Gamma M}$ 方向上平均的大小分別為 $2.77 \text{ eV} \cdot \text{Å}$ 、 $2.68 \text{ eV} \cdot \text{Å}$ 。三個 α 值低點分別出若我們比較 2QL 與 3QL 在 $\overline{\Gamma K}$ 方向的平均 α 值，其結果是 $2.77 \text{ eV} \cdot \text{Å}$ 對上 $4.91 \text{ eV} \cdot \text{Å}$ ，兩者有著 77% 大小的差異。這樣的差距或許可以用兩個不同厚度的時候，其等效質量並不相同來解釋，但是令人不解的是，前後兩者的等效質量差距並不大，不足以解釋 77% 的差距。根據式(5.4)， α 值大小若在同一個系統中，其應與外加電場成正比。

$$\alpha_R = \frac{eE\hbar^2}{2m^2c^2} \quad (5.4)$$



然而我們的計算結果中並不是這樣，而是隨者電場大小而上下擺盪，這也隱含了一些訊息，可能還有在 Rashba 模型之外的一些因素尚未考慮到我們的漢米頓模型中，才會造成理論與計算結果不符的現象。

表 5.6 Bi₂Se₃ 的 2QL 薄膜在不同電場下的 α 值

| E (V/Å) | $\alpha_{\Gamma K}$ (eV · Å) | $\alpha_{\Gamma M}$ (eV · Å) |
|---------|------------------------------|------------------------------|
| 0.02 | 1.17 | 1.10 |
| 0.03 | 0.81 | 0.82 |
| 0.04 | 2.56 | 2.58 |
| 0.05 | 0.00 | 0.00 |
| 0.06 | 0.47 | 0.31 |
| 0.07 | 1.96 | 1.95 |
| 0.09 | 0.44 | 0.54 |
| 0.10 | 2.83 | 2.82 |
| 0.11 | 3.01 | 3.01 |
| 0.12 | 0.60 | 0.52 |
| 0.13 | 1.11 | 1.12 |
| 0.14 | 0.65 | 0.70 |
| 0.15 | 4.45 | 4.46 |
| 0.16 | 1.47 | 1.47 |
| 0.17 | 1.32 | 1.25 |
| 0.18 | 0.82 | 0.82 |
| 0.20 | 3.52 | 3.54 |
| 0.21 | 0.84 | 0.85 |
| 0.23 | 1.05 | 1.04 |
| 0.25 | 0.00 | 0.00 |
| 0.27 | 1.84 | 1.84 |
| 0.30 | 5.71 | 5.71 |
| 1.00 | 10.84 | 9.62 |

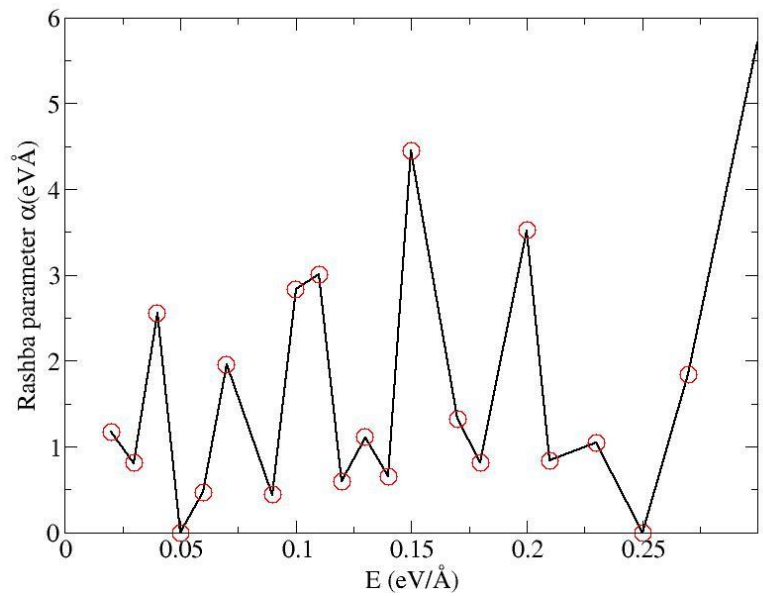


圖 5.12 Bi₂Se₃ 的 2QL 薄膜之 α 與外加電場之關係圖



第六章 總結

在第四章中我們計算了 Bi_2TeI 的塊材能帶結構，發現 Bi_2TeI 的塊材是個能隙僅有 24 meV 的半導體，接者便對厚度為一至六層的 Bi_2TeI 薄膜進行能帶計算，雖然在其能帶圖中發現類似狄拉克錐的表面態能帶，但經過自旋方向的分析，發現其自旋方向並不垂直於到晶格向量，故 Bi_2TeI 並不是一個好的拓撲絕緣候選材料。我們也計算了 Bi_4Se_3 以及 Bi_3Se_4 的塊材結構，發現這兩種材料的塊材皆是導體，因此二者也不是好的拓撲絕緣候選材料。雖然 Bi_2TeI 、 Bi_4Se_3 以及 Bi_3Se_4 並不是個拓撲絕緣體，但是由我們的計算結果中可以發現軌道和自旋耦合效應在這些材料系統中佔有非常大的影響力，日後若需要軌道和自旋耦合效應強的半導體材料，可以考慮選擇 Bi_2TeI 塊材。

我們在第五章的開始先是計算了 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 及 Bi_2Se_3 塊材與薄膜之能帶結構，而在 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的薄膜中也的確如理論預測的一樣，看到了拓撲態的出現。不論是在 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 或是 Bi_2Se_3 的薄膜，在倒晶格空間中 Γ 點上的能隙大小一開始的確都隨著薄膜厚度的增加而減小，但到了五層的厚度之後，隨即又開始增加。

在文章的最後我們對 Bi_2Se_3 的各種不同厚度薄膜施予 $0.02 \text{ V}/\text{\AA} \sim 1.00 \text{ V}/\text{\AA}$ 的外加電場。在 1QL 的厚度中不論外加電場大小為何，我們皆未從能帶中看到 Rashba 效應的出現。不過在 Bi_2Se_3 薄膜的 2QL 及 3QL 中我們皆由能帶途中看見了 Rashba 效應所造成的能帶分裂，並且利用能帶與倒晶格空間的關係算出評估 Rashba 效應大小的重要參數 α 大小。令人訝異的是，由我們在第三章所推導的簡單 Rashba 模型可知 Rashba 參數 α 與外加電場成正比關係。然而在我們得 Bi_2Se_3 塊材計算結果中，所看到的 α 值並未如理論預測一般的與電場成正比，反倒是隨者電場大小呈現震盪起伏，不過我們還是可以看到 α 值在整體上的趨勢仍是隨著電場的大小而增加。對於這個有趣的 α 值隨著電場大小不同而震盪的現象，初步推測有可能是

與電場造成的等效質量變化有所關聯，只不過從理論上來說，等效質量所造成的 α 值變化不應該產生如此劇烈的震盪。未來期待有人能夠對於這個現象給出一個清楚的物理圖像以及完整的定量解釋。



參考文獻



- [1-1] Wikipedia, 2013, Moore's law. Available at : http://en.wikipedia.org/wiki/Moore's_law
- [2-1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2-2] W. Kohn, and L. J. Sham Phys. Rev 140, A1133-A1138, (1965).
- [2-3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [2-4] U. V. Barth and L. Hedin, J. Phys. C Solid State Phys. 5, 1629 (1972).
- [2-5] F. Bloch Z. Physik, 57 549 (1929).
- [2-6] D. C. Langreth and M. J. Mehl, Phys. Rev. B 28, 1809 (1983); A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988); J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992); 48, 4978(E)(1993).
- [2-7] P. E. Blochl, Phys. Rev. B 50, 17953 (1994); G. Kresse and D. Joubert, *ibid.* 59, 1758 (1999).
- [2-8] R. M. Martin, "Electronic Structure, basic theory and practical methods"
Cambridge.
- [2-9] Wikipedia, Pseudopotential. Available at: <http://en.wikipedia.org/wiki/Pseudopotential>
- [3-1] J. J. SAKURAI. "Modern Quantum Mechanics". Addison-Wesley, New York, revised edition (1994).
- [3-2] ROLAND WINKLER. Springer, Berlin (2003).
- [3-3] M. S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa. Phys. Rev. B **84**, 041202(R) (2011)
- [3-4] Zhang, S. C., Physics 1, 6(2008).
- [3-5] X.-L. Qi, S.-C. Zhang, Phys. Today 63, 33 (2010).
- [3-6] Bernevig, B. A., T. L. Hughes, and S. C. Zhang, Science 314, 1757(2006).

[3-7] König, M., S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* 318, 766(2007).

[3-8] Roth, A., C. Brune, H. Buhmann, L.W. Molenkamp, J. Maciejko, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, *Science* 325, 294(2009).

[3-9] Kane, C. L., and E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 95, 226801(2005)

[3-10] Wu, C., B. A. Bernevig, and S. C. Zhang, 2006, *Phys. Rev. Lett.* 96,106401.

[3-11] Xu, C., and J. Moore, *Phys. Rev. B* 73, 045322(2006).

[3-12] Xia, Y., et al., *Nature Phys.* 5, 398(2009).

[3-13] Zhang, H., C.-X. Liu, X.-L. Qi, X. Dai, Z. Fang, and S.-C. Zhang, *Nature Phys.* 5, 438(2009).

[3-14] Chen, Y. L., et al., *Science* 325, 178(2009).

[3-15] Xia, Y., et al., *Nature Phys.* 5, 398(2009).

[3-16] Hsieh, D., et al., *Science* 323, 919(2009).

[3-17] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* 82.3045(2010).

[4-1] M. Klintenberg, arXiv,1007.4838(2010)

[4-2] Bilbao crystallographic server. Available at:

<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-kv-list?gnum=12>

[4-3] T. Valla, Huiwen Ji, et al, *Phys. Rev. B* 86,241101(2012)

[5-1] Lin-Lin Wang, Duane D. Johnson, *Phys. Rev. B* 83,241309(2011)

[5-2] Peng Chen, et al, *Phys. Rev. Lett* 105,076801(2010)

[5-3] Yi Zhang, et al, *Nature Phys*, 10.1038(2010)

