

密级:_____



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

新型拓扑绝缘体和拓扑半金属材料的计算设计与模拟

作者姓名:_____ 孙 岩 _____

指导教师:_____ 李依依 院 士 中国科学院金属研究所 _____

_____ 李殿中 研究员 中国科学院金属研究所 _____

_____ 陈星秋 研究员 中国科学院金属研究所 _____

学位类别:_____ 工学博士 _____

学科专业:_____ 材料加工工程 _____

研 究 所:_____ 中国科学院金属研究所 _____

2014 年 4 月

Computational Design and Simulation on New Classes of
Topological Insulators and Semimetals

By

Sun Yan

A Dissertation Submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

In partial fulfillment of the requirement

For the degree of

Doctor of Materials Processing Engineering

Institute of Metal Research

Chinese Academy of Sciences

April, 2014

声明

本人声明所呈交的学位论文是在导师指导下进行研究工作所取得的成果，相关知识产权属中国科学院金属研究所所有，本人保证不以其它单位的名义发表或使用本论文的研究内容。除已注明部分外，论文中不包含其他人已经发表过的研究成果，也不包含本人为获得其它学位而使用过的内容。对本文的研究工作提供过重要帮助的个人和集体，均已在论文中明确说明并致谢。

作者签名: 孙岩

日期: 2014 年 5 月 24 日

摘要

最近几年发现的一类新的量子物理状态，拓扑绝缘体是量子霍尔效应在时间反演对称情况下的同类。其特点是体态具有绝缘体的带隙，而边缘或表面具有自旋分辨的金属态，自旋相反的电子运动方向相反。由于时间反演对称的保护，边缘态在 $\vec{k}$ 空间中的时间反演不变点出现简并态，并表现为狄拉克点，并且构成狄拉克点的能带位于体态带隙之间。这种特性使得拓扑绝缘体在自旋电子学和量子计算机等方面的应用具有诱人的前景。与绝缘体材料一样，金属也可以按照能带拓扑理论分为一般金属和拓扑金属。与普通金属态不同，处于拓扑非平庸态的狄拉克半金属和Weyl半金属含有三维狄拉克锥，费米面完全由分立的费米点所组成。

能带拓扑的概念提出以后，找到具有拓扑非平庸态的材料是一个非常必要的工作，这样对拓扑理论的实现及其应用就可以基于真实的材料，无论是对理论的发展还是在现实生活的应用都必不可少。本论文以拓扑能带理论为出发点，结合密度泛函理论(DFT)、紧束缚近似 (Tight Binding) 和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 近似探索发现了三类新型拓扑材料 (包括拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体和拓扑狄拉克半金属)。本文的主要工作如下：

- (1) 反钙钛矿结构的 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr) 在自旋轨道耦合效应与 a - b 面内应力的作用下实现由普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。该材料在应力的作用下，其 Bi-s 和 Bi-p_z 态在 Γ 点（即时间反演不变点）发生能带反转。由于 Bi-s 和 Bi-p_z 轨道具有相反的宇称，并且体系具有反演对称性，所以此能带反转伴随着拓扑相位的变化。通过薄膜计算了其表面电子结构，当沿着 $[001]$ 方向的薄膜厚度达到15个元胞时，在 Γ 点出现单独的狄拉克点。
- (2) 通过标准的DFT计算，发现Zintl类型 Sr_2Pb 绝缘体化合物在 Γ 点具有拓扑非平庸的带隙，它是通过 Pb-s 和 Pb-p 能带反转实现的。重要的是，其能带反转与

其关联效应密切相关。利用强关联效应的屏蔽杂化势密度泛函计算表明，在基态此拓扑性并不存在，但在应力和自旋轨道耦合效应的作用下 Sr_2Pb 可实现由普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。另外，计算表明当沿 $[010]$ 方向的薄膜厚度达到100个单胞时， $\bar{\Gamma}$ 点的带隙消失，伴随狄拉克点出现。

- (3) 结合DFT和紧束缚近似模型哈密顿量的对 Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 进行了分析，结果表明其同时具有拓扑反转的体能带结构和在费米能级存在三维狄拉克锥，且该狄拉克点受三重旋转对称保护，称为三维拓扑狄拉克半金属材料。沿 $[0001]$ 方向，其表面态和体态能带无法分辨，其原因是体态三维狄拉克锥出现在 Γ -A方向，而 Γ -A正好投影到二维 $\bar{\Gamma}$ 点。沿 $[01\bar{1}0]$ 方向，由于 Γ -A平行的投影到二维 $\bar{\Gamma}$ - $\bar{Z}$ 线，体态在此方向的能量色散关系就可体现出来，因此在 $(01\bar{1}0)$ 面其体态能带和表面态可以分辨。由于在 $[01\bar{1}0]$ 面取开放性边界条件会同时破坏掉晶体沿 c 轴方向的三重旋转对称性，而三维狄拉克锥正是受此晶体对称性所保护，因此只有当薄膜足够厚时三维狄拉克锥才会表现出来。

- (4) 岩盐结构的 SnSe 和 SnS 为受镜面对称保护的拓扑晶体绝缘体材料。虽然，该材料在L点具有拓扑反转的能带，但其布里渊区的八个时间反演不变点中内存在四个等价的L点，因此它的能带反转不会引发 Z_2 拓扑相位的变化。然而，由于镜面对称的存在，能带反转前后对应不同的拓扑不变量（即镜面陈数）。通过计算Berry曲率和Berry相位发现 SnSe 和 SnS 具有非零的镜面陈数-2，因此它们处于拓扑非平庸态。与 Z_2 拓扑绝缘体不同，由于镜面陈数为偶数，在与镜面垂直的表面上存在偶数个狄拉克点。在 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 面上，由于存在两个L点的耦合作用，狄拉克点偏离L的投影点 $\bar{X}$ ，处于 $\bar{L}$ - $\bar{X}$ 的连线上。在 $\{111\}$ 方向，由于L点投影到二维布里渊区的不同点，因此狄拉克点处于高对称的 $\bar{M}$ 和 $\bar{\Gamma}$ 点。

- (5) 通过 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 近似为基础的有效模型哈密顿量，建立了以拓扑绝缘体和普通绝缘体组成的超晶格和异质结的理论模型。得到超晶格狄拉克点以及该点在实空间的分布取决于普通绝缘体和拓扑绝缘体之间的能带匹配情况。当拓扑绝缘

体的表面狄拉克点位于普通绝缘体的能隙内时，普通绝缘体相当于一个量子势垒，超晶格狄拉克点总是可以通过调节普通绝缘体的厚度和带隙大小来实现。相反，如果拓扑绝缘体的表面狄拉克点沉入普通绝缘体的价带或导带时，普通绝缘体相当于一个量子阱，被普通绝缘体分开的两个狄拉克点会移动到普通绝缘体并发生耦合作用而消失。这就解答了为什么在普通绝缘体和拓扑绝缘体组成的超晶格中有时会出现狄拉克点而有时候又不出现的情况。同理，对以普通绝缘体和拓扑绝缘体组成的异质结，当拓扑绝缘体的表面狄拉克点位于普通绝缘体的能隙内时，狄拉克点的信号封在拓扑绝缘体界面部分，而拓扑绝缘体的表面狄拉克点沉入普通绝缘体时，狄拉克点信号会以平面波的形式传输到普通绝缘体。我们的模型结果与第一原理计算结果一致。

关键词：拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体、狄拉克拓扑半金属、三维狄拉克锥

ABSTRACT**Computational Design and Simulation on New Classes of
Topological Insulators and Semimetals**

Sun Yan (Materials Processing Engineering)

Supervised by Prof. Yiyi Li, Prof. Dianzhong Li, Prof. Xing-Qiu Chen

In recent years, the topological insulators (TIs), as a new type of quantum state of matter, which highlights an exciting frontier, have been proposed. Physically, TIs can be viewed as the counterpart of quantum Hall effect in time reversal symmetry zone. The studies have already demonstrated that for TIs the spin orbit coupling (SOC) effect plays the role as what magnetic field performs in quantum Hall effect. In difference from normal band insulators (NIs) and metals, TIs exhibit spin-resolved metallic surface helical states, whose electrons with opposite spins are always moving in two opposite directions. Due to the protection of time reversal symmetry, the edge states of TIs are doubly degenerated at the time reversal invariant point of the $\bar{k}$ space, which results in the spin helical Dirac fermions. This property makes TIs be a natural candidate for the future quantum computers and spintronics. Inspired by TIs, Fu Liang also proposed another type of topological nontrivial state, which called as topological crystalline insulators (TCIs). However, it is different from TIs that the topological states of TCIs are protected by the crystal symmetry rather than the time reversal symmetry. In fact, it is also interesting to note that the topological band theory can be further applied into the metallic states, thereby highlighting the presence of Dirac semimetals and Weyl semimetals: They possess three-dimensional bulk Dirac cones in the $\bar{k}$ space, in which the Fermi surfaces are consisted of isolated Fermi points.

After the proposal of topological band theory, it becomes urgently necessary to seek new topological materials with the non-trivial topological states. In this thesis,

through first-principles calculations within the density functional theory (DFT) in combinations with the tight binding (TB) model and $\vec{k} \cdot \vec{p}$ approximation, we have proposed two types of topological insulators, one type of topological crystalline insulators and a type of three-dimensional topological Dirac semimetal.

(1) We have found that $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca, Sr, and Ba}$) with the antiperovskite structure can be tuned to a three-dimensional TI under a proper uniaxial strain. In its native state, the calculations uncovered that $M_3\text{BiN}$ is a trivial normal insulator with the direct narrow band gap at Γ point. Utilizing the uniaxial strain by extending the ab -plane, the band inversion between Bi- s state and Bi- p_z states occurs at Γ point. Since Bi- s state and Bi- p_z states have opposite parities, this band inversion accompanies a Z_2 topological phase transition, thereby resulting in the TI occurrence with the non-trivial topological state. Furthermore, the (001) surface band structures demonstrated that, when the slab thickness of the thin film is thicker than 15 unit cells, the single Dirac cone appears at the $\bar{\Gamma}$ point.

(2) We have explored the topological behavior of the binary Zintl phase of the alkaline-earth-metal-based compounds Sr_2Pb and Sr_2Sn using both standard and hybrid density functional theory. It is found that Sr_2Pb lies on the verge of a topological instability which can be suitably tuned through the application of a small uniaxial expansion strain ($>3\%$) which induces the band inversion at Γ point. The resulting nontrivial topologically insulating state displays well-defined metallic states in the Sr_2Pb (010) surface, whose evolution is studied as a function of the film thickness.

(3) With the DFT calculations and tight binding model, the compounds of $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na, K, Rb}$) all exhibit the inverted band gap at Γ point and three dimensional Dirac cone locating on the Γ -A line. Therefore, the type of $A_3\text{Bi}$ compounds can be called as 3D topological Dirac semimetal. By using the Wannier function based tight binding model, we further calculated the surface electronic band structures of

both (0001) and (01 $\bar{1}0$) surfaces. The results demonstrated that 2D Dirac cones exist on those surfaces. For the (0001) surface, because the $\Gamma - A$ line in the 3D Brillouin zone (BZ) can be projected to the $\bar{\Gamma}$ point in the 2D BZ, the surface Dirac states and 3D bulk Dirac states become indistinguishable. But, for the (01 $\bar{1}0$) surface, the surface Dirac cone also appears, just locating within the energy region of the bulk band gap because the $\Gamma - A$ line of the 3D BZ can be projected to the $\bar{\Gamma} - \bar{Z}$ line in the 2D BZ. In particular, it needs to be emphasized that the symmetry breaking of the (01 $\bar{1}0$) surface, the slab is thick enough to yield the appearance of the 3D Dirac cone.

- (4) We have discovered that the rock-salt compound of SnSe and SnS are TCIs. Although the band inversion happened at L points, they are not TI due to trivial Z_2 invariant. However, because of mirror symmetry, they are TCIs. Through calculating Berry phase and Berry curvatures we derived the nontrivial topological invariant (mirror Chern number) $c_M = -2$ for these TCI materials. Their non-zero mirror Chern numbers ensure the appearance of the gapless surface Dirac cone on the surfaces perpendicular to the {110} mirror and the crossing bands of the surface Dirac cones always have opposite mirror eigenvalues. For the (001) and (110) surfaces, since the two L points in the 3D BZ are projected to the same surface momenta in the 2D BZ, the coupling effects between different L points move the surface Dirac cone away from $\bar{X}$. For the (111) surface, because each L point in the 3D BZ can be projected to one single point of $\bar{\Gamma}$ and $\bar{M}$ in the 2D BZ, the gapless Dirac cones exist only at the high symmetry points.
- (5) Via the $\vec{k} \cdot \vec{p}$ model, we have also investigated the behavior of Dirac cone in TI and NI based superlattice and heterostructures. The results demonstrated the appearance and locations of the Dirac cone are strongly related to the band alignments between TI and NI. It has been found that, when the TI Dirac cone

locates in the NI band gap, the Dirac cone of the TI|NI superlattice always appears just by increasing the NI band gap or the slab thickness of the NI part. In this case, the NI part indeed behaviors the role of the quantum barrier. However, when the TI surface Dirac cone submerges into the NI bands, it is no way to achieve the Dirac cone of the TI|NI superlattice. This origin is that the NI part serves as quantum well and two Dirac cones with the opposite helical directions meet each other in the NI block, thereby resulting in the disappearance of Dirac cone. In addition, we have also analyzed the cases of TI|NI|Vacuum heterojunction and found that, when TI surface Dirac cone matches within the NI band gap region, Dirac fermions always locates in the TI side which nearest neighboring to the TI|NI interfaces, and when the TI Dirac cone submerges into the NI bands, Dirac fermions can shift towards the NI block region. These theoretical results are further confirmed by our first-principles calculations.

Key Workds: Topological Insulator, Topological Crystalline Insulator, Topological Dirac Semimetal, Three Dimensional Dirac Cone

目录

第一章 绪论.....	1
1.1 Berry相.....	2
1.2 Z_2 拓扑不变量.....	4
1.2.1 Z_2 拓扑不变量的 <i>Pfaffian</i> 定义.....	4
1.2.2 Z_2 拓扑不变量的Berry曲率和Berry联络定义.....	8
1.2.3 中心对称晶体 Z_2 拓扑不变量的简化.....	10
1.2.4 Z_2 拓扑不变量和边缘态的对应关系.....	11
1.2.5 三维拓扑绝缘体的 Z_2 拓扑不变量.....	13
1.3 拓扑绝缘体材料及其物理属性.....	15
1.3.1 二维拓扑绝缘体.....	15
1.3.2 三维拓扑绝缘体.....	16
1.4 拓扑晶体绝缘体.....	18
1.5 本论文研究的背景、意义和主要内容.....	19
第二章 计算方法.....	23
2.1 第一原理计算.....	24
2.1.1 密度泛函理论的基本思想.....	24
2.1.2 交换关联近似.....	26
2.1.3 自旋与轨道耦合效应.....	27
2.1.4 计算工具：VASP软件包.....	28
2.2 紧束缚近似.....	29

2.3 $\bar{k} \cdot \bar{p}$ 微扰近似	31
第三章 拓扑绝缘体 $M_3\text{BiN}$ 和 Sr_2Pb	33
3.1 立方反钙钛矿结构拓扑绝缘体 $M_3\text{BiN}$	33
3.1.1 $M_3\text{BiN}$ 的晶体结构和电子能带结构	33
3.1.2 应力诱发的 Z_2 拓扑不变量的改变	36
3.1.3 表面电子结构的计算	42
3.2 二元正交结构拓扑绝缘体 Sr_2Pb	44
3.2.1 Sr_2Pb 的晶体结构和电子能带结构	44
3.2.2 Sr_2Pb 表面电子能带结构	49
3.3 小结	51
第四章 三维狄拉克拓扑半金属 $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$、K 和 Rb)	53
4.1 $A_3\text{Bi}$ 的晶体结构和电子结构	53
4.2 Na_3Bi 的表面电子结构	56
4.2.1 紧束缚近似处理	56
4.2.2 (0001) 面的电子能带结构	58
4.2.3 (01 $\bar{1}$ 0) 面的电子能带结构	60
4.3 小结	62
第五章 拓扑晶体绝缘体 SnS 和 SnSe	63
5.1 SnS 和 SnSe 的热力学稳定性	63
5.2 岩盐结构 SnS 和 SnSe 的对称性和电子结构	65
5.3 拓扑等价性证明非平庸态的存在	67
5.4 紧束缚近似处理	69
5.5 镜面陈数的计算	72

5.5.1 岩盐结构中的广义对称操作	72
5.5.2 岩盐结构中的镜面对称操作	74
5.5.3 镜面陈数	78
5.6 表面态的计算	83
5.7 小结	88
第六章 拓扑绝缘体的超晶格和异质结	91
6.1 超晶格TI/NI/TI	93
6.1.1 有效模型哈密顿量分析	93
6.1.2 第一原理分析	101
6.2 超晶格TI1/NI/TI2	103
6.3 异质结TI/NI/Vacuum	109
6.3.1 有效模型哈密顿量分析	109
6.3.2 第一原理计算	111
6.4 小结	114
6.5 附录：拓扑绝缘体有效哈密顿量模型本征矢量	115
第七章 结论	119
参考文献	121
攻读博士学位期间发表的论文	136
致谢	138
作者简介	142

第一章 绪论

探索和设计新材料是材料学和凝聚态物理学的重要任务之一, 本论文的研究对象是近几年新发现的一种新的拓扑量子态。从能带拓扑的角度对材料的研究始于1980年Klitzing、Dorda和Pepper发现的量子霍尔效应^[1], 在低温和强大外加磁场下, 一些材料可以呈现出量子霍尔效应, 其特点是, 体态是有能隙的, 但是存在无能隙的边缘状态, 而这种无能隙的边缘态是受拓扑保护的, 其拓扑不变量称为TKNN不变量^[2-3]。之后Tsui、Stormer和Gossard在1982年在实验上观测到分数量子霍尔效应^[4], 牛谦(Qian Niu)^[5]和Haldane^[6]等将电子相互作用电子考虑进去在TKNN不变量的基础上做了推广。其实外加磁场并不是完全的必要条件, 磁场完全可以由材料本身提供, 这种材料称为量子反常霍尔态^[6-9], 由于不需要外部磁场, 其实际应用价值更大。2010年中科院物理所方忠团队与张首晟 (Shou-Cheng Zhang) 教授等合作, 从理论与材料设计上取得了突破, 提出Cr或Fe磁性离子掺杂的 Bi_2Te_3 、 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 族拓扑绝缘体中存在着特殊的V. Vleck铁磁交换机制, 能形成能带反转的稳定铁磁绝缘体, 是实现量子量子反常霍尔效应的最佳体系^[10]。2013年, 清华大学薛其坤实验组、中科院物理所方忠理论组和斯坦福大学张首晟理论组合作, 通过Cr掺杂 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 在实验上首次观测到了量子反常霍尔效应^[11]。由于磁场的存在, 量子霍尔体系和量子反常霍尔体系都应该称为时间反演不对称拓扑绝缘体。自从量子霍尔效应发现以来, 量子霍尔态和量子反常霍尔态一直被凝聚态物理学家研究, 并且积累了宝贵的经验和发展了强大的理论工具。

以量子霍尔态为理论基础, Kane和Mele (2005 年) 以Haldane模型^[6]为出发点从概念上提出了时间反演对称情况下的量子自旋霍尔效应^[12]。量子自旋霍尔效应有类似于量子霍尔效应的体带隙和边缘金属态。不同的是, 量子自旋霍尔效应是时间反演对称的, 自旋相反的两个边缘态同时存在, 分别分布于二维体系的两个边缘。之后张首晟在 2006 年从理论的角度出发, 开创性的提出了第一个量子自旋霍尔效应体系, HgTe/CdTe 量子阱, 通过调解 HgTe 的厚度实现能带反转的绝缘态^[13], 此预测很快被实验所证明^[14]。之后这两个理论组分别从不同的角度

出发定义了时间反演对称拓扑绝缘体的拓扑数： Z_2 拓扑不变量，从拓扑学的角度将时间反演对称绝缘体材料分为拓扑绝缘体和普通绝缘体^[15~18]。Liang Fu、C. L. Kane和 E. J. Mele在 2006 年又将 Z_2 拓扑不变量推广到三维体系，并预测三维拓扑绝缘体的存在^[20]。

此后，对新型拓扑绝缘体材料的探索便在凝聚态物理界和材料界如火如荼的展开。幸运地是，新型拓扑绝缘体材料不断地被实验和计算所发现。从此，对拓扑绝缘体相关性能的研究便可以以真实的材料为基础，使其更具现实意义。三维拓扑绝缘体的主要表现是：体态为绝缘态，而其表面为受时间反演对称保护的自旋旋转的金属态；由于拓扑绝缘体成对的两个表面具有相反的手性，使其在自旋电子器件和量子计算机等方面具有美好的应用前景。

除时间反演对称之外，Liang Fu 在 2011 年又从理论概念的角度出发，预测了拓扑晶体绝缘体的存在^[21]。与时间反演对称拓扑绝缘体不同，拓扑晶体绝缘体的拓扑不变量是晶体结构决定的。在现实材料中发现的拓扑晶体绝缘体主要集中在受镜面对称保护的SnTe为基础的岩盐结构化合物，其拓扑不变量是镜面陈数(Mirror Chern number)^[22~31]。

除绝缘体外，金属态也可以从能带拓扑的观点分为拓扑平庸态和拓扑非平庸态。与普通金属态不同，处于拓扑非平庸态的狄拉克(Dirac)半金属和 Weyl 半金属含有三维狄拉克锥，费米面完全由分立的费米点所组成。

1.1 Berry 相

Berry相是研究能带拓扑材料最重要的概念，无论是量子霍尔态、量子反常霍尔态、时间反演对称拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体，还是狄拉克拓扑半金属，它们的拓扑不变量都与Berry相位有密切的关系^[15,22,33~38]。

考虑 Hamiltonian 的本征态 $|n(\vec{R})\rangle$ 满足：

$$H(\vec{R})|n(\vec{R})\rangle = E_n(\vec{R})|n(\vec{R})\rangle \quad (1.1)$$

其中参数 $\vec{R}$ 是时间 t 的函数。方程(1.1)所决定的本征态存在一个相位上的任意性。可以通过相位的选择来消除这种任意性，一个合理的选择就是，任何一个基函数

$|n(\vec{R})\rangle$ 在所选择的参数路径 $C(\vec{R})$ 上是单值平滑的。

现在来看一个初始波函数在参数路径 $C(\vec{R})$ 上缓慢移动的过程，设最初态为 $|n(\vec{R}(0))\rangle$ ，时间 t 时为 $|n(\vec{R}(t))\rangle$ ，因此 $|n(\vec{R}(t))\rangle$ 将是瞬间 Hamiltonian $H(\vec{R}(t))$ 的本征态。注意，这里有一个相位的自由度，在波函数随着 Hamiltonian 变化的过程中 $|\psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)} |n(\vec{R}(t))\rangle$ 中相位 $\theta(t)$ 并不等于零，它至少含有我们所熟悉的动态相位(dynamical factor)，但除了该项之外是否还含有其它项？为此需要详细的求解一下含时 Schrödinger 方程

$$H(\vec{R}(t))|\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle \quad (1.2)$$

将 $|\psi(t)\rangle = e^{-i\theta(t)} |n(\vec{R}(t))\rangle$ 代入

$$E_n(\vec{R}(t))|n(\vec{R}(t))\rangle = \hbar \left(\frac{d}{dt} \theta(t) \right) + i\hbar |n(\vec{R}(t))\rangle \quad (1.3)$$

两侧同时左乘 $\langle n(\vec{R}(t))|$ 并求内积

$$E_n(\vec{R}(t)) - i\hbar \langle n(\vec{R}(t)) | \frac{d}{dt} |n(\vec{R}(t))\rangle = \left(\frac{d}{dt} \theta(t) \right) \quad (1.4)$$

由此得到相位的表达式

$$\theta(t) = \frac{1}{\hbar} \int_0^t E_n(\vec{R}(t')) dt' - i \int_0^t \langle n(\vec{R}(t')) | \frac{d}{dt'} |n(\vec{R}(t'))\rangle dt' \quad (1.5)$$

其中第一项为动态相位，第二项称为 Berry 相位。

对于 Berry 相位，时间并不是必要的参数，它完全取决于参数 $\vec{R}$ ，

$$\gamma_n = i \int_0^{t_{\text{end}}} \langle n(\vec{R}(t')) | \nabla_{\vec{R}} |n(\vec{R}(t'))\rangle \frac{d\vec{R}}{dt'} dt' = i \int_C \langle n(\vec{R}) | \nabla_{\vec{R}} |n(\vec{R})\rangle d\vec{R} \quad (1.6)$$

为区别于动态相位，Berry 相位也称为几何相位，因为它只取决于 $i \langle n(\vec{R}) | \frac{d}{d\vec{R}} |n(\vec{R})\rangle$ 在参数空间 $\{\vec{R}\}$ 中的积分。

类比电磁场中电子的运动行为，将定义 Berry 联络(Berry connection)，或 Berry 势(vector potential) $\vec{A}_n(\vec{R})$ 为

$$\vec{A}_n(\vec{R}) = i \langle n(\vec{R}) | \frac{d}{d\vec{R}} |n(\vec{R})\rangle, \quad \text{则 } \gamma_n = \int_C d\vec{R} \cdot \vec{A}(\vec{R}) \quad (1.7)$$

下面来考虑 Berry 联络的规范变换性质, 取规范变换 $|n(\vec{R})\rangle \rightarrow e^{i\zeta(\vec{R})} |n(\vec{R})\rangle$, 相应 Berry 联络的变化为 $\bar{A}_n(\vec{R}) \rightarrow \bar{A}_n(\vec{R}) - \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \zeta(\vec{R})$, 因此 Berry 联络依赖于规范变换。Berry 相位的变化为 $-\int_C \frac{\partial}{\partial \vec{R}} \zeta(\vec{R}) d\vec{R} = \zeta(\vec{R}(0)) - \zeta(\vec{R}(T))$, ($\vec{R}(T)$ 为 $\vec{R}$ 的终端)。考虑一种特殊情况, 经过绝热变化之后, 又回到原来的位置, $\vec{R}(T) = \vec{R}(0)$, 因此相应的本征态也应该相同, $n(\vec{R}(T)) = n(\vec{R}(0))$ 。规范变换必须要满足这个要求, 因此, $\zeta(\vec{R}(0)) - \zeta(\vec{R}(T)) = 2\pi m$, m 为整数。

在拓扑绝缘体的研究当中只关心闭合的路径 C , 下面将称之为环路。对于环路积分可以应用 Stokes 公式将环路积分变换为面积分

$$\gamma_n = i \int_C d\vec{S} \cdot (\nabla \times \langle n(\vec{R}) | \nabla | n(\vec{R}) \rangle) = i \int_C d\vec{S} \cdot (\langle \nabla n(\vec{R}) | \times | \nabla n(\vec{R}) \rangle) \quad (1.8)$$

其中 $\vec{F}(\vec{R}) = \langle \nabla n(\vec{R}) | \times | \nabla n(\vec{R}) \rangle$, 称为 Berry 曲率(Berry Curvature)。

1.2 Z_2 拓扑不变量

1.2.1 Z_2 拓扑不变量的 Pfaffian 定义

为了判定一种材料是否为拓扑绝缘体, 需要一个拓扑不变量, 这个不变量称为 Z_2 拓扑不变量(Z_2 invariant)。对于 Z_2 拓扑不变量的定义有很多种^[15-20], 这里用 Liang Fu 在 2006 年所提出的时间反演极化(time reversal polarization)的概念来理解 Z_2 拓扑不变量的物理含义^[15]。

为了理解上的方便, 先考虑一维情况, 如图 1.1 所示, 将能带按照时间反演对称分为两组, 罗马字母 I 和 II 是时间反演对(Kramers pair), 阿拉伯数字 1、2 和 3 代表没有考虑时间反演对称的能带指数。除了一个任意的相位之外, 时间反演变换可以将能带 I 在 $\vec{k}$ 的本征态变换到能带 II 在 $-\vec{k}$ 的本征态

$$|u_{-\vec{k},a}^I\rangle = e^{i\chi_{\vec{k},a}} T |u_{\vec{k},a}^{II}\rangle \quad (1.9)$$

将时间反演算符作用到方程(1.9)的两侧

$$T |u_{-\vec{k},a}^I\rangle = T e^{i\chi_{\vec{k},a}} T |u_{\vec{k},a}^{II}\rangle = -e^{-i\chi_{\vec{k},a}} |u_{\vec{k},a}^{II}\rangle \quad (1.10)$$

因此,

$$|u_{-k,a}^{\text{II}}\rangle = -e^{i\chi_{-k,a}} T |u_{k,a}^{\text{I}}\rangle \quad (1.11)$$

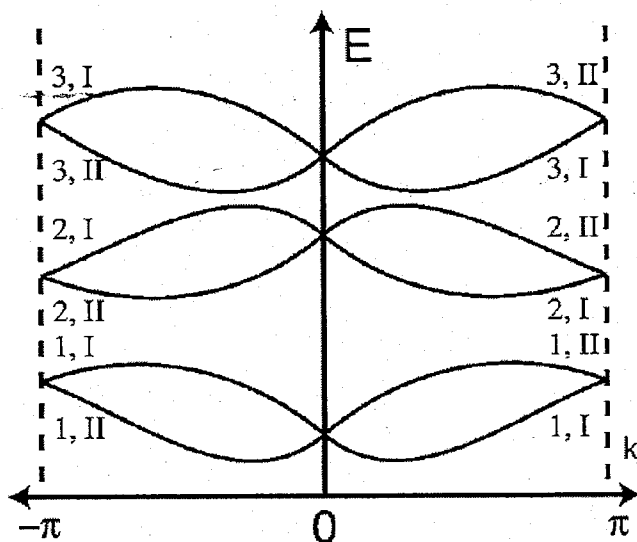


图1.1 一维时间反演对称系统的能带结构示意图。在考虑自旋与轨道耦合效应的条件下, 在时间反演对称点 $\vec{k} = 0$ 和 π 存在时间反演对称的两个态发生简并^[15]

Fig 1.1 Schematic one-dimensional band structure with spin orbit coupling effect (SOC). The energy bands come in time reversed pairs which are degenerate at $k=0$ and π .^[15]

对时间反演对称的任意一支求极化

$$P^s = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk A^s(k) \quad (1.12)$$

其中 $s=I$ 或 II 为时间反演对称对。 $A^s(k) = i \sum_a \langle u_{k,a}^s | \nabla_k | u_{k,a}^s \rangle$ 为 s 支的 Berry 联

络。下面将 $A^I(-k)$ 和 $A^{II}(k)$ 联系起来

$$\begin{aligned} A^I(-k) &= -i \sum_a \langle u_{-k,a}^I | \nabla_k | u_{-k,a}^I \rangle \\ &= -i \sum_a \langle T u_{k,a}^{II} | \nabla_k | T u_{k,a}^{II} \rangle = -i \sum_a i \nabla_k \chi_{k,a} \langle T u_{k,a}^{II} | T u_{k,a}^{II} \rangle \\ &= -i \sum_a \langle T u_{k,a}^{II} | \nabla_k | T u_{k,a}^{II} \rangle + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \\ &= -i \sum_a \{ (U_{mn} u_{k,a,n}^{II*})^* \nabla_k U_{mp} u_{k,a,p}^{II*} \} + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \\ &= -i \sum_a \{ (U^\dagger)_{nm} U_{mp} u_{k,a,n}^{II} \nabla_k u_{k,a,p}^{II*} \} + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= -i \sum_a \{u_{k,a,n}^H \nabla_k u_{k,a,n}^{H*}\} + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \\
 &= -i \sum_a \{-u_{k,a,n}^{H*} \nabla_k u_{k,a,n}^H\} + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \\
 &= -i \sum_a \langle u_{k,a}^H | \nabla_k | u_{k,a}^H \rangle + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \\
 &= A^H(k) + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a}
 \end{aligned}$$

所以有

$$A^I(-k) = A^H(k) + \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \quad (1.13)$$

利用(1.13)式, I 支的时间反演极化可表示为

$$\begin{aligned}
 P^I &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk A^I(k) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\pi} dk (A^I(k) + A^I(-k)) \\
 &= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{\pi} dk (A^I(k) + A^H(k)) + \int_0^{\pi} \sum_a \nabla_k \chi_{k,a} \right) \\
 &= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^{\pi} dk A(k) + \sum_a (\chi_{\pi,a} - \chi_{0,a}) \right)
 \end{aligned} \quad (1.14)$$

其中, $A(k) = A^I(k) + A^H(k)$ 。下面引入 sewing 矩阵

$$B_{mn}(k) = \langle u_{-k,m} | T | u_{k,n} \rangle \quad (1.15)$$

sewing 矩阵通过时间反演将处于 k 和 $-k$ 的两个状态联系起来, 且由于它是幺正的矩阵, 因此它在拓扑绝缘体的理论体系中非常重要。在表象 $|u_{-k}^I\rangle = e^{i\chi_{k,a}} T |u_{k,n}^H\rangle$

和 $|u_{-k}^H\rangle = -e^{i\chi_{-k,a}} T |u_{k,n}^I\rangle$ 下

$$\begin{cases} B_{mn}^{H,I}(k) = \langle u_{-k,m}^H | T | u_{k,n}^I \rangle = -\delta_{m,n} e^{-i\chi_{-k,n}} \\ B_{mn}^{I,H} = -B_{m,n}^{H,I}(-k) \end{cases} \quad (1.16)$$

$B_{mn}^{I,H}$ 是由时间反演对称的能带对所组成的, 其中 $m, n = 1, 2, \dots, N$ 。由于时间反演对称的能带两两结合, 因此矩阵 B 是分块反对角子矩阵所组成的, 对于能带 n , 子矩阵为

$$\begin{pmatrix} 0 & -e^{i\chi_{-k,n}} \\ -e^{i\chi_{k,n}} & 0 \end{pmatrix} \quad (1.17)$$

时间反演对称和平移对称要求 $\chi_{0,n} = \chi_{-0,n}$ 和 $\chi_{\pi,n} = \chi_{-\pi,n}$, 这样在时间反演对称点

矩阵(1.17)为反对称矩阵，因此

$$\sum_a (\chi_{\pi,a} - \chi_{0,a}) = i \ln \left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]} \right] \quad (1.18)$$

带入方程(1.14)

$$P^I = \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^\pi dk A(k) + i \ln \left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]} \right] \right) \quad (1.19)$$

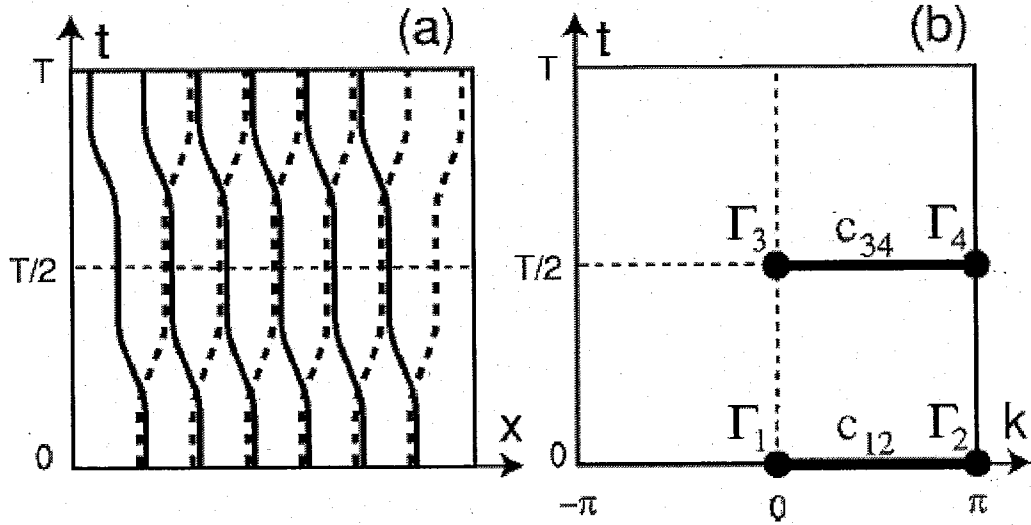


图1.2 (a) 时间反演对称Wannier函数中心随时间 t 的演化。(b) 由 $\bar{k}$ 和 t 组成的环路，其中 Γ_i ($i=1, 2, 3$ 和4)为时间反演不变点^[15]。

Fig1.2 (a) The evolution of the centers of the time reversed pairs of Wannier states as a function of t . (b) The torus defined by k and t , with the time reversal invariant moments of Γ_i ($i=1,2,3,4$).^[15]

现在可以定义时间反演对称极化

$$\begin{aligned} P_T &= P^I - P^{II} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\int_0^\pi dk A(k) - \int_{-\pi}^0 dk A(k) + 2i \ln \left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]} \right] \right) \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(-i \int_0^\pi dk Tr[B^\dagger \nabla B] + 2i \ln \left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]} \right] \right) \end{aligned} \quad (1.20)$$

$Tr[B \nabla B]$ 可以表示为 B 的行列式， $Tr[B \nabla B] = \nabla \ln(Det(B))$ ，可以简化为

$$P_T = \frac{1}{2\pi i} \left(\int_0^\pi dk \nabla \ln(B(k)) \right) - 2 \ln \left[\frac{Pf[B(\pi)]}{Pf[B(0)]} \right] \quad (1.21)$$

由此可以看出 P_T 个 module 2 的整数，规范变换仅使 P_T 加上或减去一个偶数，为了方便，现在一般用的记法为

$$(-1)^{P_T} = \frac{\sqrt{\text{Det}[B(\pi)]}}{\text{Pf}[B(\pi)]} \frac{\text{Pf}[B(0)]}{\sqrt{\text{Det}[B(0)]}} \quad (1.22)$$

时间反演极化 P_T 就是常说的 Z_2 拓扑不变量。Liang Fu 和Kane将 Z_2 拓扑不变量推广到二维和三维情况。对于二维情况，如图 1.2 所示， Z_2 拓扑不变量定义为

$$\Delta = P_T(T/2) - P_T(0) \bmod 2, \quad (-1)^\Delta = \prod_{i=1}^4 \frac{\sqrt{\det[B(\Gamma_i)]}}{\text{Pf}[B(\Gamma_i)]} \quad (1.23)$$

可以将坐标 (k, t) 理解为二维布里渊区的 (k_x, k_y) ， Γ_i 为图 1.2 中的四个时间反演不变点。

1.2.2 Z_2 拓扑不变量的 Berry 曲率和 Berry 联络定义

对于量子霍尔效应，有一个很成熟的理论判据，就是非零的陈数(Chern number)，它是 $\vec{k}$ 空间中定义的一组 Berry 相位。由于它在量子霍尔效应中的特殊地位，Berry 相位的理论体系和计算方法已经很成熟。在 Z_2 拓扑不变量的 Pfaffian 定义中，虽然形式上只需要时间反演不变点的信息，但是在实际的计算中它需要波函数在半个布里渊区中连续定义，使四个时间反演不变点波函数在这个连续规范下相互关联起来，只有这样才能得到体系的 Z_2 拓扑不变量。

如果 Z_2 拓扑不变量也能用类似与 Berry 相位的工具来表达，那么就可以直接将 Berry 相位的一套理论直接应用到拓扑绝缘体中，对于具体的研究是非常有帮助的。在Fu Liang和Kane的文章中回答了这个问题^[15]， Z_2 拓扑不变量可以通过 Berry 曲率和 Berry 联络表达。

首先定义如下时间反演对称规范将两支时间反演对称的波函数限制起来

$$\begin{cases} |u_\alpha^I(-k, -t)\rangle = T |u_\alpha^{II}(k, t)\rangle \\ |u_\alpha^{II}(-k, -t)\rangle = -T |u_\alpha^I(k, t)\rangle \end{cases} \quad (1.24)$$

t 和 k 的定义如图 1.3 所示。这里有一点要特别注意，就是自旋与轨道耦合效应的作用。对于时间反演对称的系统，如果不考虑自旋轨道耦合效应，则(1.24)式总是可以通过自旋向上和自旋向下来表征 I 和 II 的方法在整个空间实现，这样就不

会存在拓扑阻塞的非平庸态。因此时间反演对称系统，要得到非平庸的拓扑态，自旋与轨道耦合效应是必要条件。波函数 $|u_\alpha^s(k, t)\rangle_A$ 在 A 区中连续平滑定义，波函数 $|u_\alpha^s(k, t)\rangle_B$ 在 B 区中连续平滑定义。在重叠区域两个波函数通过变换

$$|u_m(k, t)\rangle_A = t_{mn}^{AB} |u_n(k, t)\rangle_B \quad (1.25)$$

相联系。

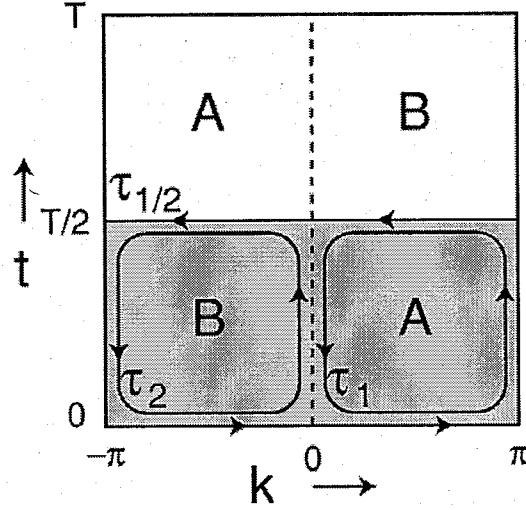


图1.3 k 和 t 定义的环路，体系可以按照时间反演分为A和B两部分。四个时间反演不变点 $(0, 0)$ 、 $(0, \pi)$ 、 $(0, -\pi)$ 和 $(-\pi, -\pi)$ [15]。

Fig 1.3 The torus defined by k and t divided into two patches A and B. Four time reversal invariant points are $(0, 0)$, $(0, \pi)$, $(0, -\pi)$ and $(-\pi, -\pi)$ [15].

考虑 t^{AB} 的 $U(1)$ 相位沿环路 τ_1 的变化

$$D = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\partial\tau_1} d\ell \text{Tr}[t^{AB\dagger} \nabla t^{AB}] \quad (1.26)$$

取 Berry 联络 $A^A = \sum_{nA} i \langle u_n | \nabla | u_n \rangle_A$ 和 $A^B = \sum_{nB} i \langle u_n | \nabla | u_n \rangle_B$

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial\tau_1} d\ell (A^B - A^A) \\ &= -\frac{1}{2\pi} \int_{\tau_2} d\tau F^B + \oint_{\partial\tau_{1/2}} dA^B - \frac{1}{2\pi} \int_{\tau_1} d\tau F^A \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\oint_{\partial\tau_{1/2}} dA^B - \int_{\tau_{1/2}} d\tau F \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\oint_{\partial\tau_{1/2}} dA - \int_{\tau_{1/2}} d\tau F \right] \text{mod}(2) \end{aligned} \quad (1.27)$$

其中 $\vec{F} = \nabla \times \vec{A}$ 为先前定义的 Berry 曲率。对于非平庸拓扑性质的体系，不可能找到在 $\tau_{1/2}$ 中连续平滑并且同时满足(1.23)式的波函数，这样 $D=1$ 就表示系统存在一个拓扑阻塞。而对于 $D=0$ 的普通绝缘体，总可以通过规范变换找到一个在整个空间都连续光滑并且同时满足(1.23)式的波函数。这个定义和量子霍尔效应 (Chern Insulator) 所定义的 Chern 数非常相似。

1.2.3 中心对称结构 Z_2 拓扑不变量的简化

无论是 *Pfaffian* 定义还是 Berry 曲率和 Berry 联络定义，对 Z_2 拓扑数的求解都需要找到波函数半个布里渊区内连续光滑的定义，这显然是不方便的。2007 年，Liang Fu 和 Kane 发现对于具有中心对称结构的晶格^[39]， Z_2 拓扑不变量可以简化为时间反演不变点波函数宇称操作本征值的表示。

定义空间反演算符

$$P|\vec{r}, s_z\rangle = |-\vec{r}, s_z\rangle \quad (1.28)$$

其中 $\vec{r}$ 为实空间坐标， s_z 为自旋。由 Berry 相的理论知道，当系统同时存在空间反演对称和时间反演对称时，Berry 曲率 $F(\vec{k}) = 0$ 。因为 $F(\vec{k}) = \nabla \times A(\vec{k})$ ，所以可以找到一个规范使 $A(\vec{k}) = 0$ 。

对于 $2N$ 个电子的系统(包含自旋)，在一个任意的规范下，考虑下面的矩阵

$$v_{mn}(\vec{k}) = \langle u_m(\vec{k}) | PT | u_n(\vec{k}) \rangle \quad (1.29)$$

注意这是一个反对称的幺正矩阵，因此可以定义它的 *Pfaffian*。这个 *Pfaffian* 有一个确定的相位，其取决于所选取的规范。 $Pf[v(\vec{k})]$ 与 Berry 联络有这样的关系

$$A(\vec{k}) = -i\nabla \ln[Pf(v(\vec{k}))] \quad (1.30)$$

当 $A(\vec{k}) = 0$ 时， $Pf[v(\vec{k})] = e^{i\theta(\vec{k})}$ ，调解波函数 $|u_n(\vec{k})\rangle$ 的相位使 $\theta(\vec{k}) = 0$ ，进而使 $Pf[v(\vec{k})] = 1$ 。 Z_2 拓扑不变量的 *Pfaffian* 定义要求不同时间反演不变点之间必须是连续定义的。而在这个规范下，这种连续性问题可以不必考虑，因为 $\det[B(\vec{k})] = 0$ 。

这样对于 $\frac{\sqrt{\det[B(\Gamma_i)]}}{Pf[B(\Gamma_i)]}$ ，只需要考虑 $Pf[B(\Gamma_i)]$ 的符号。

矩阵 $B_{mn}(\vec{k})$ 在时间反演不变点可以写为

$$\begin{aligned}
B_{mn}(\Gamma_i) &= \langle u_m(-\Gamma_i) | T | u_n(\Gamma_i) \rangle \\
&= \langle u_m(\Gamma_i) | T | u_n(\Gamma_i) \rangle \\
&= \langle u_m(\Gamma_i) | PPT | u_n(\Gamma_i) \rangle \\
&= \xi_m(\Gamma_i) \langle u_m(\Gamma_i) | PT | u_n(\Gamma_i) \rangle \\
&= \xi_m(\Gamma_i) v_{mn}(\Gamma_i)
\end{aligned} \tag{1.31}$$

因为宇称本征值与自旋无关, 对于 $|u_{2m}(\Gamma_i)\rangle$ 与 $|u_{2m+1}(\Gamma_i)\rangle \equiv T|u_{2m}(\Gamma_i)\rangle$ 有相同的宇称本征值, 因此 $Pf[B(\Gamma_i)] = Pf[v(\Gamma_i)] \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i) = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i)$, 所以在中心对称情况下

$$(-1)^\Delta = \prod_{i=1}^4 \left[\prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i) \right] \tag{1.32}$$

现在通用的表示方法是

$$\delta_i = \prod_{m=1}^N \xi_{2m}(\Gamma_i), \quad (-1)^{Z_2} = \prod_{i=1}^4 \delta_i \tag{1.33}$$

1.2.4 Z_2 拓扑不变量和边缘态的对应关系

假设将一个绝缘体卷曲成一长圆筒状, 使它的圆周长度正好等于一个晶格长度。绝热的插入一个磁通量 Φ , 这个磁通量在一维哈密顿量里的作用等价于二维哈密顿量中的晶格动量 k_x ,

$$H^{1D}(k_x, \Phi) = H^{2D}(k_x, k_z = 2\pi\Phi/h) \tag{1.34}$$

其中 k_x 平行于圆筒轴向, k_z 沿着圆周的方向。磁通量 $\Phi = 0$ 和 $\Phi = h/2e$ 分别对应时间反演不变点, 它对应的时间反演极化为 $\pi_{a=1,2} = \pm 1$ 。在二维系统中, 时间反演极化表示为 Z_2 拓扑不变量 δ_{au} 。

$$\delta_{au} = \frac{\sqrt{\det[B(\Gamma_{au})]}}{Pf[B(\Gamma_{au})]} = \pm 1 \tag{1.35}$$

在 Γ_{au} 中, $a=1, 2$ 和 $u=1, 2$ 代表着二维布里渊区中四个时间反演不变点, 如图 1.4 所示。 Γ_{a1} 和 Γ_{a2} 为相差半个倒晶格的一对时间反演不变点, 它们投影到同一个边缘态的时间反演不变点 Λ_a 。这样对于边缘态动量 Λ_a 的时间反演极化为

$$\pi_a = \delta_{a1} \delta_{a2} \quad (1.36)$$

Z_2 拓扑不变量代表动量由 Λ_1 到 Λ_2 时圆柱两端Kramers简并的变化，表示为

$$(-1)^{Z_2} = \pi_1 \pi_2 = \prod_{i=1}^4 \delta_i \quad (1.37)$$

位于边缘态的两个时间反演不变点 $k_y = 0 \equiv \Lambda_1$ 和 $k_z = \pi \equiv \Lambda_2$ 。一维哈密顿量边缘态能谱随平行于 k_x 的动量关系等价于圆柱分立节点能谱随磁通量的变化关系。图 1.5 为两种可能的边缘态。时间反演对称要求 Λ_a 和 Λ_b 点为二重简并态，满足这个要求的情况有两个，一个是图 1.5(a)所示的锯齿形能带，Kramers对在 Λ_a 和 Λ_b 处交换搭档("switch partners"); 另一种情况如 1.5(b)所示 Λ_a 和 Λ_b 之间的Kramers对不发生变化。

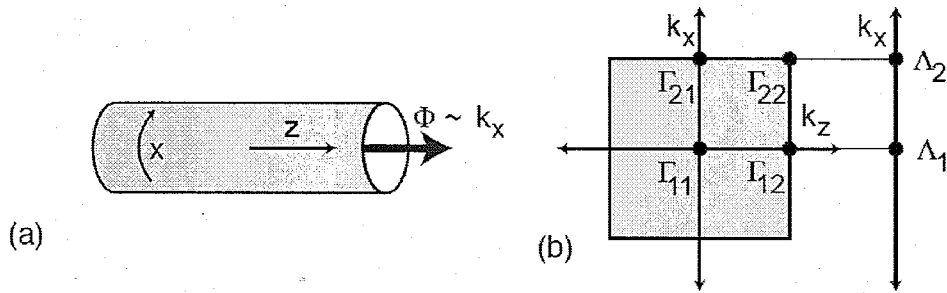


图 1.4 (a)穿过二维圆柱的磁通量为 Φ ，当圆柱的圆周等于晶格常数时， Φ 的作用类比于能带中的 k_x 。(b)时间反演不变的磁通量 $\Phi = 0$ 和 $\Phi = h/2e$ 对应于 (k_x, k_z) 空间中的时间反演不变点^[39]。

Fig 1.4 (a) When the cylinder has a circumference of a single lattice constant, magnetic flux Φ plays the role of the edge crystal momentum k_x in band theory. (b) The time-reversal invariant fluxes $\Phi = 0$ and $h/2e$ correspond to edge time-reversal invariant momenta which are projections of pairs of the four bulk time-reversal momentas^[39].

这两种情况可以由 Z_2 拓扑不变量来区分，它所代表的由 Λ_a 和 Λ_b 之间磁通量的变化所引起的圆柱时间反演极化的变化。假设 Λ_a 所对应的基态为非简并态，包括 ε_{a1} 处二重简并态在内的所有能带都被填满，如果绝热地从 Λ_a 变化到 Λ_b ，将会发生两种情况：一种是 1.5(a)所对应的情况，由于Kramers对交换搭档 ε_{b1} 将

是半填满态，这样基态有非简并态变为简并态；另一种是 1.5(b)所对应的情况，基态的简并状况不发生变化。这样边缘态和体态 Z_2 拓扑不变量之间就建立了联系，对于非平庸体系 $\pi_a\pi_b = -1$ 对应边缘态如图 1.5(a)所示；对于平庸体系 $\pi_a\pi_b = 1$ 对应边缘态如图 1.5(b)所示。 $\pi_a\pi_b = -1$ 对应边缘态是一个稳定的金属态，不可能通过调解费米能级得到非金属态；而 $\pi_a\pi_b = 1$ 所对应的金属态是不稳定的，总可以通过微扰将费米能级调到带隙当中，进而得到绝缘态。由于 $Z_2 \bmod 2$ 的关系，对应于非平庸的拓扑态费米能与边缘能带相交奇数次和仅相交一次是拓扑等价的；而对于平庸的拓扑态费米能与边缘能带相交偶数次和不相交(绝缘体)也是拓扑等价的。

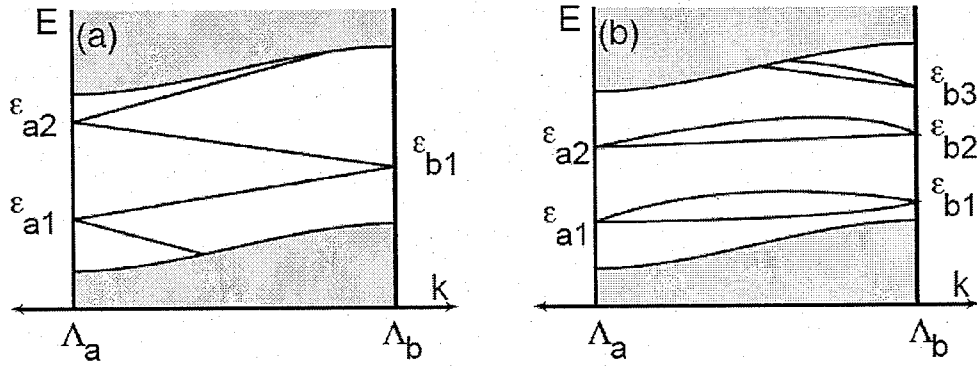


图 1.5 二维或三维晶体的能带示意图。(a) 为拓扑非平庸态的能带结构；(b) 为拓扑平庸态的能带结构^[39]。

Fig 1.5 Schematic representations of the surface energy levels of a crystalline. (a) represents the topological nontrivial state and (b) represents the topological trivial state^[39].

1.2.5 三维拓扑绝缘体的 Z_2 拓扑不变量

2007 年 Liang Fu、Kane 和 Mele 将时间反演对称拓扑绝缘体推广到三维^[20]。三维拓扑绝缘体的拓扑不变量(Z_2 拓扑不变量)由四个组成 $\nu_0; (\nu_1, \nu_2, \nu_3)$ ，定义为

$$\begin{cases} (-1)^{\nu_0} = \prod_{n_j=1,0} \delta_{n_1 n_2 n_3} \\ (-1)^{\nu_{i=1,2,3}} = \prod_{n_{j \neq i}=1,0; n_i=1} \delta_{n_1 n_2 n_3} \end{cases} \quad (1.38)$$

其中 $\delta_{n_1 n_2 n_3}$ 的定义与式(1.31) 相同, 只不过是现在八个时间反演不变点。

图 1.6 给出了三维拓扑绝缘体的四种不同拓扑情况。 $\nu_0 = 1$ 对应于时间反演极化 $\pi_1 \pi_2 \pi_3 \pi_4 = -1$, 其中一个和另外三个不同。这种情况称为强拓扑绝缘体, 它对应于图 1.5(a) 的表面态, 这时的狄拉克点是二维的。由于费米能与表面能带相交奇数次, 因此不可能通过微扰将费米能移动到能隙中, 除非破坏时间反演对称。

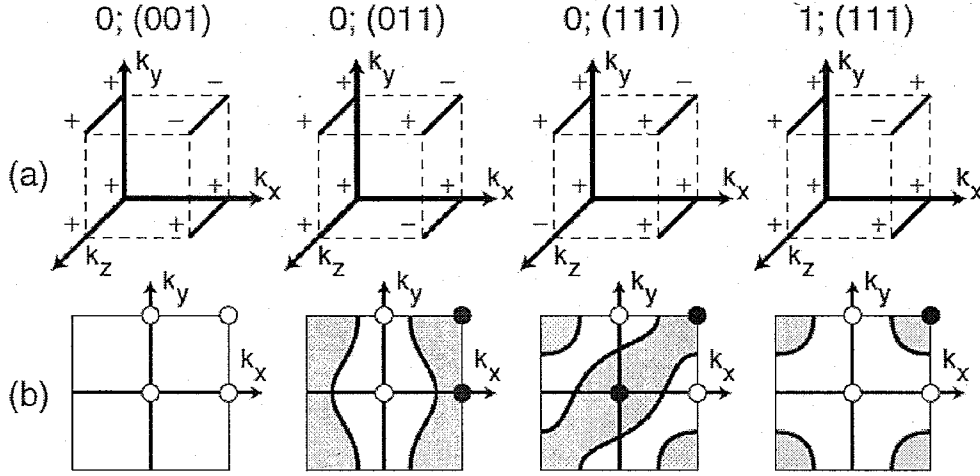


图 1.6 Z_2 拓扑不变量的四种情况, (a) 三维 $\vec{k}$ 空间中各个时间反演对称点 δ_i 的值; (b) 其在 k_x - k_y 平面内的投影^[20]。

Fig 1.6 Four types of Z_2 invariants. (a) δ_i at the time reversal invariant points. (b) The projected surface states onto k_x - k_y plane^[20].

当 $\nu_0 = 0$ 时, 可以通过另外三个 Z_2 拓扑不变量 (ν_1, ν_2, ν_3) 将系统分为普通绝缘体和弱拓扑绝缘体。Liang Fu 定义了一个 mod 2 的倒易晶格矢量 $\vec{G}_v = \nu_1 \vec{b}_1 + \nu_2 \vec{b}_2 + \nu_3 \vec{b}_3$, 其中 $\vec{b}_i$ 为倒易晶格的基矢。 $\nu_0 = 0$ 和 $\vec{G}_v \neq 0$ 的情况称为弱拓扑绝缘体。弱拓扑绝缘体可以理解为量子自旋霍尔效应的层状堆积。如果是偶数层堆积, 则堆积结果相当于普通绝缘体; 如果是奇数次层堆积则, 则相当于得到了一个厚的二维量子自旋霍尔态。因此, 弱拓扑绝缘体的表面态是不稳定的, 很容易被外界的微扰破坏。为了区别于 ν_0 和 (ν_1, ν_2, ν_3) 的关系, ν_0 通常称为强拓扑不变数, 而 (ν_1, ν_2, ν_3) 为弱拓扑不变数。

1.3 拓扑绝缘体材料及其物理属性

1.3.1 二维拓扑绝缘体

二维拓扑绝缘体也称为量子自旋霍尔效应态。之所以称二维拓扑绝缘体为量子自旋霍尔效应态，是因为与电荷量子霍尔效应相比(Charge Hall Effect)，它们都属于二维系统，并且都具有金属的边缘态。不同的是，在量子自旋霍尔效应中，由于自旋轨道耦合效应取代了磁场作用，使绝缘体的边缘态出现自旋分辨的金属态。在电场的作用下，自旋相反的两束电流沿二维体系的边缘态传输，如图 1.7 所示^[40]。

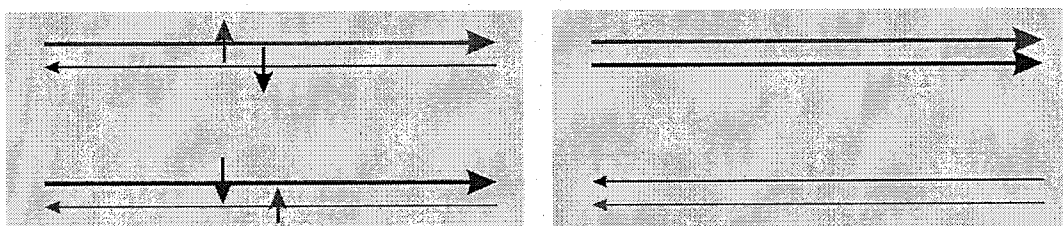


图 1.7 左侧为量子自旋霍尔效应态，有自旋分辨边缘态。右侧为量子霍尔效应态，含有边缘态，但是自旋无法分辨^[40]。

Fig 1.7 Left panel: the Quantum Spin Hall effect states with spin resolved edge states. Right panel: the Quantum Hall effect with the non-spin-resolved edge states^[40].

Kane和Mele在 2005 年理论预测石墨烯可以出现量子自旋霍尔效应^[12]，但是后来证明由于碳的自旋与轨道耦合效应太小，现在的实验条件无法观察到。张首晟理论组在 2006 年从量子阱的角度出发，通过调节量子阱HgTe/CdTe中HgTe的厚度实现体系的能带反转，进而得到量子自旋霍尔态^[13,14]。如图 1.8 所示，HgTe和CdTe在费米能附近具有相反的能带序列，通过调节HgTe的厚度使量子阱的 Γ_6 态和 Γ_8 态逐渐靠近，当HgTe的厚度大于临界厚度 d_c 时，两者的序列发生反转。不同属性能带的反转将会导致系统的拓扑序发生变换，使体系从拓扑平庸态转变到拓扑非平庸态，从而得到量子自旋霍尔态。

HgTe/CdTe量子阱的设想得到了很好的实验证明，它是现在公认的第一个发现的拓扑绝缘体^[13]。此后又发现的二维拓扑绝缘体包括^[41~45]：ZrTe₅、HfTe₅、

$\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 合金、Sn 薄膜、InAs/GaSb量子阱和Bi在(111)面的薄膜。此外也有报导还存在有机二维拓扑绝缘体 $\text{Ni}_3\text{C}_{12}\text{S}_{12}$ ^[46]。

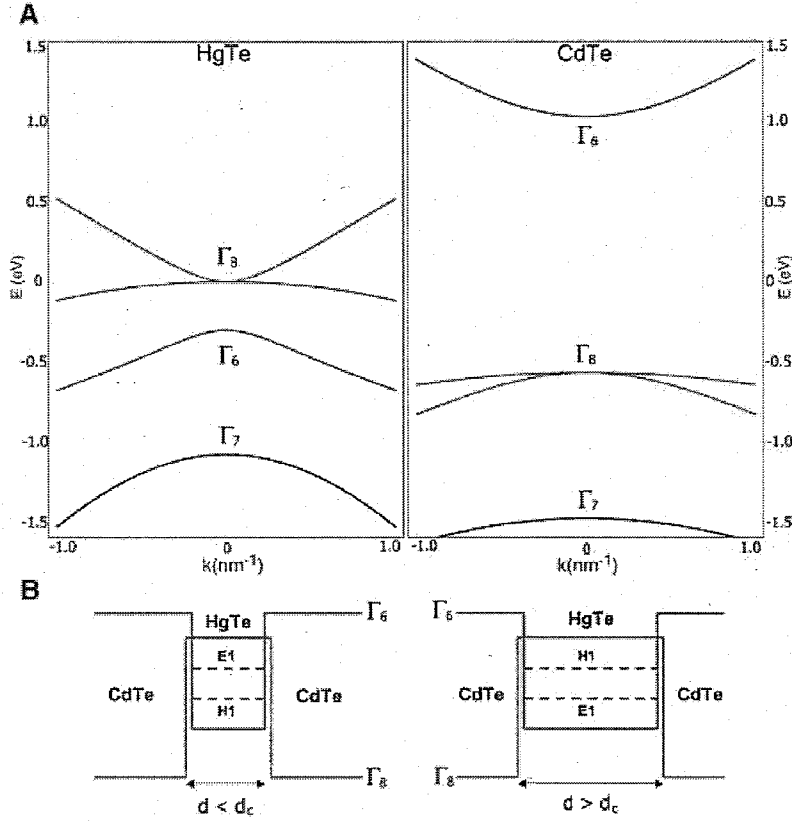


图 1.8 HgTe/CdTe 量子阱的能带结构，当HgTe的厚度大于临界厚度 d_c 时两者的序列发生反转^[14]

Fig 1.8 Band structures of HgTe/CdTe quantum wells. When the thickness of HgTe is larger than the critical value of d_c the band inversion occurs^[14].

1.3.2 三维拓扑绝缘体

自从Liang Fu 从理论上将拓扑绝缘体推广到三维以后，拓扑绝缘体领域很快引起了材料界和凝聚态物理界的高度关注。因为它从理论上预测，在现实的材料中可以找到纯粹的三维拓扑绝缘体，可由具体材料为基础对其物理性能作系统性的研究。理论提出不久，Hsieh 就在2008 年发现了第一种三维拓扑绝缘体 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}$ ^[47~49]。之后一系列的三维拓扑绝缘体被发现，其中研究最为广泛的是中科院物理所方忠课题组和斯坦福大学张首晟教授等共同发现的二元系列 Bi_2Se_3 、

Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 [49~59] 的家族材料。非中心对称的拓扑绝缘体主要包括半Heusler三元化合物 [61~67] LaPtBi 、 RPdBi ($R = \text{Er}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Nd}$) 和 LuPtSb 等。目前为止，中心对称拓扑绝缘体主要包括 [68~91]：层状化合物 $\text{TlBi}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$ 、 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_2(\text{Se}, \text{S})$ 、 SnSb_2Te_4 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 PbBi_2Se_4 、 $\text{Pb}_3\text{Bi}_2\text{Se}_6$ 、 PbBi_4Te_7 、 $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 、 $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ 和 $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{Se}_5$ ，钙钛矿结构化合物 CsPbI_3 和 CsSnI_3 ，蜂窝状六边形化合物 LiAgSe 、 LiAuSe 和 NaAuTe 等，强Rashba效应的 BiTeCl 和 BiTeI [92~96]。二元三维拓扑绝缘体材料除了 Bi_2Se_3 、 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 外还有 Ag_2Te 和 TiTe_2 等 [97~99]，另外 HgTe 、 HgSe 和 HgS 在应力作用下可以打开在费米能处由 p 轨道所形成的三重简并而形成绝缘体的拓扑非平庸态 [100~103]。在电子关联作用和自旋轨道耦合效应相匹配的Ir系氧化物中有拓扑绝缘体相的存在 [104~108]。最近，发现了基于 f 电子的拓扑近藤绝缘体 SmB_6 [108~110]。

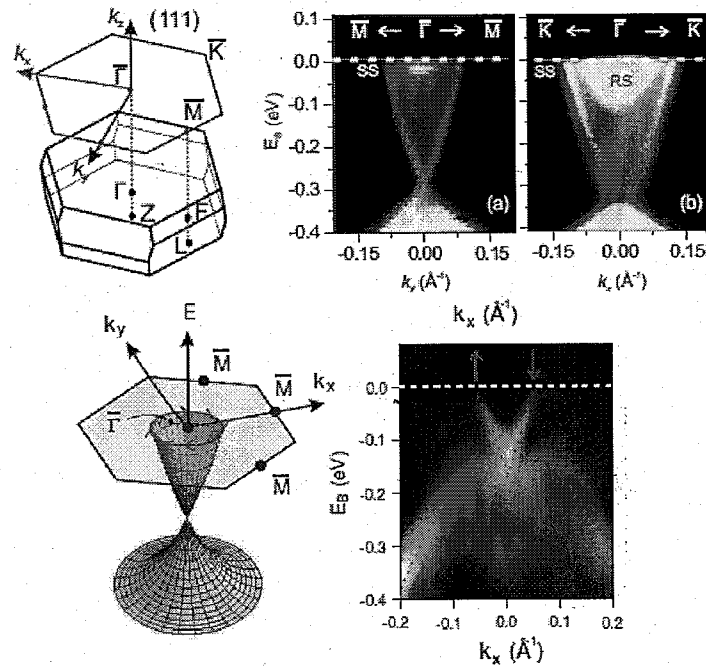


图 1.9 化合物 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 自旋旋转的表面电子结构 [49,111]

Fig 1.9 Helical spin textures of Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 [49,111]

迄今为止，现有的拓扑绝缘体中，体态带隙较大的是二元系列中的 Bi_2Se_3 ，其体能带大小达到 0.34 eV。由于其能带结构简单，表面态仅有一个狄拉克点，

并且其晶体结构为层状，断面容易控制，这使它在当前拓扑绝缘体材料的研究中备受重视，成为研究各种不同相关拓扑性质的首选材料。

三维拓扑绝缘体最重要的特征就是其表面自旋分辨的金属态，其在 $\bar{k}$ 空间中呈现出螺旋的二维狄拉克点，图 1.9 是用ARPES测量的 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 的表面态^[49,121]。由于这个表面态的存在，使拓扑绝缘体在自旋电子学方面有着难以估量的潜力。

尽管拓扑绝缘体具有诱人的物理属性，然而，无论从基本物理理论还是应用的角度，由于现实材料和工艺的限制，使拓扑绝缘体的具体应用遇到了很大的障碍。大部分现有的拓扑绝缘体材料的体能隙都比较小，这使表面态和体态很难分辨。另外由于表面的吸附作用，即使在高真空下也很难避免，表面能级很容易漂移，其中最糟糕的情况就是表面能级沉入体能带(价带或导带)中，使表面态和体态无法分辨。为了解决这些困难，最直接的方法就是找到体带隙很大的拓扑绝缘体，给表面态以足够的漂移空间；另一方面就是从已经发现的材料入手，利用现有的工艺来克服这些困难。

1.4 拓扑晶体绝缘体

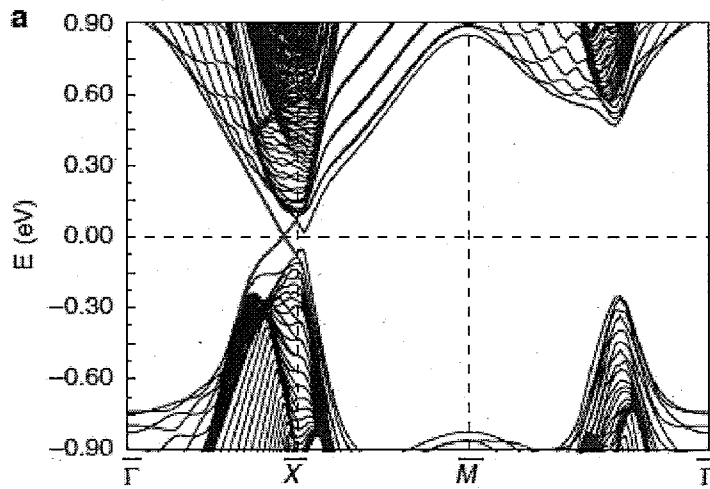


图 1.10 拓扑晶体绝缘体 SnTe (100) 表面的电子能带结构^[31]。

Fig 1.10 Surface band structure of crystalline insulator SnTe in (100) surface^[31].

受量子霍尔效应和 Z_2 拓扑绝缘体的启发，Liang Fu 在 2011 年将能带的拓扑

理论与晶体的空间对称性结合, 提出了拓扑晶体绝缘体的概念^[21]。不同于 Z_2 拓扑绝缘体, 拓扑晶体绝缘体的拓扑序列按照晶体的对称性来划分。迄今为止, 在现实材料中主要发现的拓扑晶体绝缘体是岩盐结构受镜面对称保护的化合物 SnTe 和与其相关的合金化合物 $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Se}$ 等^[22~32]。最近方忠课题组预测 YbB_6 和 YbB_{12} 为近藤拓扑晶体绝缘体^[112], 对于目前发现的拓扑晶体绝缘体, 其拓扑不变量为镜面陈数(Mirror Chern Number)。具体定义为: $c_M = (c_i - c_{-i})/2$, 其中 c_i 和 c_{-i} 分别为镜面对称本征值为 i 和 $-i$ 波函数的 Berry 相位除以 2π (也称为陈数)^[31]。非零陈数代表着拓扑非平庸态, 不同于 Z_2 拓扑不变量, n_c 是偶数。

拓扑晶体绝缘体的表面态呈现出偶数个狄拉克点, 如图 1.10 所示, 为 SnTe 在(100) 面的能带结构。因为在(100)面上有四个等价的 $\bar{X}$ 点, 在此表面一共存在四个狄拉克点。由于狄拉克点不是处于 $\bar{k}$ 空间的高对称点上, 它的自旋织构(spin texture) 与拓扑绝缘体也有所不同^[113]。由于当前对拓扑晶体绝缘体的研究才刚刚起步, 现实材料中发现的也寥寥无几, 因此对于拓扑晶体绝缘体还需要更深入的研究。

1.5 本论文研究的背景、意义和主要内容

作为一种新的量子物理状态, 拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体和狄拉克拓扑半金属近几年在材料界引起了广泛的关注。三者共同的特点是在晶格动量空间中存在狄拉克费米子。由于体态非平庸拓扑序的保护, 拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体在存在体带隙的同时, 其表面态存在自旋分辨的狄拉克点。由于拓扑绝缘体自旋分辨的表面态, 它为量子计算机和自旋电子学的研究提供了天然的平台。处于拓扑非平庸态的狄拉克拓扑半金属, 其体态费米面完全由分立的狄拉克点组成, 它将狄拉克费米子的研究推广到三维空间。

自从拓扑能带理论提出以后, 在现实世界中找到相应的拓扑材料成为一个很有必要的工作, 因为无论是基础物理理论, 还是其在现实社会中应用, 对拓扑材料的研究都要以真实材料作为平台。为了实现拓扑材料的应用, 怎样将其与现代工艺相结合也成为必须要解决的问题。

因此本论文的主要研究目标主要包括两个方面: 一方面以拓扑能带理论为基

础,以第一原理计算和紧束缚近似模型为主要计算方法探索现实世界中存在的拓扑材料,包括拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体和狄拉克拓扑半金属;另一方面以现有的拓扑材料为基础,从基本的理论模型和数值计算出发,深入研究其物理属性,进而找到能够指导现实工艺的理论依据。

无论是拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体还是拓扑狄拉克半金属,均需要实现拓扑能带反转这一基本要素。从机理上看,材料的能带序列主要由三个方面的因素所决定:化学键相互作用、晶体场效果和自旋轨道耦合效应。一般情况,一个材料被给定,其自旋轨道耦合效应就已经决定。这是因为自旋轨道耦合效应主要由化合物元素的重量来决定,与元素在周期表中的序数相关。而晶体场效应是可以通过对晶格施加应力进行调节的。因此,从能带拓扑理论角度分析,一些普通的绝缘体有可能通过调节晶格应力,修改晶体场效果对能带序列的影响而实现拓扑绝缘体的特点。本文首先按照这个思路设计新型的拓扑绝缘体材料,主要目标聚焦在小能隙的绝缘体材料中,通过施加不同应力来实现能带反转,然后分析其拓扑性。事实证明这种晶格应力工程的思路是一个非常有效的方式。就像将要在本文中表明的一样,利用这个思路我们发现两类拓扑绝缘体材料:立方反钙钛矿结构化合物 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr)和二元正交结构化合物 Sr_2Pb 。

尽管拓扑晶体绝缘体也需要有能带的反转,但与拓扑绝缘体不同的是它在能带反转的同时需要满足一定的晶体对称性。正是由于这种限制的存在,在现实中找到这样的材料更具挑战性。从机理上说,对拓扑晶体绝缘体这样的材料,需要借助 Berry 相位的理论,转而计算镜面陈数,它与晶体对称性关联的 Berry 相位密切相关。正是在这个思路指导下,我们对 NaCl 结构的 SnS 和 SnSe 化合物的电子结构、拓扑性、镜面陈数与表面的电子态进行分析,表明它们是真正的拓扑晶体绝缘体材料。

进一步,我们知道材料按照电子结构的划分,可以分为绝缘体和金属。正是由于拓扑概念引入到绝缘体中,导致绝缘体可以分为一般绝缘体和拓扑绝缘体。相似地,拓扑概念也当然可以引入到金属中,因此金属也应该可以分为一般金属和拓扑金属。显然金属的拓扑性与拓扑绝缘体不一样,最典型的区别是没有体态能隙。但拓扑金属具有特殊的能带结构,具有两支能带交叉的奇点,会出现许多新奇的量子现象。但是,在绝大多数的拓扑金属中,这些所谓的奇点(Weyl或者

狄拉克点)都会远离费米面,其奇异的拓扑特性与金属能带交叉一起,难以分辨。然而,如果所谓的奇点恰好落在费米面上,就会出现迷人的电子结构,形成拓扑半金属,它类似于二维的石墨烯。其费米表面缩小到费米点,能隙为零,并且具有线性色散关系。在本论文中,与中科院物理所方忠研究员等合作,我们找到 $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$ 、 K 和 Rb) 就是这样的拓扑半金属材料,在费米表面存在三维狄拉克锥。

本文以拓扑绝缘体理论为基础,以第一原理、紧束缚近似和 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ 模型哈密顿量为工具,设计新型拓扑材料并对其物理性能进行研究。主要内容为以下5个方面:

- (1) 反钛矿结构 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr) 三元拓扑绝缘体: 通过第一原理计算,对反钛矿结构 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr) 三元拓扑绝缘体在自旋轨道耦合效应和应力作用下的电子能带结构、拓扑相变和表面电子态做了详细的分析。
- (2) 正交结构二元拓扑绝缘体 Sr_2Pb : 结合标准密度泛函和杂化势密度泛函,分析了各向异性应力作用和自旋轨道耦合效应对正交结构二元拓扑绝缘体 Sr_2Pb 的拓扑相变的影响,并且对其表面电子结构做了详细的计算。
- (3) 狄拉克拓扑半金属 $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$ 、 K 和 Rb): 结合第一原理和紧束缚近似模型对狄拉克拓扑半金属 $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$ 、 K 和 Rb)进行了计算。由于体系同时存在三维狄拉克锥和 Γ 点的非平庸带隙,本论文对 $[0001]$ 和 $[01-10]$ 方向的表面电子结构以及尺寸效应对三维狄拉克锥的影响做了分析。
- (4) 拓扑晶体绝缘体 SnSe 和 SnS : 结合第一原理和紧束缚近似模型从拓扑等价性、拓扑不变量(镜面陈数)和高对称面的表面电子结构证明岩盐结构化合物 SnSe 和 SnS 为受镜面对称保护的拓扑晶体绝缘体。
- (5) 拓扑绝缘体超晶格和异质结模型: 从量子势垒和量子势阱的角度出发,结合 $\vec{k}\cdot\vec{p}$ 模型哈密顿量和第一原理计算分析普通绝缘体和拓扑绝缘体组成的超晶格和异质结模型,并讨论狄拉克点出现和位置的演化。

第二章 计算方法

对于固体材料量子尺度物理性能的计算, 需要求解包括电子和原子核在内的多体薛定谔方程, 然后从所得到的波函数中去获得需要的信息。多体薛定谔方程一般写为:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{nn} \quad (2.1)$$

其中 $\hat{T}_e$ 和 $\hat{T}_n$ 分别为电子和原子核的动能, $\hat{V}_{ee}$ 、 $\hat{V}_{en}$ 和 $\hat{V}_{nn}$ 分别是电子-电子、电子-原子核和原子核-原子核之间的库仑相互作用。其具体表达形式为:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \quad (2.2)$$

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{n=1}^M \nabla_n^2 \quad (2.3)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.4)$$

$$\hat{V}_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (2.5)$$

$$\hat{V}_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{n,m=1, n \neq m}^M \frac{Z_n Z_m e^2}{|\vec{R}_n - \vec{R}_m|} \quad (2.6)$$

其中 $\vec{r}$ 和 $\vec{R}$ 分别代表电子和原子核的坐标位置, m_e 和 M_e 代表电子和核子的质量, e 代表电子电荷, $\hbar$ 代表简化的Planck常数, Z_n 为第 n 个原子的核子数。由于电子的质量远远小于原子核 ($m_e \ll M_n$), 于是经常采用 Born-Oppenhermer 近似将原子核视作静止状态^[114]。因此可以把电子的自由度和原子核分开, 代表电子的哈密顿量可以计作

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (2.7)$$

相应的总波函数可以写为电子波函数和原子核波函数直积

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.8)$$

其中 Ψ 、 ψ 和 Φ 分别代表总的波函数、电子波函数和原子核波函数。通过求解方程(2.7)的本征方程可以得到系统的总能量

$$E_0 = \langle \psi_0 | H_e | \psi_0 \rangle + V_m \quad (2.9)$$

其中 ψ_0 为电子基态波函数， E_0 为系统基态总能量。在计算中，由于电子的数量相当巨大，使得直接求解(2.7)的本征方程变得几乎不可能。为此，密度泛函理论(DFT)作了一个很好的近似，为了避免多体问题，利用电子密度分布 $\rho(\vec{r})$ 将电子-电子交换关联作用视作一个统一的函数 $E_{\text{Exc}}[\rho(\vec{r})]$ 转移到一个有效势能相中。系统的基态电子密度 ρ 对应的系统最低能量 $E[\rho]$ ， $E[\rho]$ 就是系统的基态能量。

在过去的几十年中，以Kohn-Sham密度泛函理论为基础的计算方法(一般称为“从头算”(Ab-initio) 或者是“第一原理”)已经成为了计算材料学中的标准方法，并且以此方法为基础开发出了一系列开源和商业软件^[115,116]。之所以称这种方法为“从头算”或者“第一原理”是因为这种算法对材料量子尺度物理性能的计算不需要任何半经验的参数。与此相比，紧束缚近似方法和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法等需要建立基函数(例如原子轨道基和Wannier函数)为基础的哈密顿量矩阵。而紧束缚近似方法和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法又提供了了解材料物理内涵和规律有效工具。因此将第一原理与紧束缚近似和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 近似结合能够对材料本身以及其背后的物理规律进行相对准确和系统的理解。

2.1 第一原理计算

2.1.1 密度泛函理论的基本思想

密度泛函理论的基础是 Hohenberg-Kone理论^[115]，它的主要观点是，电子体系哈密顿量的总能量是电子密度的方程 $E = E[\rho(\vec{r})]$ ，基态电子密度与能量最低值相互对应。以此观点为基础，多体系统在外场 v_{ext} 下的总能量为：

$$E[n] = \int v_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.10)$$

$F[\rho(\vec{r})]$ 是一个除去外场作用的广义表达式，它包括电子的动能 $T[\rho(\vec{r})]$ ，经典电子-电子库仑相互作用(Hartree 相互作用)、 $E_H[\rho(\vec{r})]$ 和非经典电子-电子交换关联相互作用。体系的基态能量通过微分得到，

$$\frac{\delta E[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \Big|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (2.11)$$

其中电子总数 N 保持不变

$$\int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.12)$$

通过 Hohenberg-Kone 理论, 体系能量只和电子密度的方程有关, 但是这个方程到目前为止还无法精确求解。

为了解决这个问题, Kohn 和 Sham 提出了一种方案, 将Hohenberg-Kohn问题中的电子关联体系描述为准粒子在有效势中的运动^[116]。动能 T 可拆分为两部分, 一部分为单粒子项 T_s , 其余部分 $(T - T_s)$ 吸收到多体交换关联函数中。因此寻找多体薛定谔方程变为单体问题:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (2.13)$$

$\psi(\vec{r})$ 称为 Kohn-Sham 轨道, 它并没有直接的物理意义, 不可将其理解为波函数, 只是对其模方求和进而找到体系的基态电子密度:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.14)$$

电子密度 $\rho_0(\vec{r})$ 受电子总数的限制(方程 2.12)。最终的有效势为外加势 V_{ext} 、Hartree 势 V_H 和交换关联势 V_{xc} :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (2.15)$$

$$V_{ext} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{n=1}^M \frac{Z_n e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_n|} \quad (2.16)$$

$$V_H = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}_j)}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (2.17)$$

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta[\rho]} \quad (2.18)$$

因此对于坐标为 $\{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N\}$ 的原子体系, 基态总能量为:

$$E_0(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} E_H[\rho_0] + E_{xc}[\rho_0] - \int V_{xc} \rho_0 dx + V_{pm}(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N) \quad (2.19)$$

2.1.2 交换关联近似

2.1.2.1 局域近似和广义梯度近似

实际系统计算的准确性强烈地依赖于交换关联项 E_{xc} 的近似。现在广泛应用的方法有两种：局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)^[116]。交换关联能一般表示为：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.20)$$

其中 $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ 为其中每个电子的交换关联能。广义梯度近似处理 ε_{xc} 的方法是将其视作电子密度和电子密度梯度 $\nabla\rho(\vec{r})$ 的共同函数从而将函数的局域变化也考虑进去： $\varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = f[\rho(\vec{r}), \Delta\rho(\vec{r})]$ 。在大多数实际情况两种近似都很成功，但是两者都存在问题，局域近似往往将结合能高估，而广义梯度近似在处理重原子时则经常低估结合能。

2.1.2.2 杂化势能密度泛函

由于标准密度泛函理论(局域近似和广义梯度近似)在处理电子多体关联作用上的不足，其在处理绝缘体时，通常会过低估计能带的带隙。Becke 在 1993 年引入了一种方法，其具体做法是将Hartree Fock 关联作用与GGA或LDA的交换关联能按照一定的比例相混合^[117]，其具体做法是首先将交换关联项人为的分为两项：

$$E_{xc} \approx c_0 E_x^{HF} + c_1 E_c \quad (2.21)$$

其中， c_0 和 c_1 为混合系数， E_x 是 Kohn-Sham 轨道 $\psi(\vec{r})$ Slater行列式所表示的Hartree Fock交换能

$$E_x^{HF} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}') \psi_i^*(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.22)$$

而 E_c 为其它所有的能量，称为关联能，Becke给出了一个近似：

$$E_c = \frac{1}{2} E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (2.23)$$

但是对于与周期边界条件Hartree Fock交换能很难得到，它的主要困难来自于交换

能随距离地增加, 衰减得特别慢。之后不少人在此基础上对其进行了改进, 其中比较成功的有 Carlo Adamo 和 Vincenzo Barone 在 1999 年提出的参数自由模型 (PBE0)^[118], Jochen Heyd、Gustavo E. Scuseria 和 Matthias Ernzerhof (HSE) 在 2003 年和 2006 年所引入的屏蔽势杂化密度泛函^[119,120]。在 PBE0 模型中交换关联能表示为:

$$E_{xc}^{PBE0} = \alpha E_x^{GGA} + (1-\alpha) E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.24)$$

HSE 的方法是将交换作用分为长程和短程两部分, 在短程部分取 Fock 和密度泛函交换能的混合, 而长程部分完全取密度泛函的贡献。这样交换关联能表示为:

$$E_{xc}^{HSE} = \alpha E_x^{sr}(\omega) + (1-\alpha) E_x^{GGA,sr}(\omega) + E_x^{GGA,lr}(\omega) + E_c^{GGA}(\omega) \quad (2.25)$$

其中 $E_x^{HF,sr}(\omega)$ 是短程 Hatree Fock 交换能、 $E_x^{GGA,sr}$ 和 $E_x^{GGA,lr}(\omega)$ 为广义梯度近似下短程和长程的关联函数, $E_c^{GGA}(\omega)$ 为广义梯度近似的关联能。系数 α 控制 E_x^{HF} 在杂化势中的比例, 通过微扰理论得到 $\alpha = 25\%$ 。 ω 为控制短程关联的参数, 当 $\omega = 0$ 时 E_{xc}^{HSE} 等于 E_{xc}^{PBE} , 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时 E_{xc}^{HSE03} 趋于广义梯度近似。

2.1.3 自旋与轨道耦合效应

以上分别考虑了电子和原子核的动能、电子-电子、电子-原子核和原子核-原子核之间的库仑相互作用, 并且通过交换关联近似将电子关联体系的多体问题描述为准粒子在有效势中运动的单体问题。在本论文研究材料中, 除了上述描述的作用之外, 自旋与轨道耦合效应也非常重要。

自旋与轨道耦合的引入是相对论量子力学的结果, 这时需要考虑狄拉克方程, 在不考虑外场的情况下狄拉克方程可以表示为^[37]:

$$H^2 = c^2 p^2 + m^2 c^4 \quad (2.26)$$

与之对应的波动方程为:

$$(H^2 - c^2 p^2 - m^2 c^4) \psi = 0 \quad (2.27)$$

取泡利矩阵 α_i 和 β 波动方程可以表示为:

$$(H - c \sum_{i=1,3} \alpha_i p_i - \beta m c^2)(H - c \sum_{i=1,3} \alpha_i p_i + \beta m c^2) \psi = 0 \quad (2.28)$$

解其中任意一项都可以得到整个方程的解, 在这里取第一项,

$$(H - c \sum_{i=1,3} \alpha_i p_i - \beta mc^2) \psi = 0 \quad (2.29)$$

在有外加场时：

$$(H - \varepsilon \phi - c\alpha \cdot (\vec{p} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A}) - \beta mc^2)(H - \varepsilon \phi - c\alpha \cdot (\vec{p} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A}) + \beta mc^2) \psi = 0 \quad (2.30)$$

化简此方程可以得到：

$$\left(\frac{1}{2m} (\vec{p} - \frac{\varepsilon}{c} \vec{A})^2 + \varepsilon \phi - \frac{\varepsilon \hbar}{2mc} \sigma \cdot \vec{B} + i \frac{\varepsilon \hbar}{4m^2 c^2} \vec{E} \cdot \vec{p} - \frac{\varepsilon \hbar}{4m^2 c^2} \sigma \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \right) \psi = W \psi \quad (2.31)$$

其中 $\sigma = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \hat{e}_x + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \hat{e}_y + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \hat{e}_z$ ， $\vec{E}$ 为电场， $\vec{B}$ 为磁场， $W + mc^2$ 为系

统的总能量。对比薛定谔方程，前两项对应外场，第三项对应磁极化 $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$ ，第四项是对能量的相对论修正，第五项就是自旋与轨道耦合效应，因此，

$$H_{SOC} = \frac{\varepsilon \hbar}{4m^2 c^2} \sigma \cdot (\vec{E} \times \vec{p}) \quad (2.32)$$

对于中心力场 $\vec{E} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\vec{r}}{r} \frac{dV}{dr}$ ，这时自旋与轨道耦合效应可以表示成一个很简单形式：

$$H_{SOC} = \frac{\varepsilon \hbar}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{l} \cdot \vec{s} \quad (2.33)$$

从这个公式中可以看出，自旋轨道耦合效应的强度与 $\frac{dV}{dr}$ 成线性关系，对于不同的元素，元素质量越重 $\frac{dV}{dr}$ 越大。这个公式在紧束缚近似中是非常有用的，因为可以直接应用轨道动量和相应基组下的矩阵，为了方便，系数 $\frac{\varepsilon \hbar}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr}$ 经常表示为 λ ，而 λ 称为自旋与轨道耦合强度。

2.1.4 计算工具：VASP 软件包

对于周期性结构的系统，Kohn-Sham 轨道需要满足 Bloch 定理，因此在能带指数 n 和晶格动量 $\vec{k}$ 的表征下 Kohn-Sham 轨道一般记为： $\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r})$ 。为了计算方便，平面波是一个很好的选择，可以将 Kohn-Sham 轨道展开为：

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{n,\vec{k}}^{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (2.34)$$

其中 $\vec{G}$ 是倒易空间晶格矢量。

但是平面波基有一个很大的缺点，由于在靠近原子核附近的势场和波函数变

化非常剧烈, 这样为了准确描述原子核附近的波函数时所需要的平面波的数量非常巨大。因此为了计算上的方便并且保持相当的准确性, 人们发展了赝势近似。它的主要观点就是在形成化学键时仅考虑外部壳层电子。

本论文用的第一原理计算软件VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)的主要思想就是将赝势近似应用到密度泛函^[121,122], 通过自洽计算得到系统的基态。在VASP中构成 Kohn-Sham 轨道的基为平面波, 利用Bloch提出的投影增强波(projector-augmented wave)方法构建赝势。在本文的计算中, 主要应用的近似方法为基于Perdew-Burke-Ernzerhof^[123]参数的广义梯度近似和屏蔽势杂化密度泛函。

2.2 紧束缚近似

拓扑绝缘体的核心是固体能带理论的拓扑, 而对于能带的分析建立在局域轨道基础上的紧束缚近似模型是一个很透明的方法, 在非强关联体系中, 哈密顿量可以表达为单体模型:

$$H = \sum_{\vec{r}\alpha} \sum_{\vec{r}'j\beta} t_{\vec{r}\alpha, \vec{r}'j\beta} c_{\vec{r}\alpha}^{\dagger} c_{\vec{r}'j\beta} \quad (2.35)$$

其中 $\vec{r}$ 和 $\vec{r}'$ 代表布拉菲格点坐标, i 和 j 代表第 i 和第 j 个原子, α 和 β 代表局域化轨道, $t_{\vec{r}\alpha, \vec{r}'j\beta}$ 代表轨道 $(\vec{r}, i, \alpha)$ 和 $(\vec{r}', j, \beta)$ 之间的 hopping 能量, $c_{\vec{r}\alpha}^{\dagger}$ 和 $c_{\vec{r}'j\beta}$ 在 $(\vec{r}, i, \alpha)$ 和 $(\vec{r}', j, \beta)$ 的产生和湮灭算符。经过傅立叶变换直接建立 $\vec{k}$ 空间的哈密顿量:

$$H(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}(l, m, n)} \sum_{i\alpha, j\beta} t_{i\alpha, j\beta} [\vec{R}(l, m, n)] e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(l, m, n)} c_{\vec{k}\alpha}^{\dagger} c_{\vec{k}\beta} \quad (2.36)$$

其中 $\vec{r}$ 和 $\vec{r}'$ 通过 $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}(l, m, n)$ 联系。求解 $\vec{k}$ 空间哈密顿量的本征方程可以得到相应的波函数和能带。用局域化轨道做基的好处在于其物理相对透明, 更便于物理本质的分析, 并且可以直接提取其中有效参数, 在不影响准确度的情况下将计算体系简化。

紧束缚近似模型的基一般选择原子轨道基或 Wannier 函数, 由于 Wannier 函数可以通过幺正变换使其更为局域化, 因此它更受欢迎。Wannier 函数可以通过对 Bloch 轨道的幺正变换得到。定义元胞 $\vec{R}$ 、能带指数为 n 的 Wannier 函数为

$w_n(\vec{r}-\vec{R})$ 或 $|\vec{R}, n\rangle$ ，它与 Bloch 函数 $\psi_{n,\vec{k}}$ 的关系为：

$$\begin{cases} |\vec{R}n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\psi_{n,\vec{k}}\rangle \\ |\psi_{n\vec{k}}\rangle = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}n\rangle \end{cases} \quad (2.37)$$

其中 V 为实空间元胞体积，从中很容易看出 Wannier 函数形成的是一套正交基。

Bloch 函数的周期部分定义为：

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.38)$$

则坐标和坐标平方函数在 Wannier 基下的表示为：

$$\begin{cases} \langle \vec{R}n | \vec{r} | \vec{0}m \rangle = i \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}} | u_{m\vec{k}} \rangle \\ \langle \vec{R}n | r^2 | \vec{0}m \rangle = - \frac{V}{(2\pi)^3} \int d\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \langle u_{n\vec{k}} | \nabla_{\vec{k}}^2 | u_{m\vec{k}} \rangle \end{cases} \quad (2.39)$$

由于 $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ 存在相位(规范)的自由度，在么正变换下：

$$|u_{n\vec{k}}\rangle \rightarrow \sum_m U_{mn}^{\vec{k}} |u_{m\vec{k}}\rangle \quad (2.40)$$

这种相位不确定性虽然不能改变整体 Wannier 函数的中心位置(modulo 晶格常数)，但单个 Wannier 函数的中心位置发生变化。因此 Bloch 轨道的相位不确定性，使 Wannier 函数的选择并不是唯一的，为了解决这个问题，Nicola Marzari、Arash A. Mostofi、Jonathan R. Yates、Ivo Souza 和 David Vanderbilt 定义了一组特殊的 Wannier 函数，称为最大局域化 Wannier 函数(Maximally localized Wannier functions)^[124-127]。

定义 Wannier 函数的非局域强度

$$\Omega = \sum_n \left[\langle r^2 \rangle_n - \bar{r}_n^2 \right] \quad (2.41)$$

其中 $\langle r^2 \rangle_n$ 和 $\bar{r}_n$ 分别为式(2.23)中 $\langle \vec{R}n | r^2 | \vec{0}m \rangle$ 和 $\langle \vec{R}n | \vec{r} | \vec{0}m \rangle$ 的对角项。通过对 $u_{n,\vec{k}}$ 的么正变换将 Ω 最小化，这时所得到的 Wannier 函数称为最大局域化 Wannier 函数。开源软件 Wannier90^[127]，就是利用此原理实现 Wannier 函数的最大局域化。本论文紧束缚近似模型将利用最大局域化 Wannier 函数作为基函数。

2.3 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰近似

除了紧束缚近似外, $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 微扰近似是另一个有效的方法。由于 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法是建立在微扰近似基础上, 因此相对于紧束缚近似, 它所描述的空间范围相对较小, 不能将其应用到整个布里渊区。然而由于它表达形式简单, 在描述物理体系时比紧束缚近似更加透明。

$\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方程可以通过单电子薛定谔方程得到,

$$H\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E_n(\vec{k})\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.42)$$

将 Bloch 函数分解为周期函数和指数形式

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.43)$$

取

$$H = \frac{p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) \quad (2.44)$$

动能部分:

$$\begin{aligned} & \frac{p^2}{2m_0} \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \frac{p^2}{2m_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \left(\frac{1}{2m_0} \right) \left(\hbar^2 k^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - 2i\hbar^2 \vec{k} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla - e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \hbar^2 \nabla^2 \right) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \\ &= \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla}{m_0} + \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} p^2}{2m_0} \right) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.45)$$

这样方程(2.41) 可以表示为:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \frac{\hbar \vec{k} \cdot \vec{p} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \nabla}{m_0} + \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} p^2}{2m_0} + V(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.46)$$

化简此方程可以得到 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方程,

$$H(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_n(\vec{k}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.47)$$

其中:

$$\begin{cases} H(\vec{k}) = H + H_{\vec{k} \cdot \vec{p}} \\ H_{\vec{k} \cdot \vec{p}} = \frac{\hbar}{m_0} \vec{k} \cdot \vec{p} \\ \varepsilon_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} \end{cases} \quad (2.48)$$

对于非简并的能带，当知道 $\vec{k}_0$ 点的能量时，可以通过微扰理论得到临近 $\vec{k}$ 点的能量色散关系，为了方便，取 $\vec{k}_0 = 0$ ，

$$E_n(\vec{k}) = E_n(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} + \frac{\hbar \vec{k}}{m_0} \cdot \langle n0 | \vec{p} | n0 \rangle + \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_l \frac{|\langle n0 | \vec{p} | l0 \rangle \cdot \vec{k}|}{E_0(0) - E_l(0)} \quad (2.49)$$

对于简并情况，需要对哈密顿量重新对角化，考虑二阶微扰近似，哈密顿量矩阵元可表示为

$$\begin{aligned} H_{r,s} &= \langle u_{n0}^r(\vec{r}) | H(\vec{k}) | u_{n0}^s(\vec{r}) \rangle \\ &= \frac{\hbar^2}{m_0^2} \sum_{l\alpha v} \frac{\langle u_{n0}^r(\vec{r}) | \vec{k} \cdot \vec{p} | l\alpha v \rangle \langle l\alpha v | \vec{k} \cdot \vec{p} | u_{n0}^s(\vec{r}) \rangle}{E_0 - E_{l\alpha}} \\ &= \frac{\hbar^2}{m_0^2} k_i k_j \sum_{l\alpha v} \frac{\langle u_{n0}^r(\vec{r}) | p_i | l\alpha v \rangle \langle l\alpha v | p_j | u_{n0}^s(\vec{r}) \rangle}{E_0 - E_{l\alpha}} \end{aligned} \quad (2.50)$$

其中 $l\alpha v$ 表示能带 l 中 α 表象下第 v 个态。对角化此矩阵可以得到 $\vec{k}_0 = 0$ 附近的能量色散关系。

第三章 拓扑绝缘体 $M_3\text{BiN}$ 和 Sr_2Pb

探索新型三维拓扑绝缘体材料具有重要的现实意义，其不仅仅是凝聚态物理发展的要求，而且也为拓扑绝缘体的物理性能测试和真正应用提供具体的材料平台。另一方面，为了能够全面的研究拓扑绝缘体的物理性能，以及将其与工艺相结合进而生产出能够应用的产品，提供足够多的候选材料是非常必要的。毫无疑问，探索新型拓扑绝缘体材料成为必不可少的环节。

需要指出的是，自从时间反演对称三维拓扑绝缘体的概念提出以后，理论和实验探索三维拓扑绝缘体的努力一直都没有停止过。迄今为止，发现的拓扑绝体，除了最初发现的以HgTe为基的量子阱外，还有很多三维化合物，例如 Bi_2Se_3 系列、非中心对称结构半Heusler合金和 TlBi_2Se_2 系列等。本章主要讨论我们发现的两类三维拓扑绝缘体，一种是反钙钛矿结构的 $M_3\text{BiN}$ (其中 $M=\text{Ca}$ 和 Sr)化合物，另一种是正交结构的 Sr_2Pb 。

3.1 立方反钙钛矿结构拓扑绝缘体 $M_3\text{BiN}$

3.1.1 $M_3\text{BiN}$ 的晶体结构和电子能带结构

立方结构的 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr)化合物具有反钙钛矿结构^[58]。图 3.1(a)为钙钛矿 ABO_3 ，与其相比，在 $M_3\text{BiN}$ 中(图 3.1b)，原来阴离子O的位置被阳离子M置换，而原阳离子位置的B位置被阴离子N置换，这是该结构称为反钙钛矿结构的原因。如果将Bi原子定为晶体元胞的坐标(0,0,0)，则整个元胞是以Bi原子为中心的对称结构，因此系统哈密顿量 $\hat{H}$ 和宇称算符 $\hat{P}$ 是可对易的 $[\hat{H}, \hat{P}] = 0$ ，波函数具有确定的宇称 ± 1 。对于这样的结构系统可以直接利用 $\vec{k}$ 空间中八个时间反演不变点的宇称来确定它的 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑不变量^[28]。

在进行第一原理计算之前，有必要分析一下系统的电子组成。对于组成该类化合物的原子壳层电子分别为 $\text{Bi}^{3-} - 6s^2 6p^6$ 、 $\text{Ca}^{2+} - 4s^0$ 、 $\text{Sr}^{2+} - 5s^0$ 、 $\text{Ba}^{2+} - 6s^0$ 和 $\text{N}^{3-} - 2s^2 2p^6$ ，因此该化合物 $M_3\text{BiN}$ 单胞内价电子总数为 16。因为不含有d电子和f电子，不需要考虑电子之间的关联作用，根据简单的能带电子数填充规则，

此系列化合物应该为绝缘体。

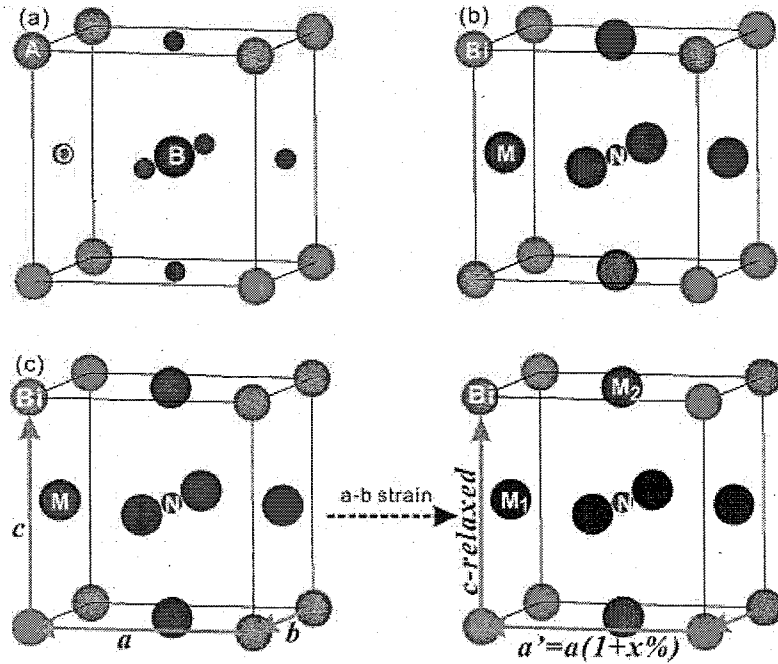


图 3.1 (a) 标准钙钛矿结构 ABO_3 。(b) M_3BiN 呈反钙钛矿结构。(c) M_3BiN 在(100)面内应力作用下发生的形变，使原子 M 所处的位置分为不等价的两类。

Fig 3.1 (a) Perovskite crystal lattice of ABO_3 . (b) Antiperovskite crystal lattice. (c) Using the uniaxial tensile strain within (100) plane, two M atoms in M_3BiN become two nonequivalent in the symmetry.

下面以 Ca_3BiN 为例分析其能带结构。在计算中利用其实验晶格常数 $a=4.8884\text{\AA}$ ，对布里渊空间的网格划分为 $11\times 11\times 11$ ，在能带的计算中相邻高对称点之间由23个格点平均分割，平面波的截断能取为500eV。计算采用Perdew-Burke-Ernzerhof势和GGA近似。图3.2是 Ca_3BiN 的态密度和布里渊区高对称点X- Γ -M-R之间的电子能带结构。从态密度和能带中可以发现，此化合物为绝缘体，与各原子壳层电子组成的分析一致，其带隙大小由 Γ 点决定。将态密度对各个原子轨道投影，可以看出费米能附近的轨道大部分来自于Ca- d 、Bi- p 和N- p 轨道。Bi- s 的比例虽然很小，但是在下面的能带分析中会看到它的作用很重要。

首先来看 Ca_3BiN 的电子能带结构和电子态密度，在能带结构的计算中取高对称点：X (0.5,0.0,0.0)、 Γ (0.0,0.0,0.0)、M (0.5,0.5,0.0)和R (0.5,0.5,0.5)，其中

倒易空间基矢定义为: $\bar{B}_1 = \frac{2\pi}{a}(1,0,0)$ 、 $\bar{B}_2 = \frac{2\pi}{a}(0,1,0)$ 和 $\bar{B}_3 = \frac{2\pi}{a}(0,0,1)$, 其中 a 为晶格常数。在能带图中分别用红色、蓝色、绿色和褐色圆点的大小来表征Ca-d、N-p、Bi-p和Bi-s态在不同 k 点对能带贡献中的比重。

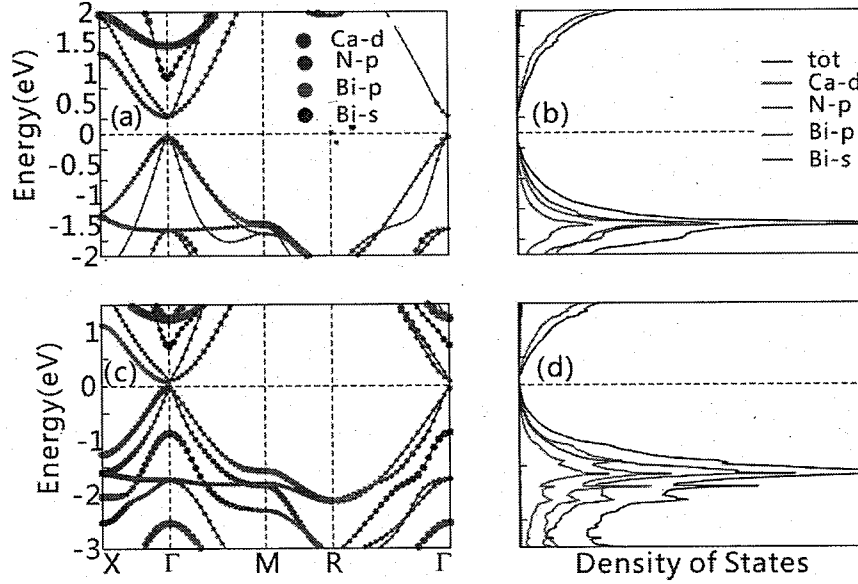


图 3.2 Ca_3BiN 的电子结构。(a)和(b)未包含自旋与轨道耦合效应时的能带结构和相应的态密度; (c)和(d)包含自旋与轨道耦合效应之后的能带结构和态密度。

Fig 3.2 Electronic structures of Ca_3BiN . (a) and (b) Band structure and density of state without SOC; (c) and (d) Band structure and density of state with SOC.

如图 3.2(a)所示, 在不考虑自旋与轨道耦合效应时, Ca_3BiN 是一个能隙为0.54eV的直接带隙绝缘体。价带顶和导带底分别为杂化的N/Bi- $p_{(x,y,z)}$ 和Ca- d_{eg} 轨道。当包含自旋轨道耦合效应后, 导带和价带在费米能附近都发生了很大的变化。首先能隙变小, 从原来的0.54eV减小到30meV(图 3.2(b)), 这是由于价带顶的Bi- p 轨道造成的。由于Bi原子的质量非常大(第83号元素), 其自旋与轨道耦合效应的强度可以达到1.25eV, 因此自旋与轨道耦合效应在此类化合物中的影响很大。由于N原子和Bi原子的自旋轨道耦合效应强度不同, 处于杂化态的N/Bi- $p_{(x,y,z)}$ 劈裂为近似独立的N- p 和Bi- p 态。考虑自旋与轨道耦合效应后, 有效角动量为 $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$ 。此时价带顶的Bi- $p_{(x,y,z)}$ 劈裂为四重简并的Bi- $p_{3/2}$ 态和二重简并的Bi- $p_{1/2}$ 态, 如图 3.2(c)所示。但是自旋与轨道耦合效应没有引起费米能附近能带

序列的变化。

对于中心对称的立方体结构晶体，它的八个时间反演不变点为 $R(0.5, 0.5, 0.5)$ 、 $\Gamma(0, 0, 0)$ 、三个等价的 $X\{(0.5, 0, 0); (0, 0.5, 0); (0, 0, 0.5)\}$ 和三个等价的 $M\{(0.5, 0.5, 0); (0.5, 0, 0.5); (0, 0.5, 0.5)\}$ 点。需要指出的是， X 点、 R 点和 M 点的带隙都在两个电子伏特以上，不可能通过自旋与轨道耦合效应实现能带反转，因此能够引起体系能带拓扑序变化的时间反演不变点只有一个 Γ 点。根据 Liang Fu 和 Kane 的理论^[28]，对于中心对称结构的晶体，可以将 Z_2 拓扑不变量的计算简化为占有态波函数在时间反演不变点的宇称乘积。

下面来分析费米能附近的 Γ 点各能带的宇称。在 Ca_3BiN 的元胞中包含三个 Ca 原子、一个 Bi 原子和一个 N 原子。如果将 Bi 位置视为体系的中心，则宇称分析会变得很简单，由于不存在空间原子位置的反演， $\text{Bi}-s$ 和杂化 $\text{N}/\text{Bi}-p$ 在 Γ 点的宇称完全可以由原子轨道的对称性所决定。球谐函数 $Y_{l,m}$ 的宇称本征值为 $(-1)^l$ ，对于 $\text{Bi}-s$ 和 $\text{N}/\text{Bi}-p$ ，它们的角动量量子数 l 分别为 0 和 1，因此其宇称本征值分别为 +1 和 -1。对于 Ca 原子，通过连续反演和平移操作使原子位置回到初始元胞之后正好与对称操作前的原子重合，因此对于 Ca 原子的宇称分析也不必考虑原子位置的反演。由于 d 轨道对应的角动量量子数为 2，因此导带底的 $\text{Ca}-d_{eg}$ 态的宇称为 +1。因此 Γ 点的导带和价带具有相反的宇称。虽然自旋与轨道耦合没有引发正负宇称态的能带反转，但是由于费米能附近价带和导带由宇称相反的波函数组成，因此有可能通过能带的调节实现奇偶宇称态的能带反转，进而实现整个体系拓扑相位的变化，得到拓扑绝缘体。

3.1.2 应力诱发的 Z_2 拓扑不变量的改变

费米能附近的能带对晶体结构的晶格畸变是非常敏感的，因此通过晶格畸变调节能带序列是一个合理和可行的思路。一般晶格畸变分为两种，一种是在静水压的条件下晶格的等轴压缩；另一种利用薄膜生长时衬底与所生长材料在界面晶格失配的条件下晶格常数的非等轴变化，可以变大也可以变小。

下面尝试等轴压缩变化对能带序变化的影响。如图 3.3 所示，在考虑自旋与轨道耦合效应下，当晶格被等轴 ($a=b=c$) 压缩 3% 时，能带已经发生了明显的

变化。首先是带隙，虽然 Γ 点的带隙变大，但是整个系统的带隙变小，从直接带隙半导体变为间接带隙半导体。其次是能带序列的变化，价带顶的 $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 轨道和导带底的 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 轨道之间发生了能带反转， Γ 点的最高占有态由双重简并的正宇称态变为双重简并的负宇称态。随着压力的增大，晶格长度逐渐变小， $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 轨道与 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 形成反转能带的带隙逐渐变大，而化合物能带的带隙(间接带隙)逐渐变小，当压缩量达到 7% 时， Ca_3BiN 由绝缘体变为狄拉克半金属，四重旋转对称保护的三维狄拉克锥存在于 $X-\Gamma$ 之间。

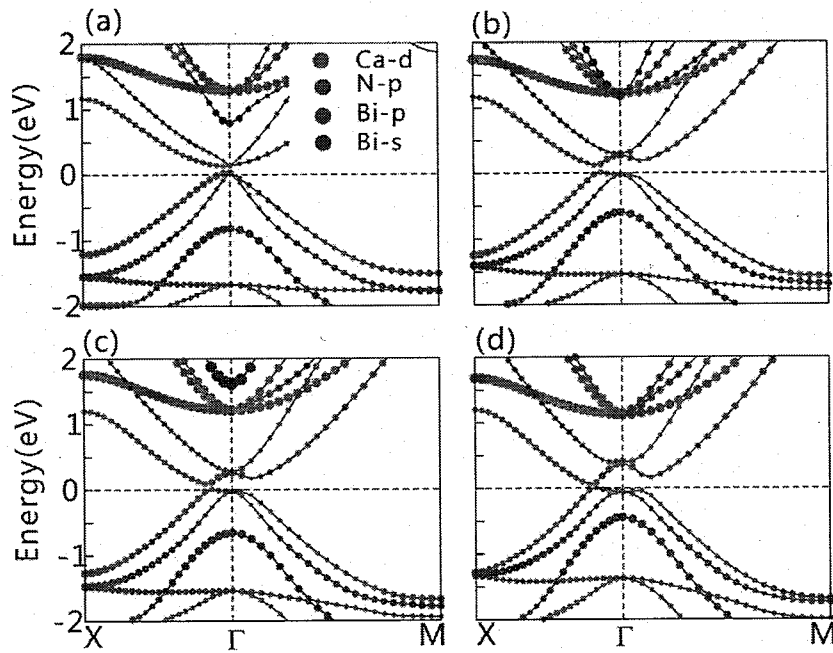


图 3.3 在考虑自旋与轨道耦合效应情况下对 a 、 b 和 c 三个轴等轴压缩，费米能附近能带结构的变化。(a)为常压下情况，(b)、(c)和(d)分别为三个轴同时缩短 3%、5%和 7%。在压缩作用下 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 轨道和 $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 轨道之间发生了能带反转。

Fig 3.3 Evolutions of band structures around the Fermi energy for Ca_3BiN under the hydrostatic pressure. (a) The strain-free ambient condition. (b), (c) and (d) Three axes compressed by 3%, 5% and 7%. Note that band inversion appears between $\text{Ca}-d_{eg}^+$ and $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ with the increasing of pressure.

在此过程中， $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 与 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 之间在 Γ 点的能带反转始终保持不变。而导带的 $\text{Bi}-s^+$ 态，随着压力的增大，能量逐渐升高。虽然在等轴压缩的条件下可以实现能带反转，但是从 Z_2 拓扑的角度系统并没有发生拓扑相位的转变。因此等轴

静水压无法实现由普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。

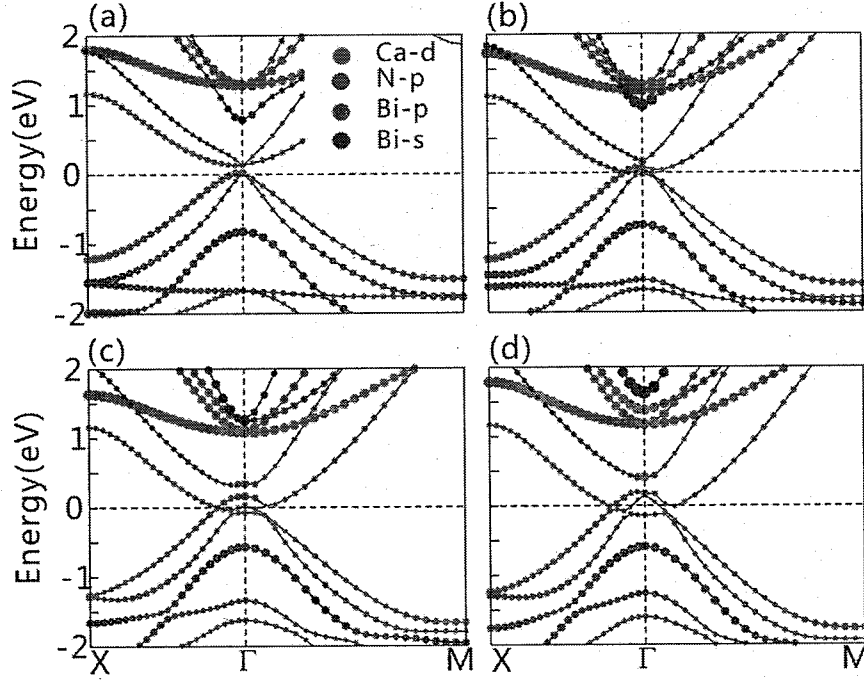


图 3.4 Ca_3BiN 等轴压缩 a 和 b 的能带结构(包含自旋轨道耦合效应)。(a) 为实验晶格结构的能带, (b)、(c) 和 (d) 分别为 a 和 b 轴同时缩短 3%、5% 和 7% 的能带结构。

Fig 3.4 Band structures of Ca_3BiN (including SOC) with the uniaxial compression within a - b plane (but the c -axis is allowed to be relaxed). (a) The experimental lattice constants. (b), (c) and (d) The cases with the uniaxial compression strain of 3%, 5% and 7%, respectively.

图 3.4 和图 3.5 分别是 a 和 b 轴不同程度的等量压缩和扩张, c 轴迟豫优化后的 Ca_3BiN 能带结构图。在压缩的过程中, 虽然在 Γ 点有 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 和 $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 之间的能带反转, 但是因晶格轻微变化, 导致 Ca_3BiN 就从绝缘态转变为金属态。随着压缩量的增加, 与费米能相交的能带范围扩大, 这样就无法得到拓扑绝缘体。另外, 在这种情况下能带反转与三轴等轴压缩一样, 最终结果是两个 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 态和 $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 态之间的反转, 对 Z_2 拓扑不变量的贡献为零。因此通过对 a - b 面施加收缩应力而获得拓扑绝缘体不是一个好办法。但是, 通过此操作可以得到一个有效信息, 由于立方对称性的破坏, 原来 Γ 点简并的 $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 和 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 发生劈裂: $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 分裂为 $\text{Bi}-p_z^-$ 和 $\text{Bi}-p_{x+iy}^-$, $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 分裂为 $\text{Ca}-d_{z^2}^+$ 和 $\text{Ca}-d_{x^2-y^2}^+$, 这样就可能实现单能带的反转。

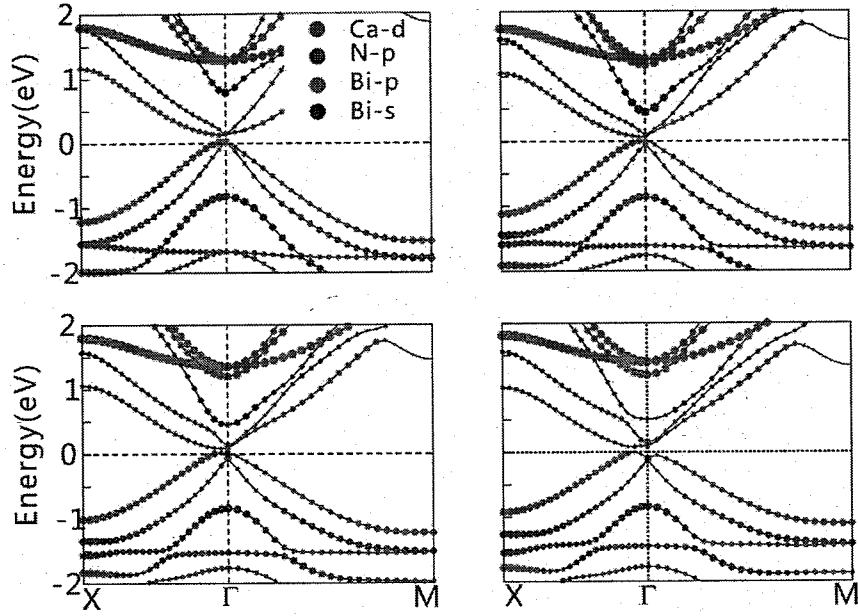


图 3.5 Ca_3BiN 的 a 和 b 等轴扩展 (包含自旋与轨道耦合效应) 的能带结构。(a) 为实验晶格结构, (b)、(c) 和 (d) 分别为 a 轴和 b 轴同时扩张 3%、5% 和 7% 的情况。

Fig 3.5 Band structures of Ca_3BiN (including SOC) with stretching of a and b axes. (a) The experimental lattice constants. (b), (c) and (d) The cases by tensile strains of 3%, 5% and 7%, respectively.

由于晶体的对称性在等轴压缩下始终保持不变, 因此能带的简并度不会发生变化, 而发生变化的是不同轨道间的能量序列。比如, $\text{Bi}-p_{3/2}^-$ 轨道和 $\text{Ca}-d_{eg}^+$ 轨道在 Γ 点没有发生能带劈裂。虽然 Γ 点最高占有态波函数的宇称本征值由原来的 $+1$ 变为 -1 , 但是由于二重简并的原因, $(-1)^2=1$, 这种能带反转对 Z_2 拓扑不变量的贡献为零。

下面来尝试在晶格应力作用下, 非等轴变化对能带序列的影响。如图 3.1(c) 所示, 通过应力使 a 和 b 轴等量变化, 而 c 轴则被允许优化, $a'=b'=(1+x\%)a \neq c'$ 。从实验角度来看, 晶格非等轴的改变可以通过异质结和超晶格的生长得到。比如, 将 Ca_3BiN 生长在不同的衬底上, 通过其与衬底之间的晶格失配而出现界面应力。当然, 非等轴变化可以有两种情况, 压缩 $x < 0$ 和拉伸 $x > 0$ 。

如图 3.5 所示, 当对 $a-b$ 面施加面内扩张应力时, Γ 点的 $\text{Bi}-s^+$ 态和 $\text{Bi}-p_z^-$ 态之间发生了能带反转。在 $a-b$ 面内应力的作用下, 首先立方对称结构被破坏,

Bi- $p_{3/2}^-$ 分裂为 Bi- p_z^- 和 Bi- p_{x+y}^- ，如图 2.5(b)~(c)所示。随着 $a-b$ 的扩张， Γ 点 Bi- s 态的能量降低，同时 Bi- p_z 态的能量升高，当 $a-b$ 轴变化达到 5% 的时候，原来在 Γ 点处于导带的 Bi- s^+ 态已经移到了价带，与此同时 Bi- p_z^- 态从价带转移到了导带底。继续进行 $a-b$ 轴的扩张，Bi- s^+ 态和 Bi- p_z^- 态在 Γ 点的能级差变大，并且系统保持为绝缘态。这样 Γ 点占有态宇称的乘积由 +1 变为 -1，相应的 Z_2 拓扑不变量从 0 变为 1， Ca_3BiN 由普通绝缘体转变为拓扑绝缘体。

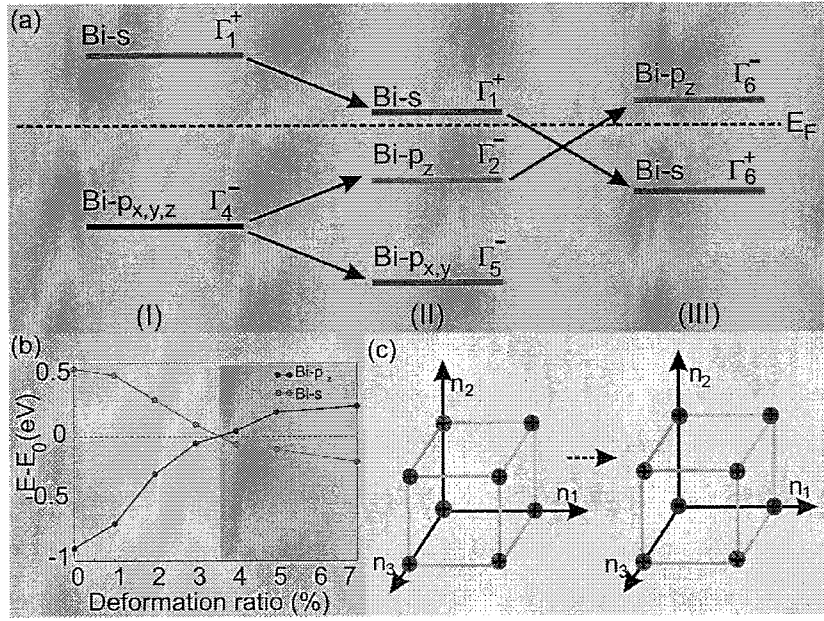


图 3.6 (a) Ca_3BiN 在非等轴应力作用条件下 Γ 点费米能附近能带反转示意图。(I) 实验晶格常数，未考虑自旋轨道耦合效应；(II) 考虑 $a-b$ 面内应力作用；(III) 进一步考虑自旋轨道耦合效应。(b) Γ 点能带反转强度随应力大小的变化。(c) 能带反转前后八个时间反演不变点占有态波函数宇称乘积的变化。

Fig 3.6 (a) The schematic diagram of energy levels around the Fermi level at Γ point. (I) Experimental lattice constants and without SOC. (II) Uniaxial strain within $a-b$ plane. (III) Uniaxial strain within $a-b$ plane and including SOC. (b) Band-inversion strength at Γ point as a function of strain. (c) The products of parity eigenvalues from the occupied states at eight time-reversal invariant momenta before and after the applications of uniaxial strains within the $a-b$ plane.

总结以上应力对体态能带的影响，可以将能带反转理解为自旋轨道耦合效应和晶格场共同作用的结果。如图 3.6(a)所示，对于 Ca_3BiN ，在未考虑自旋与轨道耦合效应和应力作用的条件下，奇宇称的 Bi- $p_{x,y,z}^-$ 态和偶宇称的 Bi- s^+ 态分别处

于费米能附近的占有态和非占有态。在非等轴应力下 $a-b$ 等量扩张, 三重简并的 $\text{Bi}-p_{x,y,z}^-$ 劈裂为双重简并的 $\text{Bi}-p_{x,y}^-$ 和非简并态 $\text{Bi}-p_z^-$, 并且 $\text{Bi}-s^+$ 态和 $\text{Bi}-p_z^-$ 态之间的带隙变小。在自旋与轨道耦合效应下, $\text{Bi}-p_z^-$ 的能量继续增加, 使其从占有态升高到非占有态, 与之对应, $\text{Bi}-s^+$ 态从非占有态移到占有态。这里有一点需要注意的是, $\text{Bi}-s^+$ 态从非占有态变为占有态是由体统电子数所决定的, 而并非 $\text{Bi}-s^+$ 态的能级降低造成的, 因为 $H_{\text{SOC}} = \lambda \vec{l} \cdot \vec{s}$, 而 $\text{Bi}-s^+$ 的轨道量子数等于零, 所以对于 $\text{Bi}-s^+$ 的自旋与轨道耦合效应为零。 $\text{Bi}-p_z^-$ 和 $\text{Bi}-s^+$ 之间的能带反转意味着系统体能隙在 Γ 点有一个非连续的变换, 如图 3.6(b) 所示, 经过这个非连续变换之后系统由拓扑平庸态进入拓扑非平庸态。与之对应的 Z_2 拓扑不变量可以通过时间反演不变点占有态的字称乘积来表示。

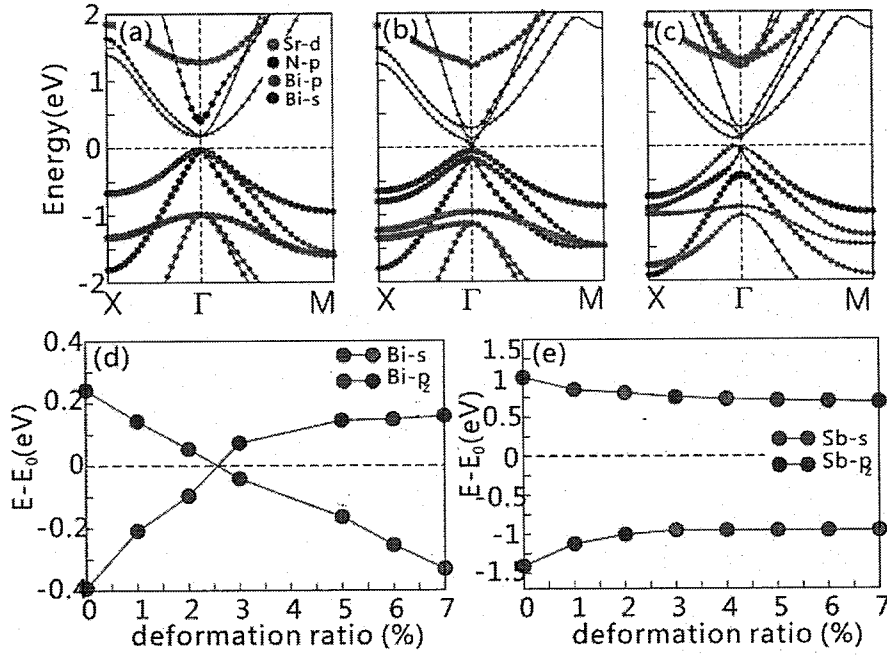


图 3.7 (a~c) Sr_3BiN 随应力变化的能带结构。(b) Sr_3BiN 在 Γ 点能带反转强度随面内应力变化。(c) 由于 Sb 的自旋与轨道耦合效应比较小, Sr_3SbN 在应力作用下没有发生能带反转。

Fig 3.7 (a~c) Evolution of band structures of Sr_3BiN as the increase of strain. (b) band-inversion strength at Γ point as a function of strain. (c) No band inversion occurs in Sr_3SbN due to small SOC of Sb.

根据 Liang Fu 和 Kane 的理论, 对于中心对称晶体结构, Z_2 拓扑不变量 $(\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3)$ 为^[36]:

$$\begin{cases} (-1)^{\nu_0} = \prod_{n_j=1,0} \delta_{n_1 n_2 n_3} \\ (-1)^{\nu_{i=1,2,3}} = \prod_{n_{j \neq i}=1,0; n_i=1} \delta_{n_1 n_2 n_3} \end{cases} \quad (3.1)$$

δ_{n_1, n_2, n_3} 在能带反转前后的具体数值如图 3.6(c)所示, 在能带反转以前八个 δ_{n_1, n_2, n_3} 均为+1, 与之相对应的 Z_2 拓扑不变量为(0;0,0,0), 所以体系为普通绝缘体; 能带反转以后, $\delta_{0,0,0}$ 由+1 变为-1, 其他七个点未发生变化, 此时的 Z_2 拓扑不变量为(1;0,0,0), 为强拓扑绝缘体。

除 Ca_3BiN 之外, 对其它同体系的反钙钛矿结构 $M_3\text{XN}$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; X=\text{Bi}, \text{Sb}, \text{As}$)化合物也进行了计算。 Ba_3BiN 是一个特例, 因为它的稳定晶体结构是空间群为 $P6_3/mmc$ 的六方相, 因此这里并没有对其进行计算。计算结果表明, 除了 Ca_3BiN 和 Sr_3BiN 之外, 其它 $M_3\text{XN}$ 化合物全部为普通绝缘体, 并不能通过应力和自旋与轨道耦合效应实现由普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。如图 3.7(a)所示, 在 $a-b$ 面内扩张应力和自旋与轨道耦合效应的共同作用下 Sr_3BiN 表现出与 Ca_3BiN 相似的现象, $\text{Bi}-s^+$ 态和 $\text{Bi}-p_z^-$ 态之间发生了能带反转。但是 Sr_3BiN 所需要的应力比 Ca_3BiN 要小, 临界晶格常数扩张量介于 2%到 3%之间。作为对比, 在图 3.7(e)中给出了 Sr_3SbN 费米能附近 Γ 点 $\text{Sb}-s^+$ 态和 $\text{Sb}-p_z^-$ 态随 $a-b$ 面内扩张应力的变化情况。对于 Ca_3SbN , 由于其自旋与轨道耦合效应太小, $\text{Sb}-s^+$ 态和 $\text{Sb}-p_z^-$ 态的序列在应力作用下始终保持不变, 即使 $a-b$ 面内应变达到 7%时, 仍然没有能带反转发生, 因此 Sr_3SbN 不可能转变为拓扑绝缘体。

3.1.3 表面电子结构的计算

拓扑绝缘体的另一个特征是它的表面电子结构, 由于体能带的非平庸拓扑序列的存在, 使其表面出现自旋分辨的金属态(与费米能相交的能带数目为奇数)^[26]。下面以 Ca_3BiN 为例对此类化合物的表面能带进行计算。

由于拓扑绝缘体的表面态受时间反演对称的保护, 因此在任意表面上都会出现非平庸的能带结构。这里通过薄膜的方式来计算表面电子结构。如图 3.8(a)所示, 将 Ca_3BiN 沿[001]方向排列, 将 c 轴方向取开放边界条件, 对于其它两个方向取周期边界条件, 这时 $a-b$ 面内的波矢 $\vec{k}$ 仍然为好的量子数, 仍然有能量色散关

系的存在。而在 c 轴方向，由于平移周期对称性的破坏，此方向的波矢不再是好的量子数。为了和三维布里渊区高对称点的符号区分开，对二维布里渊区高对称点的符号加上上划线。为了消除表面的偶极距，取奇数原子层，并对表面原子位置做弛豫优化。其二维布里渊空间是三维布里渊空间在 k_z 方向的投影， Γ 、 R 和 X 分别投影到 $\bar{\Gamma}$ 、 $\bar{M}$ 和 $\bar{X}$ ，如图 2.8(b)所示。

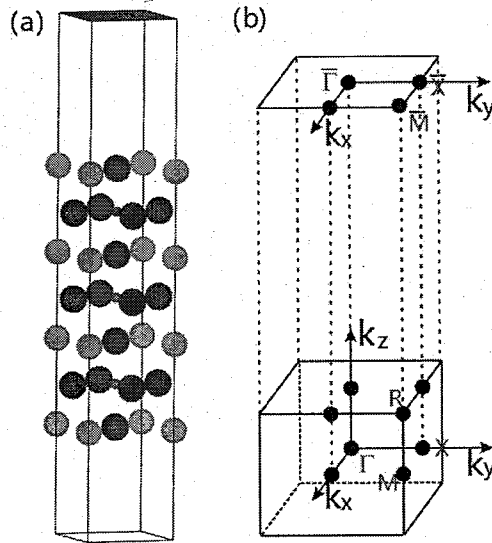


图 3.8 (a) Ca_3BiN $[001]$ 方向在实空间的薄膜模型。(b) 三维布里渊空间向 (001) 表面二维布里渊空间的投影。

Fig 3.8 (a) Slab model of Ca_3BiN in $[001]$ direction. (b) Corresponding projection of 2D Brillouin zone (BZ) from 3D BZ.

图 3.9 是沿二维布里渊区高对称点方向 $\bar{X}-\bar{\Gamma}-\bar{M}$ 的表面能带结构。根据Liang Fu和Kane的理论^[39]，由于薄膜上下两个表面的电子结构具有相反的自旋旋转方向，因此上下两个表面的耦合效应会破坏表面的金属态，使其表面电子结构出现绝缘的带隙。从另一方面讲，拓扑绝缘体的表面态是由其体能带的非平庸拓扑结构所决定的，只有当薄膜达到一定厚度时，体态电子结构才可以体现出来，相对应的金属表面结构才会出现。对比图 3.9 中不同厚度薄膜的能带，可以看出，当薄膜厚度太小时，表面电子结构不会出现金属态，随着薄膜厚度的增加，表面带隙逐渐变小，在厚度达到 15 个单胞时，最终得到了金属的表面态，其表现为在 $\bar{\Gamma}$ 点单独的狄拉克点。

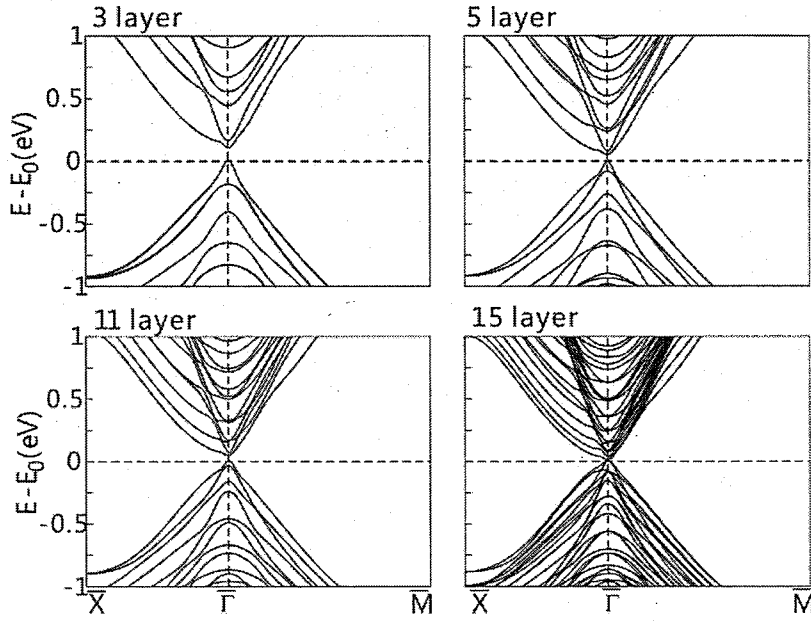


图 3.9 Ca_3BiN 随薄膜厚度变化的(001)面电子能带结构。

Fig 3.9 Surface band structures for Ca_3BiN on the (001) surface as a function of the thickness.

3.2 二元正交结构拓扑绝缘体 Sr_2Pb

3.2.1 Sr_2Pb 的晶体结构和电子能带结构

如图 3.10 所示, M_2X ($M=\text{Mg}$ 、 Ca 、 Sr 、 Ba ; $X=\text{Si}$ 、 Ge 、 Sn 和 Pb)的晶体结构为中心对称的正交结构, 每个 X 原子被周围 M 原子为顶点的扭曲三角棱柱所包围^[126]。在 b 轴方向, 体系成层状结构, 每层原子由 M_4X_2 所组成。 M_2X 的绝缘体特性来自于其全填充的电子结构。对于其元胞 $[(2M^{2+})X^{4-}]$, 其最外层电子数满足 $(2 \times s^2 + p^2)$ 的六电子结构。与反钙钛矿结构 M_3XN 一个关键不同之处在于时间反演不变点宇称的求解。在连续的反演操作和平移操作下, 原子位置不回到原处, 而是变换到相同原子的另一个位置。相互成反演对称的原子对为: $M_1 \leftrightarrow M_8$ 、 $M_2 \leftrightarrow M_7$ 、 $M_3 \leftrightarrow M_6$ 、 $M_4 \leftrightarrow M_5$ 、 $X_1 \leftrightarrow X_4$ 、 $X_2 \leftrightarrow X_3$ 。因此不能简单地用原子轨道来判定其宇称, 而需要将原子位置的反演也考虑进去。

首先对各种 M_2X 化合物做了试探性的计算, 采用 $7 \times 11 \times 7$ 的网格划分布里渊空间, 在能带的计算中相邻高对称点之间由 23 个格点平均分割, 平面波的截断

能取为 500eV。计算采用Perdew-Burke-Ernzerhof势和GGA近似。计算发现 Ca_2Ge 、 Sr_2Ge 、 Ca_2Sn 和 Sr_2Sn 由于自旋轨道效应太小始终保持平庸态的拓扑相位，而 Ba_2Ge 、 Ca_2Pb 和 Ba_2Sn 为金属态， Sr_2Pb 表现出非平庸的带隙。作为对比，下面的讨论中将主要集中在化合物 Sr_2Sn 和 Sr_2Pb 上。

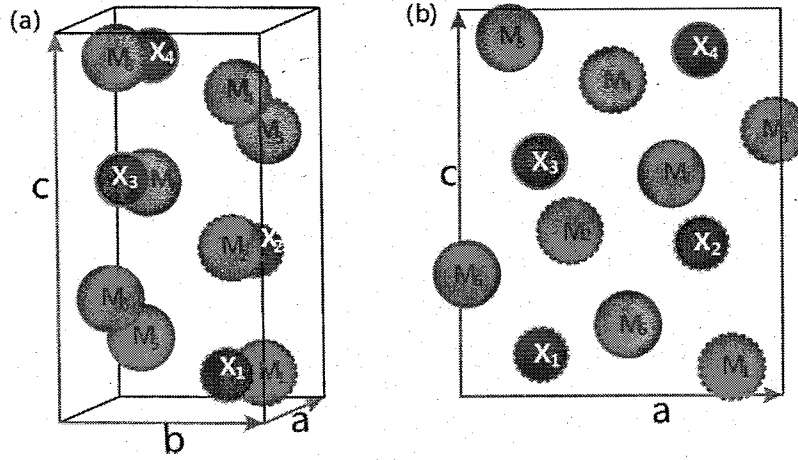


图 3.10 M_2X 的晶体结构图。(a)为元胞的三维视图，(b)为沿b轴方向的视图。

Fig 3.10 Crystal lattice for M_2X . (a) The unit cell. (b) The projection of the unit cell along b axis.

能带结构的计算中布里渊区高对称点选择为： $\Gamma(0,0,0)$ 、 $X(0.5,0,0)$ 、 $Y(0,0.5,0)$ 、 $Z(0,0,0.5)$ 、 $S(0.5,0.5,0)$ 、 $T(0,0.5,0.5)$ 、 $U(0.5,0,0.5)$ 和 $R(0.5,0.5,0.5)$ ，倒易晶格矢量为： $\vec{B}_1 = \frac{\pi}{a}(1,0,0)$ 、 $\vec{B}_2 = \frac{\pi}{b}(0,1,0)$ 和 $\vec{B}_3 = \frac{\pi}{c}(0,0,1)$ ，其中a、b和c为晶格常数。图 3.11 是 Sr_2Pb 和 Sr_2Sn 的DFT能带结构，红色圆点的大小代表Sn或Pb原子s轨道在能带中占的比重。从图 3.11 (a)和(b)可以发现， Sr_2Sn 的带隙由 Γ 点决定，其导带底和价带顶分别由 $\text{Sr}-d_{x^2-y^2}$ 态和 $\text{Sn}-p_x$ 态组成，自旋与轨道耦合效应的加入对费米能附近的能带结构几乎没有影响，这是因为原子Sn和Sr的自旋轨道耦合效应太小所决定的。

当Sn被具有相同价电子的重元素Pb替代后，能带结构发生了明显的变化，如图 3.11 (c)和(d)所示，由于Pb的原子半径远大于Sn，最外层电子游离性更强一些，在不考虑自旋轨道耦合效应时， Sr_2Pb 的电子结构表现出金属态。自旋与轨道耦合效应加入之后， Γ 点打开了一个 100 meV的能隙，对应体系的带隙大小为

50 meV。另外，也正是由于自旋轨道耦合效应的原因， Sr_2Pb 变为非平庸态间接带隙半导体，这与 Sr_2Sn 是不同的。

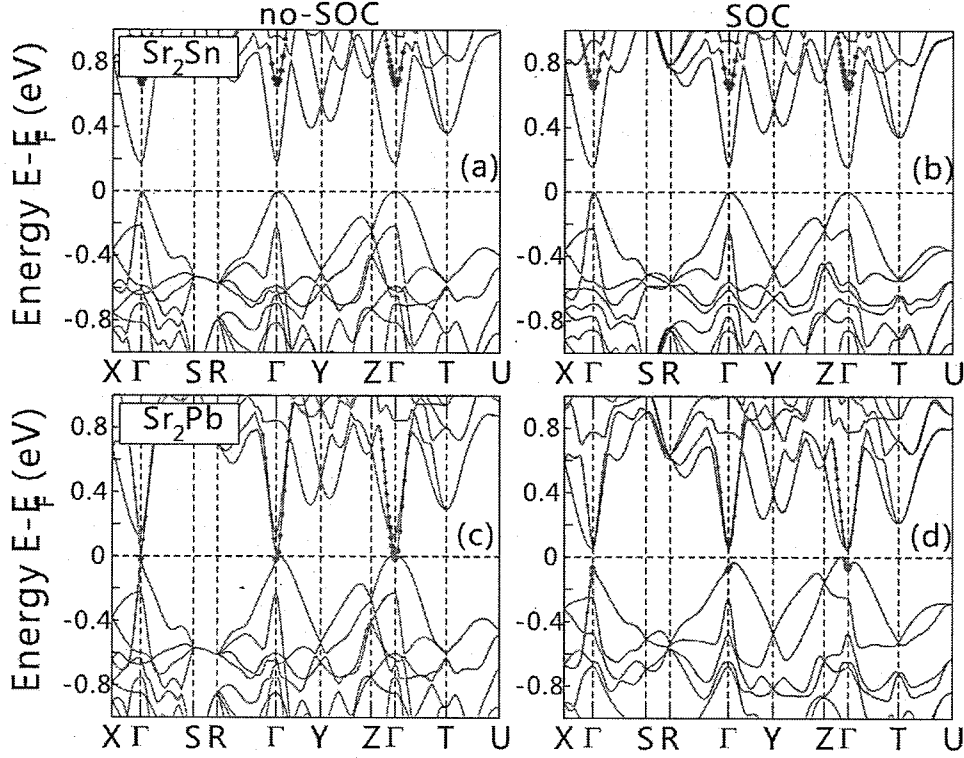


图 3.11 Sr_2Sn 和 Sr_2Pb 的电子能带结构。(a)和(b)分别为 Sr_2Sn 未包含和包含自旋轨道耦合效应的情况；(c)和(d)分别为 Sr_2Pb 未包含和包含自旋轨道耦合效应的情况。

Fig 3.11 Electronic structures for Sr_2Sn and Sr_2Pb . (a, b) Band structures without and with SOC for Sr_2Sn ; (c, d) Band structures without and with SOC for Sr_2Pb .

Sr_2Pb 和 Sr_2Sn 的主要不同点是 s 态在能带中的位置。对于 Sr_2Sn ， $\text{Sn}-s$ 态高于费米能大概 0.5 eV，在 $\text{Sr}-d_{x^2-y^2}$ 之上；而 Sr_2Pb 的 $\text{Pb}-s$ 轨道所构成的能带在未考虑自旋轨道耦合时与费米能相交而成金属态，但当自旋与轨道耦合效应加入之后其带隙打开，并且在 Γ 点 $\text{Pb}-s$ 轨道处于占有的价带上，与其对应的 $\text{Pb}-p_z$ 态在自旋轨道耦合效应下能量升高而在非占有的导带上，如图 3.13(a)所示。

下面来分析时间反演不变点的宇称，设 $\vec{k}$ 点能带的波函数为 $\psi(\vec{k})$ ，将其表示为原子轨道基的线性组合： $\psi(\vec{k}) = c_{n,\alpha} |\vec{k}, n, \alpha\rangle$ ，其中 n 表示原子位置， α 为原子轨道。VASP 程序可以得到平面波向原子轨道的投影信息。设宇称算符为 $\hat{P}$ ，则时间反演不变点 $\vec{k}_i$ 的宇称期望值可表示为：

$$P = \langle \psi(\vec{k}_i) | \hat{P} | \psi(\vec{k}_i) \rangle$$

$$= \sum_{n,\alpha} \sum_{n',\alpha'} c_{n',\alpha'}^* c_{n,\alpha} e^{i\vec{k}_i \cdot (\vec{r}_n - \vec{r}_{n'})} O_{n'\alpha',n\alpha} \quad (3.2)$$

其中 $\hat{O}$ 为宇称算符在原子轨道基 $|n, \alpha\rangle$ 下的矩阵，得到宇称算符的具体过程将在第五章详细讨论。通过计算得到 Pb-s 态和 Pb-p_x 态在 Γ 点的宇称本征值分别为 +1 和 -1，因此其具有相反的宇称本征值，它们之间的这种能带反转导致 Sr_2Pb 处于拓扑非平庸态。

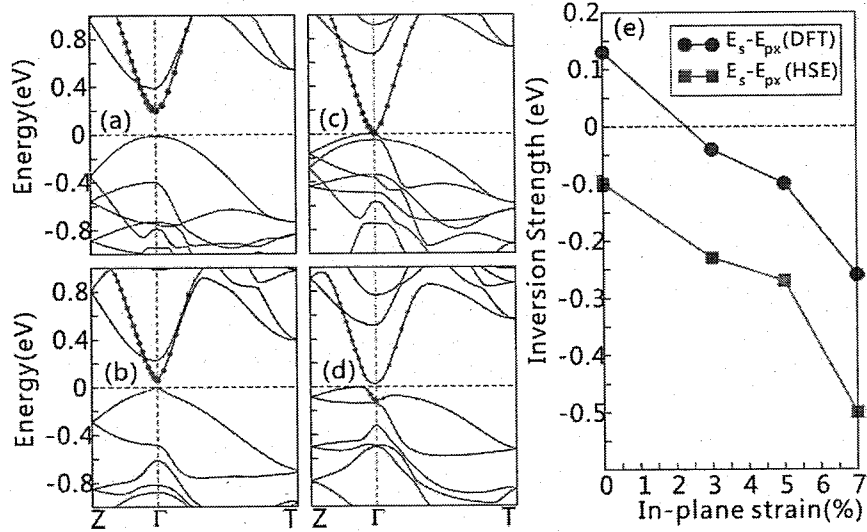


图 3.12 (a)-(d) 杂化势密度泛函(HSE)方法计算的 Sr_2Pb 在 Γ 点附近能带结构。其中(a)和(c)未包含自旋轨道耦合效应，(b)和(d) 包含了自旋轨道耦合效应。(a)和(b)为实验晶格常数，(c)和(d)为 a - c 平面在应力作用下扩张 5% 的情况。(e) Γ 点能带反转强度随着面内应力变化。

Fig 3.12 HSE band structures for Sr_2Pb . (a,c) Not including SOC. (b, d) with the inclusion of SOC. (c, d) 5% stretching strain within a - c plane. (e) Band-inversion strength at Γ point as a function of strain.

由于DFT理论在绝缘体的能带判定中经常低估带隙的大小，因此有人认为在非平庸带隙比较小的情况下，其计算的能带序列有时会有问题^[130]。当然这只是很少的情况，目前为止，实验上发现的所有拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体与标准DFT的计算结果符合的都很好。作为一种测试，这里用杂化势密度泛函(HSE)^[49,50]对 Sr_2Pb 的能带结构进行了计算，Hartree-Fock交换势占 25%。

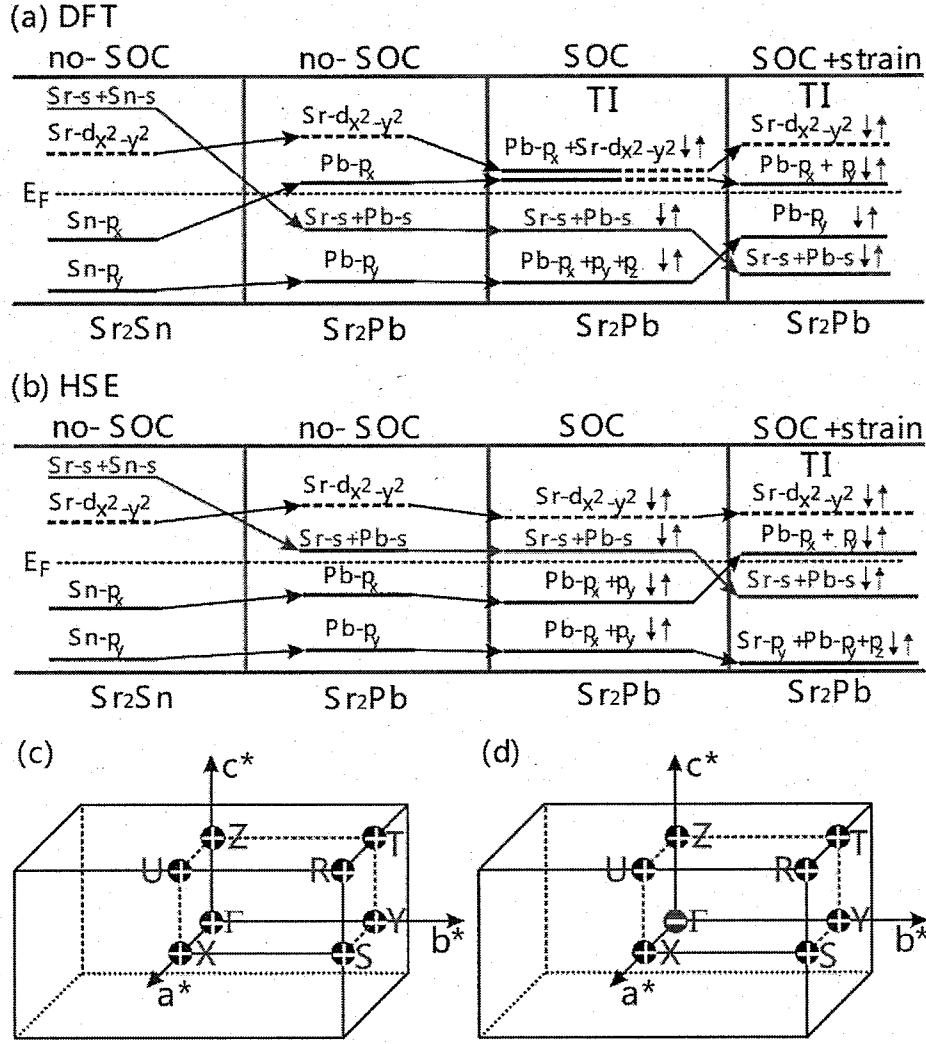


图 3.13 Sr_2Pb 和 Sr_2Sn 在 Γ 点的能带序列在原子替代, 自旋轨道耦合效应, 和应力作用下的演化示意图。(a)和(b)分别为标准DFT和HSE函数计算的结论。(c)和(d)分别为能带反转前后八个时间反演不变点占有态宇称的乘积。

Fig 3.13 Evolutions of atomic orbitals at Γ point from Sr_2Sn to Sr_2Pb with and without SOC effects included for both (a) DFT and (b) HSE calculations. The product of wave function parities of the occupied bands for eight time-reversal invariant momenta in the BZ of Sr_2Pb is obtained (c) before and (d) after band inversion, respectively.

HSE方法计算的能带结构如图3.12(a)-(d)所示。杂化势密度泛函的计算结果表明 Sr_2Pb 为普通绝缘体。在不包含自旋轨道耦合效应时, Sr_2Pb 不再是金属态, 而是带隙为0.25eV的绝缘体, 并且不存在 $Pb-s$ 和 $Pb-p_x$ 之间的能带反转, 加入自旋轨道耦合效应之后带隙减小为0.13eV。这说明自旋轨道耦合效应对能带序列的作用与Hartree-Fock交换势的作用相反, 自旋轨道耦合效应是引发能带反转的主要因素。因此在不考虑自旋轨道耦合效应下, 只要体系的带隙减小到与自旋轨道耦合效应

大小相当时，能带反转便会发生。为此对其进行了与本章3.12节中反钙钛矿结构拓扑绝缘体类似的方法，通过应力和压力的方法调节其能隙大小。

经过尝试发现，应力作用可以减小体系的带隙。由于 Sr_2Pb 在 b 轴方向成层状结构，因此 $a-c$ 面内应力在实验上是最容易实现的。考虑 $a-c$ 面应力的作用下， a 和 c 两轴扩张($a = (1+x)a$ 、 $c = (1+x)c$)， b 轴弛豫使体系能量降为极低点。当 a 和 c 轴扩张 3% 时能带反转就已经发生，如图 3.12(d)所示。图 3.12(c)-(d)为 a 和 c 轴扩张 5% 情况下的能带结构，在未考虑自旋轨道耦合效应时，体系为金属态， Γ 点的带隙为零。加入自旋轨道耦合效应之后， Γ 点的带隙打开，并且使 Pb-s 态处于占有态而 $\text{Pb-}p_x$ 态处于非占有态。因此，通过 $a-c$ 面内应力作用， Sr_2Pb 可实现由普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。

图 3.12(e)是 Pb-s 和 $\text{Pb-}p_x$ 在 Γ 点的能量差 $E_s^\Gamma - E_{p_x}^\Gamma$ 与 $a-c$ 面内应力的关系，能量为负时表示能带反转态。对于标准的DFT计算，在实验晶格常数下体系已经为拓扑非平庸态，随着晶格 $a-c$ 面内应力作用的增大，非平庸带隙逐渐变大；对于杂化势密度泛函计算， $a-c$ 面内应力为 3% 时发生了能带反转，随着应力的扩大此非平庸带隙非常稳定。图 3.13 (a)和(b)为能带反转演化的示意图。

能带反转并不是拓扑相位变化的充分条件，为了证明能带反转引发的是拓扑相变需要对其拓扑不变量和表面态进行计算。对于中心对称结构，根据Fu Liang和Kane的理论^[36]，可以用八个时间反演不变点占有态波函数的宇称乘积得到 Z_2 拓扑不变量。如图 3.13(c)和(d)所示， Γ 点占有态的宇称乘积由正变为负，其它七个点没有变化。根据公式(3.1)，这使得 Z_2 拓扑不变量由 $0; (0,0,0)$ 变为 $1; (0,0,0)$ ，所以 Pb-s 和 $\text{Pb-}p_x$ 之间的能带反转使 Sr_2Pb 从普通绝缘体转变到拓扑绝缘体。

3.2.2 Sr_2Pb 表面电子能带结构

下面从表面电子结构的角度来进一步证明 Sr_2Pb 的非平庸拓扑态。由于时间反演对称的保护，体态非平庸的拓扑序保证其表面出现奇数个狄拉克点。对于 Sr_2Pb ，由于其能带反转发生在 Γ 点，因此其狄拉克点出现在表面能带的 $\bar{\Gamma}$ 点，如图 3.14(b)所示。由于杂化密度泛函的计算量过于巨大，不可能完成杂化密度泛函的表面能带结构计算。在 $a-c$ 面内 5% 的应力作用下，标准密度泛函所计算的

能带反转强度已经接近于 0.3eV ，而杂化密度泛函所计算的能带反转强度为 0.1eV 。因此选择 5% 应力条件下的状态进行表面 DFT 能带结构的计算。

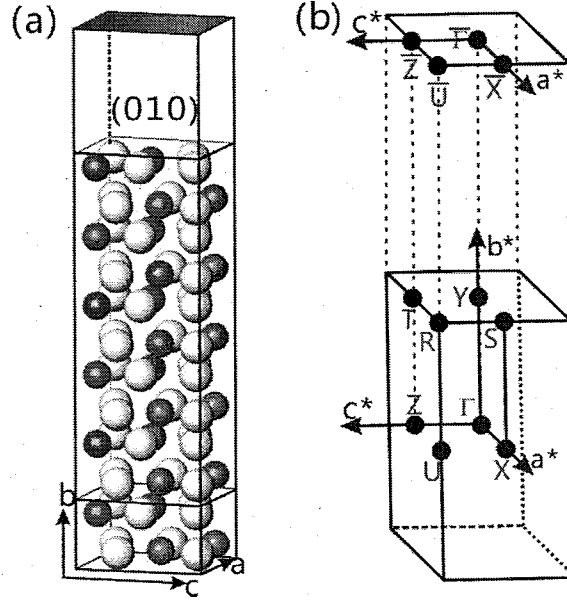


图 3.14 (a) Sr_2Pb 的 (010) 表面在实空间的薄膜模型，白色圆球为 Sr 原子，红色圆球为 Pb 原子。
(b) 三维布里渊空间向 (010) 表面二维布里渊空间的投影。

Fig 3.14 (a) The slab model of (010) surface for Sr_2Pb , in which white balls are Sr while red balls denote Pb. (b) The corresponding projection of 2D BZ from 3D BZ.

因为 Sr_2Pb 在 [010] 方向成层状结构，因此表面结构在此方向相对稳定，其薄膜形式如图 3.14(a) 所示，其投影的二维布里渊区如图 3.14(b) 所示。图 3.15 总结了 Sr_2Pb (010) 表面的电子能带结构。对比图 3.15(a)~(e)，随着薄膜厚度的增加，表面态 $\bar{\Gamma}$ 点的带隙由 0.15 eV 逐渐变小，这是因为薄膜上下两个表面之间的耦合效应随着薄膜厚度的增加而逐渐减弱造成的。由于 Sr_2Pb 的体带隙非常小，因此上下两个表面的耦合效应很强，即使薄膜厚度增加到 22 个元胞厚度时 $\bar{\Gamma}$ 点带隙仍然存在。

由于第一原理计算的局限性，不可能对如此大的体系进行整个布里渊空间的计算。为了计算上的可行，只能选择特殊的 $\bar{k}$ 点进行计算。对于 Sr_2Pb ，狄拉克点只可能出现在 $\bar{\Gamma}$ 点，为此计算了 $\bar{\Gamma}$ 点带隙随薄膜厚度的变化，如图 3.15(g) 所示，薄膜厚度大于 22 个元胞时，仅计算了 $\bar{\Gamma}$ 点的能级，带隙的大小取决于费米

能附近最高占有态和最低非占有态能量差。当厚度达到 100 个元胞时，带隙小于 1meV，说明 $\bar{\Gamma}$ 点狄拉克点一定会出现。

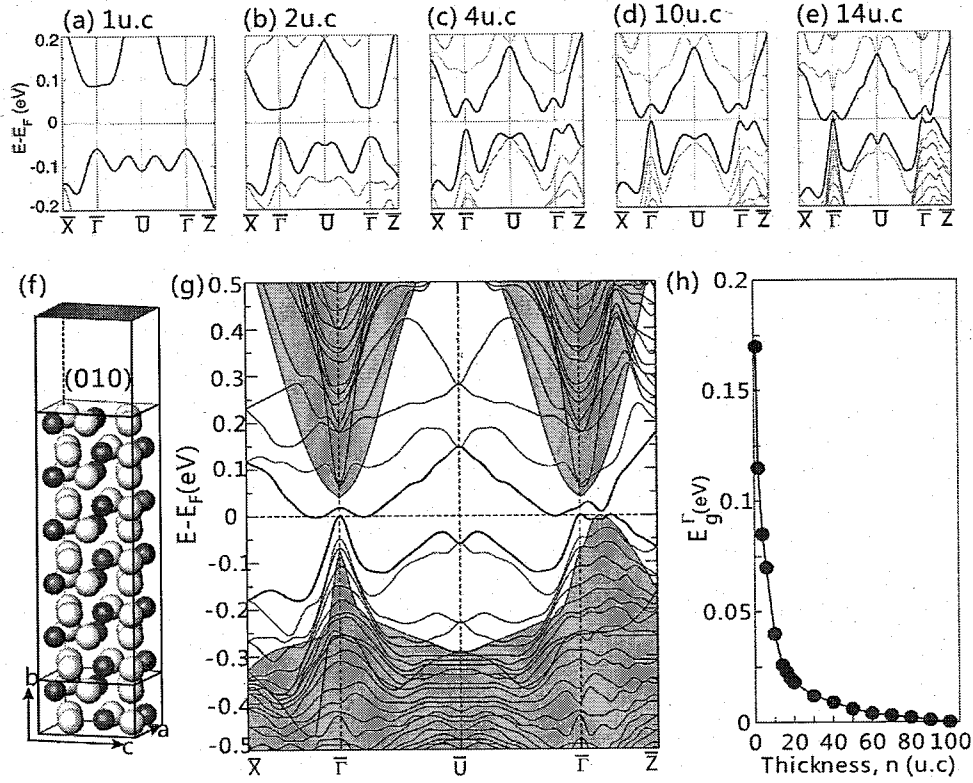


图 3.15 (a~e) $a-c$ 面内施加 5% 应力条件下 Sr_2Pb 的 (010) 表面电子能带结构。(f) (010) 表面在实空间的薄膜模型示意图。(g) 22 个元胞厚度时的表面电子能带结构，阴影部分为体态在相同高对称点之间的能带。(h) $\bar{\Gamma}$ 点的带隙随着薄膜厚度的增加的变化。

Fig 3.15 DFT surface properties of strained Sr_2Pb (010) (with the strain of 5%). (a~d) Evolution of the band structures with increasing of slab thickness. (e) Structural model of the symmetric slab adopted to simulate the Sr_2Pb (010) surface. (The image corresponds to the 3unit-cell case, i.e., six layers per side. We adopted a vacuum region of $30\text{\AA}$.) (f) Band structure for a thickness of 22 u.c. Shaded areas refer to bulk bands. (g) Progressive closing of the gap at the $\bar{\Gamma}$ point as a function of the slab thickness.

3.3 小结

通过第一原理的计算，发现了两类三维拓扑绝缘体材料，分别为反钙钛矿结构化合物 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr) 和二元正交结构化合物 Sr_2Pb 。在 $a-b$ 面内扩张应力

作用下, Sr_3BiN 和 Ca_3BiN 在时间反演不变点 Γ 处发生 $\text{Bi}-s^+$ 和 $\text{Bi}-p_z^-$ 之间的能带反转。由于两轨道的宇称相反, 并且体系具有反演对称性, 因此, 此能带反转伴随着体系拓扑相位的变化。 Γ 点处占有态的宇称乘积由正变为负, 体系的 Z_2 拓扑不变量由 $0; (0, 0, 0)$ 转变为 $1; (0, 0, 0)$ 。所以 Sr_3BiN 和 Ca_3BiN 在应力和自旋轨道耦合效应的作用下可以实现普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。标准密度泛函计算显示 Sr_2Pb 在实验晶格条件下已经处于拓扑非平庸态, 其带隙由自旋轨道耦合效应打开。杂化密度泛函计算显示 Sr_2Pb 在实验常态下为普通绝缘体, 在(010)面内应力的效应下可以实现普通绝缘体到拓扑绝缘体的转变。表面电子结构的计算发现, 当 M_3BiN 和 Sr_2Pb 的厚度分别达到 15 个和 100 个元胞时, 两者均在 $\bar{\Gamma}$ 点出现单独的二维狄拉克点。

第四章 三维狄拉克拓扑半金属 $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$ 、 K 和 Rb)

在第三章中, 通过第一原理计算发现二元系化合物 Sr_2Pb 为受时间反演对称保护的拓扑绝缘体, 其中自旋轨道耦合的强度主要来自于原子 Pb 。在自旋轨道耦合效应和晶体场的作用下体系打开一个由 Pb-s 和 Pb-p 构成的非平庸带隙。分析其电子组成, 可以看出其电子壳层组成为: $2 \times \text{Sr} - s^2 + \text{Pb} - p^2 = 6$, 绝缘体的特性来自于六个电子填充的满壳层结构。受此启发, 在元素周期表中分别以元素 Sr 和 Pb 为参考点, 向左和向右移动一列, 可以发现六个电子组成的满壳层结构仍然可以通过 Rb_3Bi 实现, $3 \times \text{Rb} - s^1 + \text{Bi} - p^3 = 6$ 。而其中 Bi 元素的自旋轨道耦合强度还要大于 Pb , 因此 Rb_3Bi 和它同系列的 Cs_3Bi 、 K_3Bi 、 Na_3Bi 和 Li_3Bi 可能同样是拓扑绝缘体。与中科院物理所方忠研究组合作, 我们对 Cs_3Bi 、 K_3Bi 、 Na_3Bi 和 Li_3Bi 进行了分析^[37]。第一原理和紧束缚近似模型哈密顿量的计算表明 Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 在 Γ 点存在拓扑反转的体能带结构的同时, 在 Γ - A 方向还存在三维狄拉克锥, 它们处于金属的拓扑非平庸态, 我们称之为三维狄拉克拓扑半金属^[37]。

众所周知, 石墨烯和拓扑绝缘体的发现使狄拉克费米子在凝聚态物理界和材料界备受关注。在以往研究的材料中, 狄拉克费米子局限在一维和二维情况: 单层石墨烯具有二维的狄拉克点, 二维和三维拓扑绝缘体的边缘态和表面态分别存在自旋分辨的一维和二维狄拉克点。 Γ 点的非平庸带隙和 Γ - A 方向体三维狄拉克锥所决定的金属态使 Na_3Bi 处于一种非常了特殊的状态。这个结果告诉我们, 狄拉克费米子在凝聚态材料中可以推广到三维空间。

4.1 $A_3\text{Bi}$ 的晶体结构和电子结构

Li_3Bi 和 Cs_3Bi 处于空间群为 $Fm-3m$ 的立方结构, 而 Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 具有空间群为 $P6_3/mmc$ 的六方结构^[131]。如图 4.1(a)所示, 在此六方晶体中, A 原子处于两个不等价的位置, 其中 Bi 原子在 c 轴方向与两个 A_1 原子相连接, 而 A_2 与 Bi 原子在 a - b 平面内成层状六变形结构, 每一元胞中含有两个 Bi , 四个 A_1 和两个 A_2 。

计算发现, Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 处于半金属状态(Semi-metal), 在 Γ 点存在带隙, 其能带存在拓扑非平庸态, 而此种带隙没有在 Li_3Bi 和 Cs_3Bi 中出现。因为

Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 具有相似的电子结构，因此下面的计算将主要集中在 Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 三个化合物。首先以 Na_3Bi 作为典型例子对此类化合物的能带结构进行分析，作为对比，对原子质量较轻的 Na_3Sb 做了同样的计算。计算中利用其实验晶格常数^[131] (Na_3Bi : $a=b=5.448\text{\AA}$ 、 $c=9.655$; K_3Bi : $a=b=6.178\text{\AA}$ 、 $c=10.933$; Rb_3Bi : $a=b=6.49\text{\AA}$ 、 $c=11.49$; Na_3Sb : $a=b=5.355\text{\AA}$ 、 $c=9.496\text{\AA}$) 对布里渊空间的网格划分为 $12\times 12\times 6$ ，在能带的计算中相邻高对称点之间由 23 个格点平均分割，平面波的截断能取 500 eV。计算采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 势和 GGA 近似。

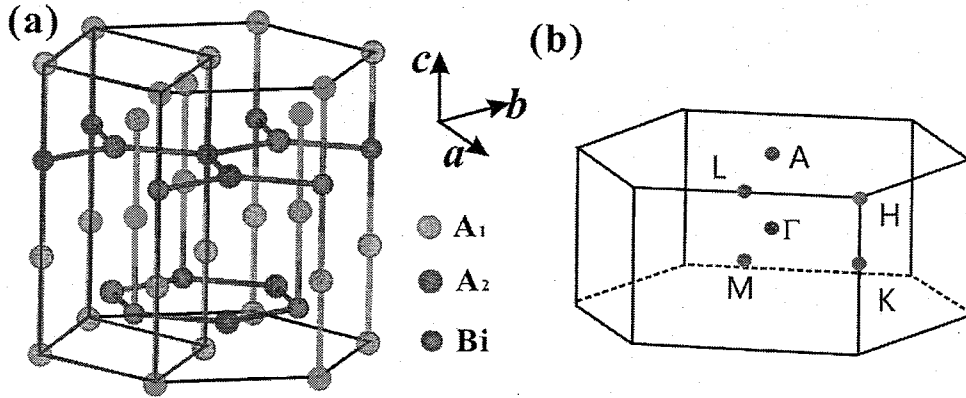


图 4.1 (a) $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$ 、 K 、 Rb) 的晶体结构。红色连线为其元包。(b) 对应的布里渊区。

Fig 4.1 (a) Crystal lattice of $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Na}$, K , Rb). (b) Corresponding BZ.

Na_3Bi 和 Na_3Sb 的能带结构如图 4.2 所示，其中红点和蓝点的大小代表 $\text{Bi}(\text{Sb})$ - p 轨道和杂化的 s 轨道在相应 k 点波函数的比重。 Na_3Bi 和 Na_3Sb 具有类似的电子结构，在费米能附近的能带主要来自于 $\text{Bi}(\text{Sb})$ - p 轨道和杂化的 s 轨道。由于 s 轨道的局域性很弱，在形成化合物之后， s 轨道的中心并不在 Na 的原子位置。除此相似性之外， Na_3Bi 和 Na_3Sb 在拓扑序上具有本质的差别。对比图 4.2 (a) 和 (c)，即使没有考虑自旋轨道耦合效应，也可以明显的看出两者的能带序列不同，由于 Bi 原子半径较大，质量较重，这导致 Na_3Bi 在 Γ 点发生 s 轨道和 Bi - p 轨道之间的能带反转，并且由于此能带反转使 Na_3Bi 处于金属态。由于 Sb 的电负性大于 Bi ，其对电荷的束缚能力更强一些，因此 Na_3Sb 更趋向于离子化合物，它处于绝缘体状态，其带隙为 0.45 eV，并且能带反转没有发生。

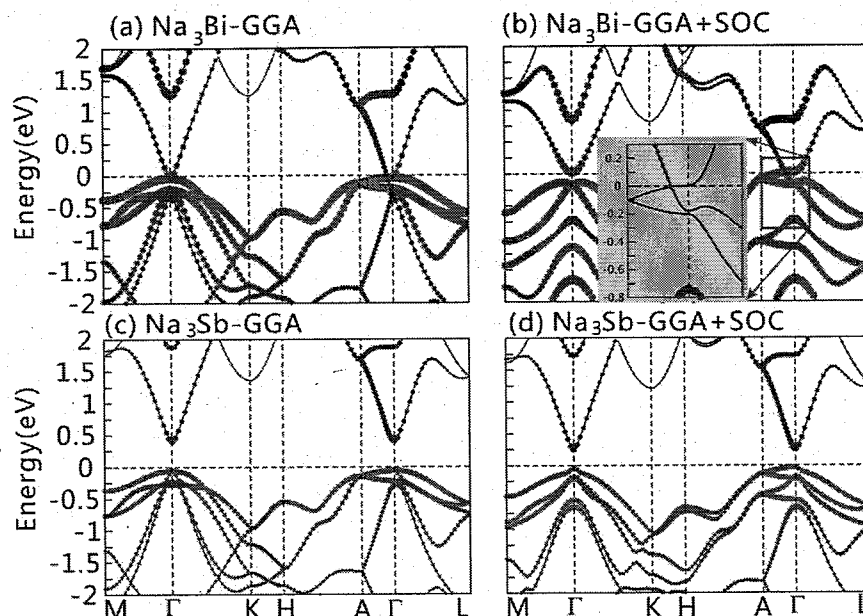


图 4.2 Na_3Bi (a-b) 和 Na_3Sb (c-d) 在考虑和未考虑自旋轨道耦合效应时的能带结构。(b) 中对 A- Γ -L 费米能附近的局域放大图。

Fig 4.2 Band structures of Na_3Bi (a-b) and Na_3Sb (c-d) with and without SOC. The enlarged local band structure along A- Γ -L line are also shown in (b).

考虑自旋轨道耦合之后, Na_3Bi 的能带结构发生明显变化, 其中最显著的特征是费米能处 Γ 点的带隙打开, 形成一个 0.2 eV 的直接带隙, 并且其在 Γ 点的反转带隙 ($E_s - E_{\text{Bi-p}}$) 从 0.25 eV 增加到 0.7 eV, 如图 4.2(b)。对 Γ 点费米能附近波函数对称性分析发现, 价带的 s -轨道和导带底的 p -轨道具有相反的字称, 因此从 Z_2 拓扑的角度, Na_3Bi 在 Γ 点具有非平庸的拓扑序。另外由于三重旋转对称性的保护, 能带反转的同时在 Γ -A 方向存在三维狄拉克点。这个结果告诉我们, 材料中狄拉克费米子的存在至少可以推广到三维。而 Na_3Sb 的带隙虽然变小, 但是由于 Sb 的自旋与轨道耦合强度不够, 能带反转仍然没有发生, 如图 4.2(d)。

我们对 K_3Bi 和 Rb_3Bi 做了同样的分析, 发现它们与 Na_3Bi 具有相似的电子结构。如图 4.3(a) 所示, 对于 K_3Bi , 在没有考虑自旋轨道耦合效应的情况下处于直接带隙为 0.05 eV 的半导体态。与 Γ 点 s - p 轨道张开的带隙相比, Bi 具有足够强的自旋轨道效应来引发能带反转, 如图 4.3(b), 其反转带隙为 0.3 eV, 且具有非平庸的拓扑序。而 Rb_3Bi 与 Na_3Bi 相同, 在未考虑自旋轨道效应时能带反转已经发生, 自旋轨道耦合效应使反转的带隙增大到 0.4 eV。虽然 K_3Bi 和 Rb_3Bi 同样在 Γ -A 方

向存在三维狄拉克锥，但是在其它方向存在与费米能相交的能带，使三维狄拉克锥淹没在其它金属态中，难以区别。

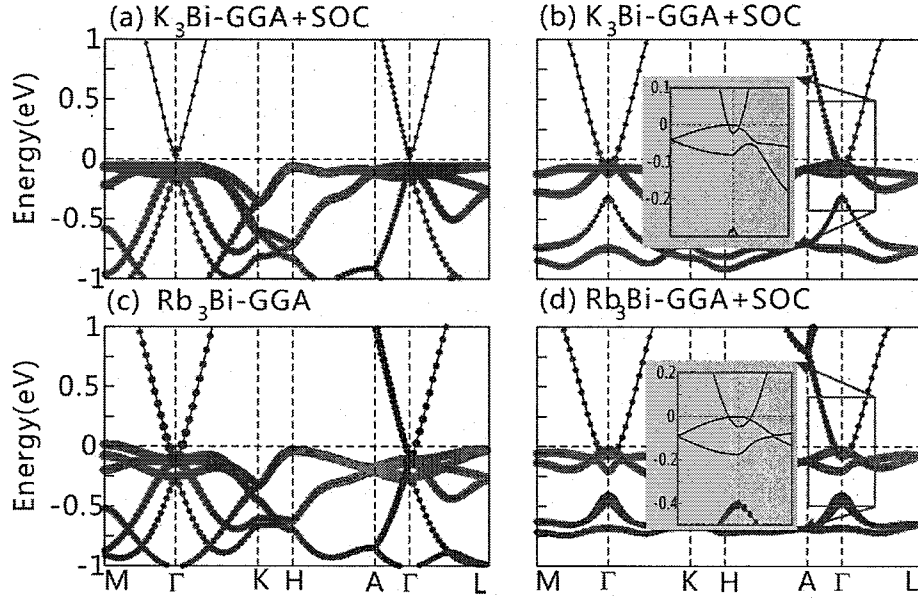


图 4.3 K_3Bi (a-b)和 Rb_3Bi (c-d)在考虑和未考虑自旋轨道耦合效应时的电子能带结构。(b)和(d)中对A-Γ-L费米能附近的局域放大图。

Fig 4.3 Band structures of K_3Bi (a-b) and Rb_3Bi (c-d) with and without SOC. The enlarged local band structures along A-Γ-L line are also shown in (b) and (d).

4.2 Na_3Bi 的表面电子结构

由于 Γ 点存在反转的能带结构，从 Z_2 能带拓扑的角度出发，体系的表面电子结构在 Γ 点会存在一个二维的自旋分辨的狄拉克点。通过试探性的计算发现，为了得到非平庸态的表面电子结构，至少需要 200 个元胞(1600 个原子)构成的薄膜。这对于以密度泛函为基础的第一原理计算来说，体系过于巨大。为了解决这个问题，需要求助于紧束缚近似模型。

4.2.1 紧束缚近似处理

首先构造紧束缚近似模型哈密顿量：

$$H(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}(l,m,n)} \sum_{i\alpha, j\beta} \sum_{\sigma, \sigma'} t_{i\alpha, j\beta \sigma \sigma'} [\vec{R}(l, m, n)] e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(l, m, n)} c_{\vec{k}i\alpha\sigma}^\dagger c_{\vec{k}j\beta\sigma'} \quad (4.1)$$

其中 $\vec{r}$ 和 $\vec{r}'$ 代表布拉菲格点坐标，它们通过 $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}(l, m, n)$ 联系， $i\alpha$ 和 $j\beta$ 代表

Wannier 轨道, σ 和 σ' 为自旋, c 和 c^+ 为费米子的湮灭和产生算符。

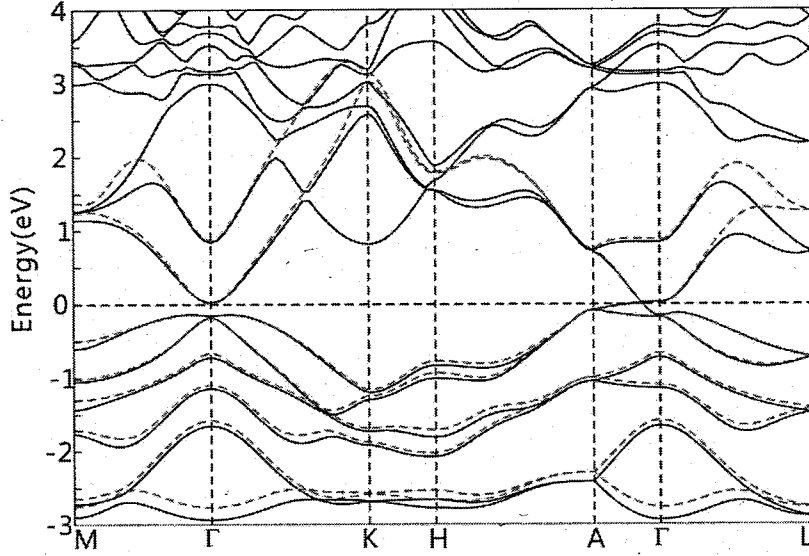


图 4.4 Na_3Bi 的电子能带结构: 红色虚线为紧束缚近似模型计算得到, 黑色实线为相应第一原理计算获得的。

Fig 4.4 Electronic band structure of Na_3Bi : the tight binding (TB) model (red dashed curves) and the first-principles DFT calculations (black solid curves).

在电子能带结构的分析中知道, 费米能附近的能带主要来自于 Bi - p 轨道和杂化的 s 轨道, 因此以 p 轨道和 s 轨道为试探函数将 Bloch 函数投影到最大局域化的 Wannier 函数 (MLWFs)。以最大局域化 Wannier 函数为基^[124~127,133], 可以得到不同轨道之间的 hopping 矩阵元 $t_{i\alpha\sigma,j\beta\sigma'}$ 。

图 4.4 是紧束缚近似模型得到的能带与第一原理得到的能带之间的对比。由于 s 轨道局域性比较弱, 并且非占有态能带的杂化比较强, 因此 DFT 能带和 TB 能带没有完全重合, 但是在两者的差别非常小, 尤其是费米能附近。此外, 从对称性的角度出发, 紧束缚近似模型得到的能带可以完全重复第一原理计算的能带的简并点, 因此紧束缚近似模型从本质上描述了 Na_3Bi 费米能附近的电子结构。

下面将以 Na_3Bi 体态紧束缚近似哈密顿量参数出发构造了薄膜的哈密顿量, 进而求得 $\vec{k}$ 空间电子能带结构。实空间哈密顿量:

$$H = \sum_{\vec{r},\alpha} \sum_{\vec{r}',\beta} t_{\vec{r}\alpha,\vec{r}'\beta} c_{\vec{r}\alpha}^{\dagger} c_{\vec{r}'\beta} \quad (4.2)$$

考虑 $\vec{R}(l,m,n)$ 近邻, $\vec{r}' = \vec{r} + \vec{R}(l,m,n)$,

$$H(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}, \alpha} \sum_{\vec{r} + \vec{R}(l, m, n), \beta} t_{\vec{r}\alpha, \vec{r} + \vec{R}(l, m, n)\beta} C_{\vec{r}\alpha}^+ C_{\vec{r} + \vec{R}(l, m, n)\beta} \quad (4.3)$$

假设薄膜生长方向为 $\vec{A}_3$ ，取 $\vec{A}_3$ 方向的开放边界条件，

$$\begin{aligned} H(\vec{r}) &= \sum_{\vec{r}, \alpha} \sum_{\vec{r} + \vec{R}(l, m, n), \beta} t_{\vec{r}\alpha, \vec{r} + \vec{R}(l, m, n)\beta} C_{\vec{r}\alpha}^+ C_{\vec{r} + \vec{R}(l, m, n)\beta} \\ &= \sum_{\vec{r}, \alpha} \sum_{\vec{r} + \vec{R}(l, m, n), \beta} t_{\vec{r}_2 + \vec{r}_3, (\vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)) + (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))}^{\alpha, \beta} C_{\vec{r}_2 + \vec{r}_3, \alpha}^+ C_{\vec{r}_2 + \vec{R}(l, m) + \vec{r}_3 + \vec{R}(n), \beta} \\ &= \sum_{\vec{r}_2} \sum_{\vec{r}_3} \sum_{\vec{R}(l, m)} \sum_{\vec{R}(n)} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} t_{\vec{r}_2, \vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)}^{\vec{r}_3\alpha, (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))\beta} \frac{1}{N_1 N_2} \left(\sum_{\vec{k}_{12}} C_{\vec{r}_3, \vec{k}_{12}, \alpha}^+ e^{-i\vec{k}_{12} \cdot \vec{r}_2} \right) \left(\sum_{\vec{k}_{12}} C_{\vec{r}_3 + \vec{R}(n), \vec{k}_{12}, \beta} e^{i\vec{k}_{12} \cdot \vec{r}_2} e^{i\vec{k}_{12} \cdot \vec{R}(l, m)} \right) \\ &= \sum_{\vec{r}_3} \sum_{\vec{R}(l, m)} \sum_{\vec{R}(n)} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} t_{\vec{r}_2, \vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)}^{\vec{r}_3\alpha, (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))\beta} \sum_{\vec{k}_{12}} \sum_{\vec{k}_{12}'} \left(\sum_{\vec{r}_2} \frac{1}{N_1 N_2} e^{i(\vec{k}_{12}' - \vec{k}_{12}) \cdot \vec{r}_2} \right) e^{i\vec{k}_{12}' \cdot \vec{R}(l, m)} C_{\vec{r}_3, \vec{k}_{12}, \alpha}^+ C_{\vec{r}_3 + \vec{R}(n), \vec{k}_{12}', \beta} \\ &= \sum_{\vec{r}_3} \sum_{\vec{R}(l, m)} \sum_{\vec{R}(n)} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} t_{\vec{r}_2, \vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)}^{\vec{r}_3\alpha, (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))\beta} \sum_{\vec{k}_{12}} \sum_{\vec{k}_{12}'} \delta_{\vec{k}_{12}, \vec{k}_{12}'} e^{i\vec{k}_{12}' \cdot \vec{R}(l, m)} C_{\vec{r}_3, \vec{k}_{12}, \alpha}^+ C_{\vec{r}_3 + \vec{R}(n), \vec{k}_{12}, \beta} \\ &= \sum_{\vec{r}_3} \sum_{\vec{R}(l, m)} \sum_{\vec{R}(n)} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} t_{\vec{r}_2, \vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)}^{\vec{r}_3\alpha, (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))\beta} \sum_{\vec{k}_{12}} e^{i\vec{k}_{12} \cdot \vec{R}(l, m)} C_{\vec{r}_3, \vec{k}_{12}, \alpha}^+ C_{\vec{r}_3 + \vec{R}(n), \vec{k}_{12}, \beta} \\ &= \sum_{\vec{k}_{12}} \sum_{\vec{r}_3} \sum_{\vec{R}(l, m)} \sum_{\vec{R}(n)} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} t_{\vec{r}_2, \vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)}^{\vec{r}_3\alpha, (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))\beta} e^{i\vec{k}_{12} \cdot \vec{R}(l, m)} C_{\vec{r}_3, \vec{k}_{12}, \alpha}^+ C_{\vec{r}_3 + \vec{R}(n), \vec{k}_{12}, \beta} \end{aligned}$$

考虑自旋自由度 σ 和 σ' 之后，

$$H(\vec{k}) = \sum_{\vec{r}_3} \sum_{\vec{R}(l, m)} \sum_{\vec{R}(n)} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\sigma, \sigma'} t_{\vec{r}_2, \vec{r}_2 + \vec{R}(l, m)}^{\vec{r}_3\alpha\sigma, (\vec{r}_3 + \vec{R}(n))\beta\sigma'} e^{i\vec{k}_{12} \cdot \vec{R}(l, m)} C_{\vec{r}_3, \vec{k}_{12}, \alpha, \sigma}^+ C_{\vec{r}_3 + \vec{R}(n), \vec{k}_{12}, \beta, \sigma'} \quad (4.4)$$

其中 $\vec{r}_{12}$ 和 $\vec{r}_{12}'$ 代表 a - b 面内二维布拉菲格点坐标，两者通过 $\vec{r}_{12}' = \vec{r}_{12} + \vec{R}(l, m)$ 相联系。

4.2.2 (0001)面的电子能带结构

由于 Na_3Bi 同时具有时间反演不变点的非平庸带隙和三维狄拉克锥为特点的金属态，因此可以预测出它的表面电子结构应该不同于常规的拓扑绝缘体。并且由于此三维狄拉克锥受晶体对称的保护，因此为了得到较全面的信息，有必要对不同方向的表面电子结构进行分析。

首先来看(0001)面，如图 4.5 所示，在[0001]方向取开放性边界条件，破坏晶体在此方向的平移对称性，而在[10 $\bar{1}$ 0]和[01 $\bar{1}$ 0]方向的平移对称性仍然保持，这样就会形成[0001]方向的薄膜。其二维布里渊区为正六边形， s - p 轨道张开的反转带隙和 Γ -A 方向的三维狄拉克锥都投影到 $\bar{\Gamma}$ 点。

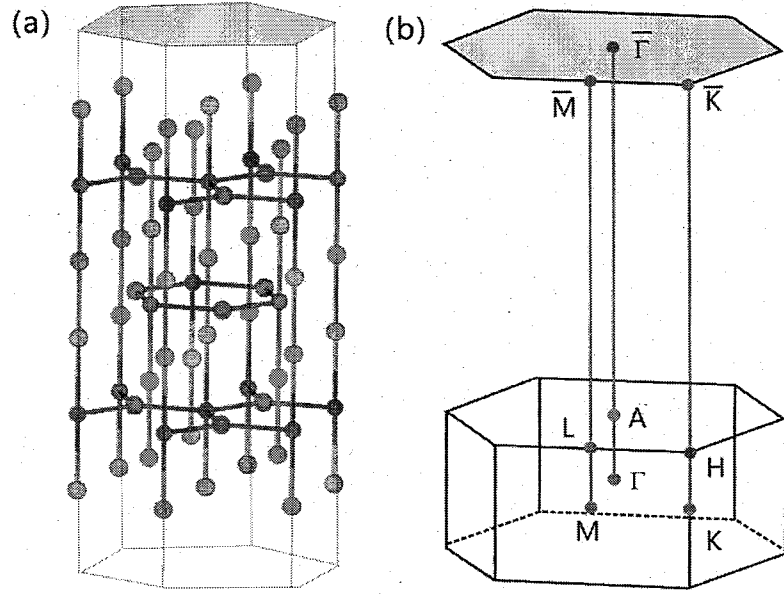


图 4.5 (a) Na_3Bi (0001)表面在实空间的薄膜模型。(b) 六方结构布里渊区向(0001)面的投影。
Fig 4.5 (a) The slab model of (0001) surface for Na_3Bi . (b) The projected 2D BZ from 3D BZ.

由于此表面上 s - p 轨道张开的反转带隙投影到 $\bar{\Gamma}$ 点, 因此从拓扑绝缘体的角度出发形成二维狄拉克点是可以预料到的结果, 然而由于 Γ - A 方向的三维狄拉克锥也投影到 $\bar{\Gamma}$ 点, 这就使得此二维狄拉克点与常规拓扑绝缘体所形成的二维狄拉克点有所区别。与常规拓扑绝缘体不同, 此表面狄拉克点和体能带是无法分开的。那么体带隙和表面狄拉克点能分辨吗? 为了回答这个问题必须对其它方向的表面态进行计算。

图 4.6 给出了(0001)面能带结构随薄膜厚度的演化过程, 与常规拓扑绝缘体相同, 由于量子尺寸效应, 上下两表面会出现耦合作用, 因此在薄膜厚度不够大时, 薄膜能带在 $\bar{\Gamma}$ 点存在一个有限的能隙。随着薄膜厚度的增加, 上下两表面的耦合作用逐渐变小, 薄膜带隙也随之逐渐变小, 最后当薄膜厚度大于 50 个元胞时, $\bar{\Gamma}$ 点的带隙小于 1 meV, 形成一个单独的二维狄拉克点, 这与文献^[34]得到结果一致。

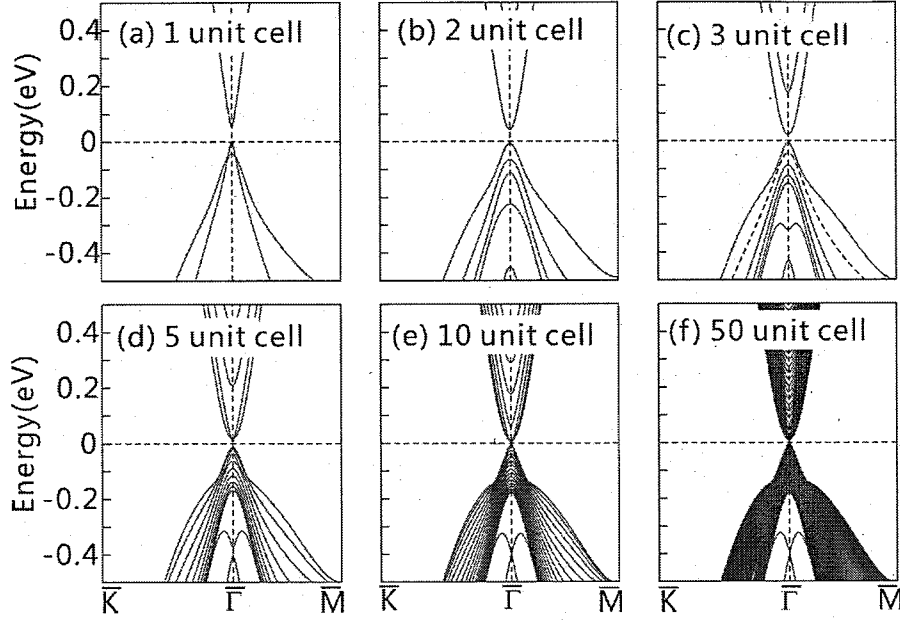


图 4.6 Na_3Bi 在 (0001) 面的电子能带结构，薄膜在 [0001] 方向逐渐增加，当厚度达到 50 个元胞时出现表面狄拉克点。

Fig 4.6 Surface band structures of Na_3Bi for the (0001) plane. When the thickness is bigger than 50 unit cells, Dirac cone appears.

4.2.3 (01 $\bar{1}$ 0) 面的电子能带结构

由于体态三维狄拉克锥出现在 Γ -A 方向，检查体带隙和表面带隙能否分离的最佳方向应该保证 Γ -A 方向的波矢 $\vec{k}_{\Gamma-A}$ 为好的量子数。为此对 [01 $\bar{1}$ 0] 方向取开放性边界条件，图 4.7 为其示意图，其二维布里渊区为矩形， Γ -A 在二维布里渊区的投影不再为一个点，而是直线 $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ 。

对 (01 $\bar{1}$ 0) 面的电子结构计算发现，表面二维狄拉克点和体态能带是可以分开的。图 4.8 为 (01 $\bar{1}$ 0) 面的电子能带结构，其中红线代表表面态能带，蓝线代表体态能带，与 (01 $\bar{1}$ 0) 面相同，随着薄膜厚度的增加，薄膜上下两表面的耦合效应逐渐变弱，因此 $\bar{\Gamma}$ 点的带隙逐渐变小，当薄膜大于 10 个单胞厚度时， $\bar{\Gamma}$ 点带隙小于 1 meV。与 (0001) 面不同的是，在 (01 $\bar{1}$ 0) 面， $\bar{\Gamma}$ 点带隙完全取决于表面能带 (图中的红色能带)，并且表面能带处于体态带隙之间，这与常规拓扑绝缘体是完全相同的。

此外，通过 (01 $\bar{1}$ 0) 表面电子结构的计算还可以发现另外一个有趣的现象，在

$\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ 方向, 三维狄拉克锥的出现强烈地依赖于薄膜的厚度。众所周知, 常规三维拓扑绝缘体表面二维狄拉克点的出现对薄膜厚度同样具有强烈的依赖关系, 这种现象与 Na_3Bi ($01\bar{1}0$) 面出现三维狄拉克锥的情况非常类似。然而两者背后的物理原因却是完全不同的, 三维狄拉克锥对薄膜厚度的依赖并不是由于薄膜上下两表面自旋旋转方向相反的两个狄拉克点之间的耦合效应所引起的, 而是晶体结构对称性破坏的缘故。

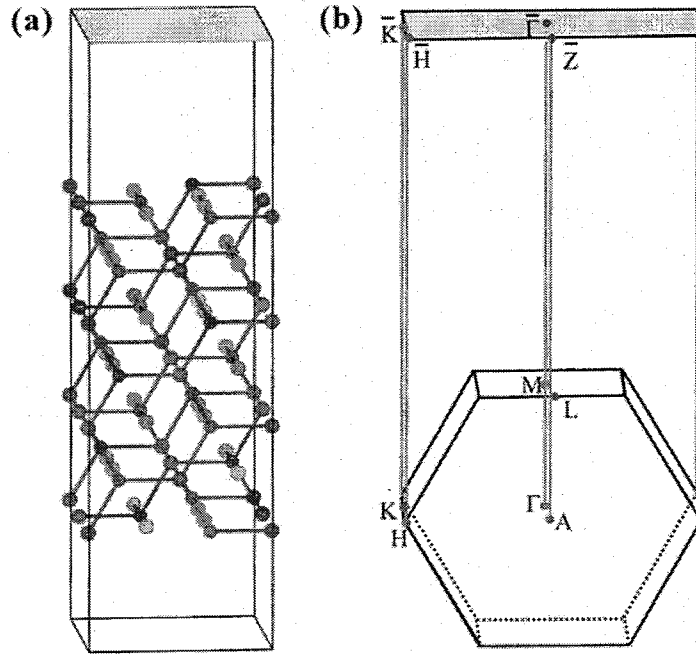


图 4.7 (a) Na_3Bi ($01\bar{1}0$) 表面在实空间的薄膜模型。 (b) 六方结构布里渊区向 $(01\bar{1}0)$ 面的投影。
Fig 4.7 (a) The slab model of $(01\bar{1}0)$ surface for Na_3Bi . (b) The projected 2D BZ from 3D BZ.

由于在进行表面电子结构的计算中采用的是薄膜模型, 因此在 $[01\bar{1}0]$ 方向取开放性边界条件时, 不仅破坏了此方向的平移周期对称性, 而且同时破坏了体系沿 c 轴方向的三重旋转对称性, 而三维狄拉克点的出现正是此晶体对称性所保护的结果。这样当薄膜厚度不够大时, 由于边缘效应的存在, 体态内部的三重旋转对称性很难体现出来, 自然三维狄拉克锥也不会出现。计算发现, 只有当薄膜厚度大于 1000 个元胞时, $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$ 方向的体带隙才会小于 1 meV, 这与文献^[37]得到结果一致。

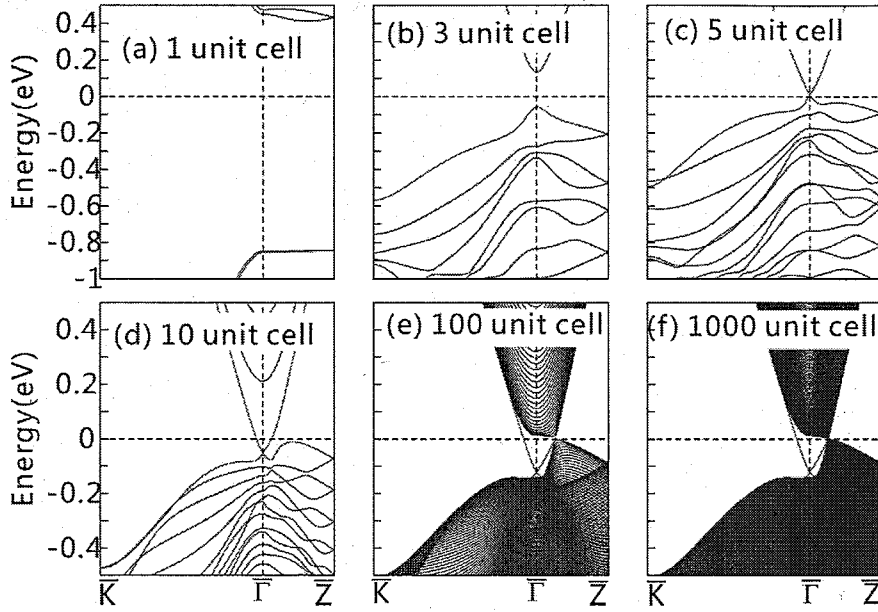


图 4.8 Na_3Bi 在 $(01\bar{1}0)$ 面的电子能带结构, 薄膜厚度的增加以元胞在 $[01\bar{1}0]$ 方向的厚度为单位。

Fig 4.8 Evolution of $(01\bar{1}0)$ surface band structures for Na_3Bi as a function of film thickness.

4.3 小结

通过第一原理和紧束缚近似模型的计算, 对 Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi 的电子结构进行了详细的分析, 结果表明三者是三维狄拉克拓扑半金属材料, 与文献^[37]报道的结果一致。由于其体能带在时间反演不变点 Γ 有拓扑反转的带隙, 因此其表面电子结构存在自旋分辨的狄拉克点。更重要的是, 同时在三维 $\vec{k}$ 空间的 $\Gamma-A$ 方向存在两个三维狄拉克锥。尤其是 Na_3Bi , 由于其能带在 $\Gamma-A$ 以外的方向, 导带和价带完全由带隙隔开, 这就使它变得非常特殊。对比与二维石墨烯和拓扑绝缘体, 这个结果说明狄拉克费米子在凝聚态物理和材料学中的研究至少可以推广到三维空间。对 (0001) 和 $(01\bar{1}0)$ 表面电子结构的计算, 发现 (0001) 面的体能带和表面能带无法分离开, 而在 $(01\bar{1}0)$ 面却可以将两者分开。在 $[01\bar{1}0]$ 方向, 由于三重旋转对称的破坏, 体态三维狄拉克锥的出现强烈的依赖于薄膜的厚度。

第五章 拓扑晶体绝缘体 SnS 和 SnSe

不同于受时间反演对称保护的 Z_2 拓扑绝缘体, 拓扑晶体绝缘体是受晶体对称保护的拓扑非平庸态。表 5.1 详细列出了拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体的差别。到目前为止, 在现实材料中发现的拓扑晶体绝缘体除了单一化合物SnTe和Pb、Sn、Se和Te 的合金^[22~31]之外就只有近藤拓扑晶体绝缘体YbB₆和YbB₁₂^[112]。这些材料的一个共同特点是都含有自旋轨道耦合效应非常强的重元素。然而从拓扑晶体绝缘体的定义出发^[21], 自旋与轨道耦合效应并不是必要条件, 因此寻找由弱自旋轨道耦合效应的轻元素组成的拓扑晶体绝缘体是很有必要的。这里将分别从能带反转, 镜面陈数和表面态电子结构的角度证明岩盐结构化合物SnS和SnSe为拓扑晶体绝缘体。

表 5.1 Z_2 拓扑绝缘体和拓扑晶体绝缘体的类比^[31]Table 5.1 Comparison of Z_2 topological insulator and topological crystalline insulator^[31]

	Z_2 拓扑绝缘体	拓扑晶体绝缘体
对称	时间反演对称	晶体对称
拓扑不变量	Z_2 拓扑不变量: $\nu_0;(\nu_1, \nu_2, \nu_3)$	镜面陈数(SnTe 系列)
	奇数个自旋分辨的狄拉克点;	偶数个狄拉克点;
表面态	规则的自旋螺旋态	扭曲的自旋螺旋态

5.1 SnS 和 SnSe 的热力学稳定性

在低温常压下, SnS和SnSe是空间群为 $Pnma$ 的正交相^[131], 如图 5.1(a)所示, 其元胞为 $\text{Sn}_4 M_4$ ($M=\text{S, Se}$)。其中Sn和 M 所处的原子位置分别为Sn: $4c(0.1221, 0.15, 0.3723)$ 、 $M: 4c(0.3495, 0.25, 0.5023)$ 。实验晶格常数为: $a_{\text{SnSe}} = 4.19 \text{ \AA}$ 、 $b_{\text{SnSe}} = 4.46 \text{ \AA}$ 和 $c_{\text{SnSe}} = 11.57 \text{ \AA}$; $a_{\text{SnS}} = 3.98 \text{ \AA}$ 、 $b_{\text{SnS}} = 4.33 \text{ \AA}$ 和 $c_{\text{SnS}} = 11.18 \text{ \AA}$ 。1967年, A. N.

Xariano 和 K.L. Chopra 利用外沿生长的方法将SnS和SnSe沉积在氯化钠衬底上形成薄膜，当温度分别控制在 200℃和 150℃附近时，得到了单相岩盐结构的SnS和SnSe，其晶格常数分别为 $a_{\text{SnS}} = 6.00 \text{ \AA}$ 和 $a_{\text{SnSe}} = 5.99 \text{ \AA}$ [131]。

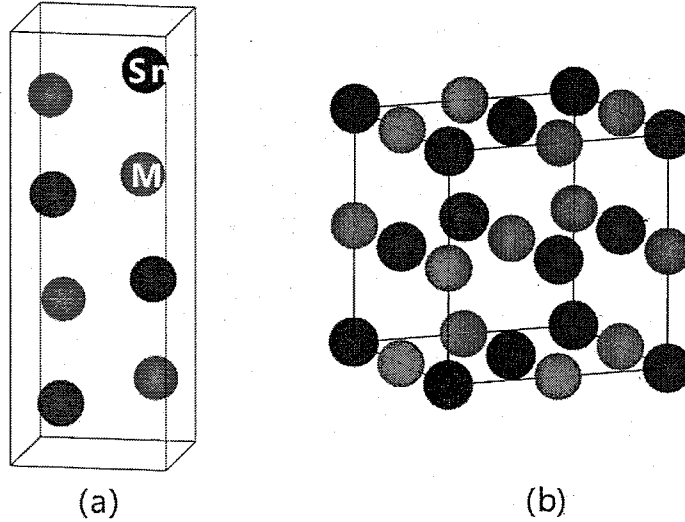


图 5.1 (a) 正交结构 SnM (M=S 和 Se)。 (b)面心立方结构 SnM。

Fig 5.1 (a) SnM (M=S, Se) crystal lattice in orthorhombic phase. (b) SnM crystal lattice in FCC phase.

表 5.2 正交结构 $Pnma$ 和立方结构 $Fm-3m$ 的能量差 ΔE

Table 5.2 Energy difference between the $Pnma$ orthorhombic and cubic $Fm-3m$ phases

$\Delta E = E_{ortho} - E_{cubic}$ (eV/unit cell)			
SnS	SnSe		SnTe
Exp.Relaxed	Exp.Relaxed		Exp.Relaxed
-0.0600-0.0743	0.151	-0.000782	0.5040.0675

为了检查立方结构的热力学稳定性，用第一原理计算了两种结构的能量差，计算中分别利用了其实验晶格常数和弛豫优化的晶格常数，对正交结构和岩盐结构，布里渊空间的网格划分分别为 $12 \times 12 \times 6$ 和 $11 \times 11 \times 11$ ，在能带的计算中相邻高对称点之间由 23 个格点平均分割，平面波的截断能取为 500eV。计算采用

Perdew-Burke-Ernzerhof 势和 GGA 近似。

表 5.2 为详细的计算结果。当考虑到自旋与轨道耦合效应和结构迟豫优化后, SnM ($M=\text{Se}$ 和 S)立方结构能量略微高于正交结构。对于 SnS 和 SnSe, 其能量差分别为-74.3 和-0.782 meV/元胞。作为比较, 用同样的方法计算了 SnTe 的两种结构的能量差, 其正交结构能量比立方结构高 67.5meV/元胞。第一原理所得到的结论与实验结果一致, 对于 SnS 和 SnSe, 由于两种晶体结构的能量差很小, 因此 A. N. Xariano 和 K.L. Chopra 通过外沿生长的方法得到氯化钠结构 SnS 和 SnSe 是合理的。

5.2 岩盐结构 SnS 和 SnSe 的对称性和电子结构

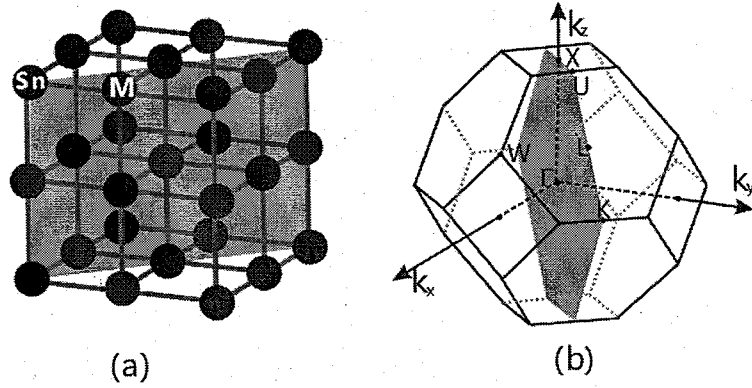


图 5.2 岩盐结构 SnM($M=\text{S}$ 和 Se)的对称镜面 $\{110\}$ 和其相对应 $\vec{k}$ 空间中的对称面。

Fig 5.2 $\{110\}$ mirror plane in rocksalt phase SnM ($M=\text{S}, \text{Se}$) and its corresponding symmetrical plane in k space.

岩盐结构 SnS 和 SnSe 关于镜面 $\{110\}$ 对称, 在图 5.2 中分别给出了 SnS 和 SnSe 对称镜面 (-110) 面和其在 $\vec{k}$ 空间中对应的平面 $k_x - k_y = 0$ 。在 $\vec{k}$ 空间中高对称点的坐标分别为: $\Gamma(0,0,0)$ 、 $X(1,1,0)$ 、 $U(\frac{5}{4}, \frac{5}{4}, 1)$ 、 $L(1,1,1)$ 、 $K(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{2})$ 和 $W(\frac{3}{4}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, 其中 $\vec{k}$ 空间基矢为: $\vec{B}_1 = \frac{2\pi}{a}(-1,1,1)$ 、 $\vec{B}_2 = \frac{2\pi}{a}(1,-1,1)$ 和 $\vec{B}_3 = \frac{2\pi}{a}(1,1,-1)$, 这里 a 为晶格常数。关于镜面 $\{110\}$ 对称的 $\vec{k}$ 点满足 $|k_i \pm k_j| = 0$, 其中 $i, j=x, y, z$ 。对于此体系来说, $\{110\}$ 镜面是一个非常重要的对称因素, 它保护

着整个能带体系的拓扑序。此镜面对称的重要性取决于 $\bar{k}$ 空间四个 L 点的非平庸带隙。

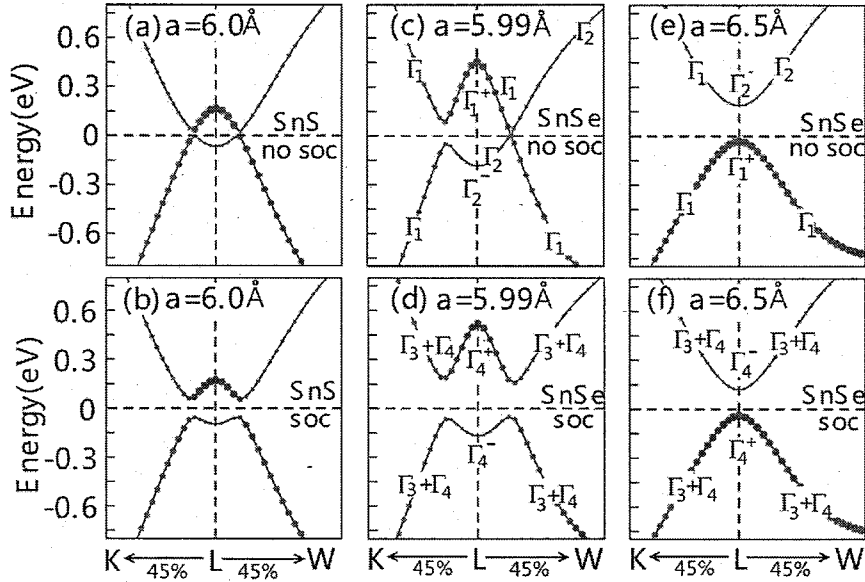


图 5.3 SnM ($M=S$ 和 Se) 的能带结构。其中 SnS(a、b) 和 SnSe(c、d) 晶格常数取自实验值。(e 和 f) 为 SnSe 在扩展晶格常数下的能带。

Fig 5.3 Band structures of SnM ($M=S, Se$). (a~d) Experimental lattice constants. (e, f) Extended lattice constants.

图 5.3 给出了 SnS 和 SnSe 布里渊区中沿高对称点 K-L-W 的能带，红点的大小代表来自于原子 M ($M=S$ 和 Se) 的轨道对能带的权重。作为对比，同样计算了扩展晶格常数的 SnSe 的能带。从能带图 5.3 可以发现，两种化合物表现出相似的特点，当不考虑自旋与轨道耦合效应时，在 L-W 之间有一个三维狄拉克锥，此狄拉克点受空间对称和晶体场保护的。如图 5.3(c) 所示，对于 SnSe，在 L-W 之间两能带对应的波函数在二重旋转对称下具有不同的不可约表示 Γ_1 和 Γ_2 ，因此两能带之间没有排斥作用而出现交叉；相反，在 K-L 之间两能带的波函数具有相同不可约表示 Γ_1 ，因此两能带排斥而出现能隙。为了体现晶体场的作用，计算了扩张晶格常数的 SnSe 的能带结构。如图 5.3(e) 所示，同样不包含自旋与轨道耦合效应，但是其能带交叉的三维狄拉克锥却消失了。原因是由于原子间距离的增长使 Sn 和 Se 之间的键能减弱，进而使 Se 在 L 点的能带降低，导致所谓的能带反转。最明显的特征是 L 点导带底和价带顶波函数的宇称和特征标发生

了交换。当 Se 的所有能带都处于占有态，能量低于 Sn 时，在 L-M 区间内的交叉不会发生。

当考虑自旋与轨道耦合效应时，L-W 之间的三维狄拉克锥被破坏，出现了一个带隙，体系从半金属转变为绝缘体。这是由于考虑了自旋自由度之后，体系波函数的对称性降低，在二重旋转对称下，原来的特征标由 Γ_1 和 Γ_2 转变为 $\Gamma_3 + \Gamma_4$ (图 5.3 d)，因而能带之间出现了排斥作用。这里需要注意的是，考虑自旋与轨道耦合效应之后，虽然带隙打开，但是能带的序列并没有发生变化，L 点的导带底波函数仍然为偶宇称，而价带顶的波函数仍然为奇宇称。因此能带序列完全取决于原子之间的键合作用和晶体场，而与自旋轨道耦合效应没有关系。这与自旋轨道耦合在大部分 Z_2 拓扑绝缘体中的作用是明显不同的。

当晶格常数增加到一定值之后，在 L 点出现了能带反转。因此对于实验晶格常数和增长的晶格常数 ($a=6.5\text{\AA}$)，必定有一种状态是拓扑平庸态，而另一种是非平庸态。但是哪一种代表拓扑非平庸态，现在还不清楚。下面将从拓扑等价性，镜面陈数和表面电子结构来判断拓扑非平庸态。

5.3 拓扑等价性证明非平庸态的存在

众所周知，哈密顿量的绝热变化不会影响体系的拓扑性质，因此普通绝缘体和原子极限是拓扑等价的。为了证明 SnS 和 SnSe 的拓扑非平庸态，将对体系晶格常数进行连续增大，观察带隙在此过程中的变化情况。

如图 5.4(a)所示，在考虑自旋与轨道耦合情况下，此处带隙 E_g 定义为 L 点导带底和价带顶的能量差： $E_g = E_+^L - E_-^L$ ， E_p^L 代表 L 点能带能量， $p = \pm$ 代表波函数宇称本征值。当 $E_g < 0$ 时代表能带反转态。带隙随着晶格常数的增加而减小，当晶格常数为 $6.10\text{\AA}$ 和 $6.32\text{\AA}$ 时，SnS 和 SnSe 在 L 点的带隙变为零。继续增大晶格常数，带隙又打开并且继续变大，一直到原子极限。这是由于在晶格常数为 $6.10\text{\AA}$ 和 $6.32\text{\AA}$ 时 SnS 和 SnSe 发生非绝热的变化，它代表着体系的拓扑相变。当 L 点的能隙闭合又打开时，体系的能带序列已经发生了非连续变化，L 点占有态的宇称由负变为正。与其对应的能带在图 5.3(f)中，体系已经从拓扑非平庸态变为拓扑平庸态。

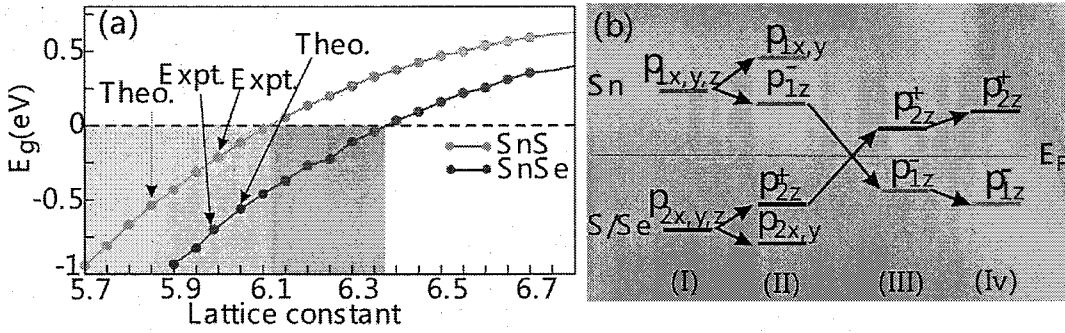


图 5.4 (a)考虑自旋与轨道耦合效应下, SnS 和 SnSe 在 L 点的带隙大小随晶格常数的变化。图中箭头分别指出了实验晶格常数(Expt.)和迟豫后的晶格常数(Theo.)。(b) 体系 L 点能带反转示意图, (I):原子极限; (II):扩大的晶格常数($a=6.5\text{\AA}$); (III):实验晶格常数; (IV): 考虑自旋与轨道耦合效应。

Fig 5.4 (a) The evolution of the band gap E_g calculated with SOC as a function of the lattice constants for SnS and SnSe. The optimized (Theo.) and experimental (Expt.) lattice constants are indicated by arrows. (b) A schematic energy level diagram around L: (I) atomic limit, (II) an artificially extended lattice constant($a=6.5\text{\AA}$), (III) experimental lattice constant, and (IV) with the inclusion of SOC effect.

图 5.4(b)中给出了 L 点能带反转的示意图, 在原子极限情况下, Sn 和 S/Se 的 p 轨道由于杂化而各自成三重简并, 随着原子距离的接近, 原子之间成键, 并在晶体场的效应下劈裂为 $p_x \pm ip_y$ 和 p_z 态。当原子距离继续减小到接近实验晶格常数时, 晶体场的作用变大, 使 $\text{Sn}-p_z^-$ 和 $\text{S/Se}-p_z^+$ 发生能带反转。这里需要注意的是能带反转在没有考虑自旋与轨道耦合效应的情况下就已经发生了, 自旋与轨道耦合效应的作用只是打开体系的带隙和增大 L 点的非平庸带隙。

在前面关于拓扑绝缘体章节的讨论中, 已经表明 Z_2 拓扑绝缘体的出现是时间反演不变点的能带反转引起的, 那么这里能带的反转是不是也引发了 Z_2 拓扑序的变化呢? 为此详细计算了能带反转前后体系的 Z_2 拓扑不变量。如图 5.5 所示, 能带反转虽然引起了时间反演不变点局部宇称乘积的变化, 但是整体的 Z_2 拓扑不变量并没有变化, 由 $0; (0,0,0)$ 变为 $0; (0,0,0)$ [39]。其原因是在布里渊区中的八个时间反演不变点中包含四个等价的 L 点, 偶数次能带反转所引起 Z_2 不变数的变化为零。因此从这个意义上说, SnS 和 SnSe 均不属于拓扑绝缘体。

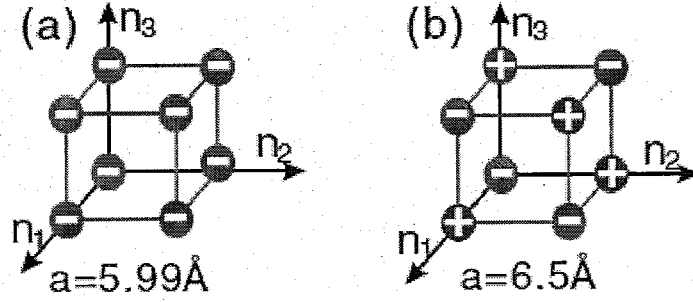


图 5.5 八个时间反演不变点占有态宇称的乘积；左侧为实验晶格常数，右侧为扩张的晶格常数。

Fig 5.5 The products of parity eigenvalues of the occupied states at eight time-reversal invariant momenta. Left and right panels are for the cases with experimental and enlarged lattice constants, respectively.

5.4 紧束缚近似处理

为了进一步计算表面态和体系的拓扑不变量有必要将体系做紧束缚近似处理。首先来看费米能附近能带所对应波函数的组成。图 5.6 是 SnS 和 SnSe 的不包含自旋与轨道耦合效应的能带结构，其中绿点、红点和蓝点的大小分别代表 s 、 p 和 d 轨道的对能带的贡献权重。无论是 SnS 还是 SnSe，其费米能附近的能带基本上完全来自 Sn- p 和 S/Se- p 轨道。 s 轨道和 d 轨道出现在远离费米能 3 个电子伏特以上。因此在紧束缚近似中只需要考虑 Sn- p 和 S/Se- p 轨道即可。

紧束缚近似模型哈密顿量可以写为：

$$H(\vec{k}) = \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha, \beta} t(\vec{k})_{\alpha, \beta} c_{\vec{k}, \alpha}^{\dagger} c_{\vec{k}, \beta} + \sum_{\vec{k}} \sum_{\alpha, \beta} (\hat{H}_{SOC})_{\alpha, \beta} c_{\vec{k}, \alpha}^{\dagger} c_{\vec{k}, \beta} \quad (5.1)$$

其中 $\vec{k}$ 代表倒易空间的格点， α 和 β 代表局域轨道， $t(\vec{k})_{\alpha, \beta}$ 代表 hopping 和 on-site 项， $\hat{H}_{SOC}$ 为自旋与轨道耦合项， c 和 $c^{\dagger}$ 分别代表费米子的湮灭和产生算符。

为了得到准确的紧束缚近似哈密顿量的参数，这里采用最大局域化 Wannier 函数作为基组^[124-127, 133]，其投影起始于原子的 p 轨道。紧束缚近似哈密顿量的参数来自于最大局域化 Wannier 函数之间的交叠。

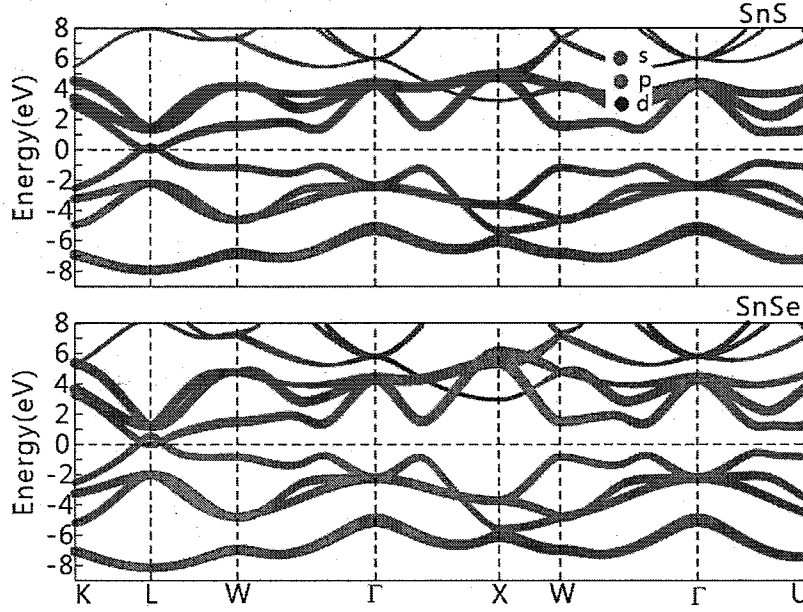


图 5.6 SnSe 和 SnS 的能带结构(注意：未包含自旋与轨道耦合效应)。

Fig 5.6 Band structures of SnS and SnSe without SOC.

由于 Wannier 函数和起始投影的原子轨道具有相同的对称性，因此可以利用 p 轨道的对称性建立自旋与轨道耦合效应的哈密顿量矩阵。

$$\hat{H}_{SOC} = \lambda \vec{l} \cdot \vec{s} = \lambda (l_x s_x + l_y s_y + l_z s_z) \quad (5.2)$$

其中 λ 为自旋与轨道耦合强度，取决于元素序数， l 和 s 分别为轨道和自旋角动量，在 $\hat{l}_z$ 和 $\hat{l}^2$ 表象下， $\hat{l}_\pm$ 和 $\hat{l}_z$ 对球谐函数 $Y_{l,m}$ 的作用：

$$\begin{cases} \hat{l}_\pm Y_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} \hbar Y_{l,m \pm 1} \\ \hat{l}_z Y_{l,m} = m \hbar Y_{l,m} \end{cases} \quad (5.3)$$

p 原子轨道与球谐函数的关系：

$$p_x = \frac{-1}{\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1-1}); \quad p_y = \frac{i}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1-1}); \quad p_z = Y_{10} \quad (5.4)$$

在基矢 $\{|p_x\rangle, |p_y\rangle, |p_z\rangle\}$ 下轨道角动量可以表示为：

$$\hat{l}_+ = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\hbar \\ 0 & 0 & -i\hbar \\ \hbar & i\hbar & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{l}_- = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \hbar \\ 0 & 0 & -i\hbar \\ -\hbar & i\hbar & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{l}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar & 0 \\ i\hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

$\hat{l}_x$ 和 $\hat{l}_y$ 与 $\hat{l}_\pm$ 的关系为：

$$\begin{cases} \hat{l}_x = \frac{1}{2}(\hat{l}_+ + \hat{l}_-) \\ \hat{l}_y = \frac{1}{2i}(\hat{l}_+ - \hat{l}_-) \end{cases} \quad (5.6)$$

因此有：

$$\hat{l}_x = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i\hbar \\ 0 & i\hbar & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{l}_y = \begin{pmatrix} 0 & 0 & i\hbar \\ 0 & 0 & 0 \\ -i\hbar & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{l}_z = \begin{pmatrix} 0 & -i\hbar & 0 \\ i\hbar & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

自旋角动量在 $\hat{s}_z$ 和 $\hat{s}^2$ 表象下：

$$\hat{s}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{s}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \hat{s}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.8)$$

因此在基组顺序 ($|p_x \uparrow\rangle$ $|p_x \downarrow\rangle$ $|p_y \uparrow\rangle$ $|p_y \downarrow\rangle$ $|p_z \uparrow\rangle$ $|p_z \downarrow\rangle$) 下：

$$\hat{H}_{SOC}^p = \lambda \sum_{\alpha=x,y,z} \hat{l}_\alpha \otimes \hat{s}_\alpha = \frac{\lambda}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & -i & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & i & -1 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & -i & 0 & 0 & -i & 0 \\ 0 & -1 & 0 & i & 0 & 0 \\ 1 & 0 & i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (5.9)$$

其中基组的顺序为，这里用到的参数 λ 分别为： $\lambda_{Sn} = 0.27$ eV、 $\lambda_{Se} = 0.22$ eV 和 $\lambda_S = 0.05$ eV^[134]。

从图 5.7 可以看出，在费米能附近 ± 3 eV 以内，紧束缚近似模型哈密顿量得到的能带与第一原理直接计算的能带吻合得非常好，几乎完全重合。由于在紧束缚近似模型中只考虑了 p 轨道，而远离费米能的地方，除了 p 轨道之外还包含 s 轨道和 d 轨道，因此在远离费米能的区域紧束缚近似能带和第一原理的能带有一些差别。这并不会影响费米能附近电子结构和拓扑性的分析结果，因为这里关心的只是费米能附近的状态。紧束缚近似模型哈密顿量的准确性还可以从对称性的角度得到验证，在紧束缚近似模型考虑的能量区间内，其能带重复了第一原理能带的所有简并点，而这从本质上决定了体系的拓扑性和紧束缚近似模型的可靠性。

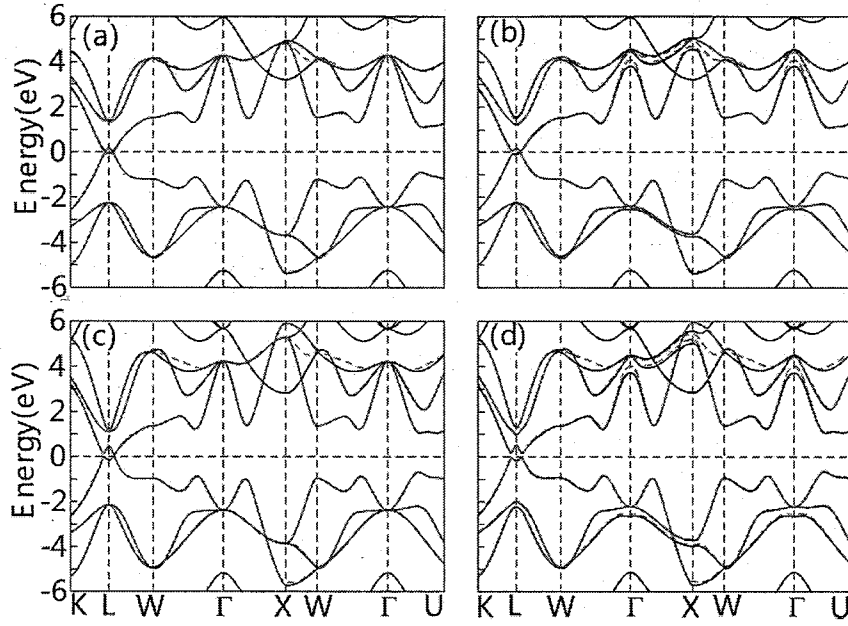


图 5.7 紧束缚近似模型得到的能带(红色虚线)与第一原理能带(黑色实线)的比较。(a)和(b)分别为 SnS 考虑和没有考虑自旋轨道耦合的情况；(c)和(d)分别为 SnSe 考虑和没有考虑自旋与轨道耦合效应的情况。

Fig 5.7 Comparison of the bulk energy band structures obtained from the tight binding model (red dashed lines) and first-principles calculations (black solid lines) for rocksalt SnS (a), (b) and SnSe (c), (d). Figures (a), (c) and (b), (d) correspond to the cases without and with including SOC, respectively.

5.5 镜面陈数的计算

为了计算镜面陈数，需要对体系的镜面对称进行详细的分析。下面将从氯化钠结构的广义对称性出发，详细地论述镜面陈数的计算过程。

5.5.1 岩盐结构中的广义对称操作

定义对称操作 $\hat{S}$ 对实空间坐标系和局域轨道基的作用为：

$$\hat{S}: \begin{cases} \vec{r} \rightarrow \vec{r}' = \hat{R}\vec{r} \\ |\alpha\rangle \rightarrow |\alpha'\rangle = \hat{O}|\alpha\rangle \end{cases} \quad (5.10)$$

实空间和对应 $\vec{k}$ 空间 Bloch 基矢定义为：

$$\begin{cases} |\vec{r} + \vec{r}_n, \alpha\rangle = |\vec{r} + \vec{r}_n\rangle \otimes |\alpha\rangle \\ |\vec{k}, n, \alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} |\vec{r} + \vec{r}_n, \alpha\rangle \end{cases} \quad (5.11)$$

其中 $\vec{r}$ 为元胞(unit cell)的坐标, $\vec{r}_n$ 为原子在元胞中的坐标。

当 $2\vec{r}_n = \sum_i n_i \vec{a}_i$ ($n_i \in Z$) 时, 对称操作对 Bloch 基的作用为

$$\begin{aligned} \hat{S} |\vec{k}, n, \alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} \hat{S} |\vec{r} + \vec{r}_n, \alpha\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} |\vec{r}' + \vec{r}_n', \alpha'\rangle \hat{O} |\alpha\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha'} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} |\vec{r}' + \vec{r}_n', \alpha'\rangle \langle \alpha' | \hat{O} | \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha'} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}^T \hat{R}^{-1} \hat{R} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} |\vec{r}' + \vec{r}_n', \alpha'\rangle \hat{O}_{\alpha'\alpha} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha'} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_n' - \vec{r}_n + \vec{r}_n)} |\vec{r}' + \vec{r}_n', \alpha'\rangle \hat{O}_{\alpha'\alpha} \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\alpha'} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} |\vec{r} + \vec{r}_n, \alpha'\rangle \hat{O}_{\alpha'\alpha} \\ &= \sum_{\alpha'} \hat{O}_{\alpha'\alpha} |\vec{k}', n, \alpha'\rangle \end{aligned} \quad (5.12)$$

其中 $\vec{k}' = (\vec{R}^{-1})^T \vec{k}$ 。

定义 $\vec{k}$ 空间的波函数为:

$$\psi(\vec{k}) = \sum_{n, \alpha} c_{n, \alpha} |\vec{k}, n, \alpha\rangle \quad (5.13)$$

$\vec{k}$ 空间波函数对称操作的期望值 ($2\vec{r}_n = \sum_i n_i \vec{a}_i$ ($n_i \in Z$)):

$$\begin{aligned} &\langle \psi(\vec{k}) | \hat{S} | \psi(\vec{k}) \rangle \\ &= \sum_{n, n'} \sum_{\alpha, \alpha'} c_{n, \alpha}^* c_{n', \alpha'} \langle \vec{k}, n, \alpha | \hat{S} | \vec{k}, n', \alpha' \rangle \\ &= \sum_{n, n'} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\alpha''} c_{n, \alpha}^* \hat{O}_{\alpha'', \alpha'} c_{n', \alpha'} \langle \vec{k}, n, \alpha | \vec{k}', n', \alpha'' \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n, n'} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\alpha''} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_n')} c_{n, \alpha}^* \hat{O}_{\alpha'', \alpha'} c_{n', \alpha'} \langle \vec{r} + \vec{r}_n, \alpha | \vec{r}' + \vec{r}_n', \alpha'' \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n, n'} \sum_{\alpha, \alpha'} \sum_{\alpha''} \sum_{\vec{r}} \sum_{\vec{r}'} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r}' + \vec{r}_n')} c_{n, \alpha}^* \hat{O}_{\alpha'', \alpha'} c_{n', \alpha'} \delta_{\vec{r}, \vec{r}'} \delta_{n, n'} \delta_{\alpha, \alpha''} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{\alpha''} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} e^{i\vec{k}' \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha''} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{\alpha''} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_n} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}} e^{i\vec{k}' \cdot \vec{r}_n} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha''} \\
 &= \frac{1}{N} \sum_{n,n'} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{\alpha''} \sum_{\vec{r}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} e^{-i(\vec{k}' \vec{r}_n' - \vec{k} \cdot \vec{r}_n)} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha''} \\
 &= \sum_{n,n'} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{\alpha''} \left(\frac{1}{N} \sum_{\vec{r}} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}} \right) e^{-i(\vec{k}' \vec{r}_n' - \vec{k} \cdot \vec{r}_n)} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha''} \\
 &= \sum_{n,n'} \sum_{\alpha,\alpha'} \sum_{\alpha''} \sum_{\vec{G}} e^{-i(\vec{k}' \vec{r}_n' - \vec{k} \cdot \vec{r}_n)} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha''} \delta_{\vec{k} - \vec{k}', \vec{G}} \\
 &= \sum_n \sum_{\alpha,\alpha'} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_n} \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{k} - \vec{k}', \vec{G}} \quad (5.14)
 \end{aligned}$$

因此对称操作 $\hat{S}$ 在 $\vec{k}$ 点的期望值为：

$$\langle \psi(\vec{k}) | \hat{S} | \psi(\vec{k}) \rangle = \sum_n \sum_{\alpha,\alpha'} c_{n,\alpha}^* \hat{O}_{\alpha'',\alpha'} c_{n',\alpha'} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_n} \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{k} - \vec{k}', \vec{G}} \quad (5.15)$$

5.5.2 岩盐结构中的镜面对称操作

下面来看具体的镜面对称操作，如图 5.8 所示，点 p 和 p' 关于轴 $\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-110)$ 的 π 旋转对称，点 p' 和 p'' 关于原点反演对称。因此点 p 关于平面

(-110) 的镜面对称点 p'' ，可以通过绕轴 $\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-110)$ 的 π 旋转和反演的连续操作

得到，因此镜面操作 $\hat{M}(\vec{d})$ 可以表示为 π 旋转操作 $\hat{C}_2(\vec{d})$ 和反演操作 $\hat{P}$ 的乘积

$$\hat{M}(\vec{d}) = \hat{P} \hat{C}_2(\vec{d}) \quad (5.16)$$

先考虑反演操作 $\hat{P}$ ，其对实空间坐标的作用矩阵为

$$\hat{R}^P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.17)$$

因此 $\vec{k}' = (\vec{R}^{-1})^T \vec{k} = -\vec{k}$ 。

只考虑 p 轨道，其轨道量子数 $l=1$ ，因此在局域轨道基组顺序

($|p_x \uparrow\rangle$ $|p_x \downarrow\rangle$ $|p_y \uparrow\rangle$ $|p_y \downarrow\rangle$ $|p_z \uparrow\rangle$ $|p_z \downarrow\rangle$) 下宇称操作矩阵 $\hat{O}^P$ 为:

$$\hat{O}^P = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

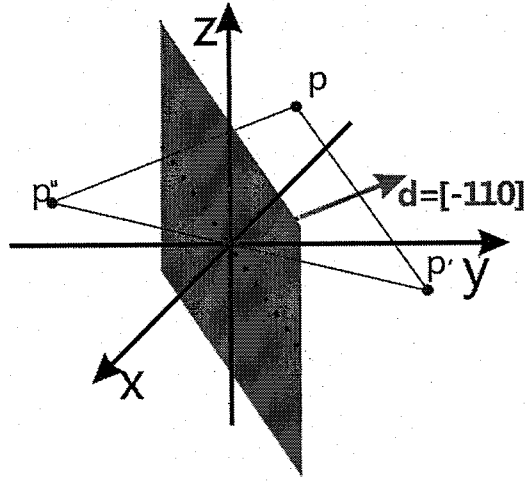


图 5.8 镜面(-110)及法向轴 $\vec{d} = [-110]$ 。

Fig 5.8 (-110) Mirror plane and the axis of $\vec{d} = [-110]$ normal to this plane.

当 $2\vec{r}_n = \sum_i n_i \vec{a}_i$ ($n_i \in Z$) 时:

$$\begin{aligned} \hat{P} |\vec{k}, n, \alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} \hat{P} |\vec{r} + \vec{r}_n, \alpha\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} \hat{O}_{\alpha, \alpha}^P |-\vec{r} - \vec{r}_n, \alpha\rangle \\ &= -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot (-\vec{r} - 2\vec{r}_n + \vec{r}_n)} \hat{O}_{\alpha, \alpha}^P |-\vec{r} - 2\vec{r}_n + \vec{r}_n, \alpha\rangle \\ &= -\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{r}} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{r}_n)} \hat{O}_{\alpha, \alpha}^P |\vec{r} + \vec{r}_n, \alpha\rangle \\ &= -|-\vec{k}, n, \alpha\rangle \end{aligned} \quad (5.19)$$

对于绕轴 $\vec{d}$ 的 π 旋转操作 $\hat{C}_2(\vec{d})$ ，其实空间矩阵为：

$$\begin{aligned}\hat{R}(\vec{d}) &= 1 + \sin \pi \hat{X} + (1 - \cos \pi) \hat{X}^2 \\ &= 1 + 2\hat{X}^2 \\ &= \begin{pmatrix} 2d_x^2 - 1 & 2d_x d_y & 2d_x d_z \\ 2d_x d_y & 2d_y^2 - 1 & 2d_y d_z \\ 2d_x d_z & 2d_y d_z & 2d_z^2 - 1 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (5.20)$$

其中， $\hat{X} = \begin{pmatrix} 0 & -d_z & d_y \\ d_z & 0 & -d_x \\ -d_y & d_x & 0 \end{pmatrix}$

对于局域基组， π 旋转对称操作： $\hat{O}_{C_2(\vec{d})} = e^{-i\pi\vec{d}\cdot(\vec{l}+\vec{s})}$ 。为了方便，将自旋角动量 $\vec{s}$ 和轨道动量 $\vec{l}$ 分开处理，并设 $\hbar=1$ ，在基组 $(|p_x\rangle |p_y\rangle |p_z\rangle)$ 下：

$$\begin{aligned}\vec{d}\cdot\vec{l} &= d_x l_x + d_y l_y + d_z l_z \\ &= d_x \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{pmatrix} + d_y \begin{pmatrix} 0 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 \end{pmatrix} + d_z \begin{pmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & -id_z & id_y \\ id_z & 0 & -id_x \\ -id_y & id_x & 0 \end{pmatrix}\end{aligned}\quad (5.21)$$

取么正矩阵：

$$U = \begin{pmatrix} \frac{-d_y - id_x d_y}{\sqrt{2(d_x^2 + d_y^2)}} & d_x & \frac{d_y - id_x d_y}{\sqrt{2(d_x^2 + d_y^2)}} \\ \frac{d_x - id_y d_z}{\sqrt{2(d_x^2 + d_y^2)}} & d_y & \frac{d_x + id_y d_z}{\sqrt{2(d_x^2 + d_y^2)}} \\ \frac{i(d_x^2 + d_y^2)}{\sqrt{2(d_x^2 + d_y^2)}} & d_z & \frac{-i(d_x^2 + d_y^2)}{\sqrt{2(d_x^2 + d_y^2)}} \end{pmatrix}\quad (5.22)$$

将 $\vec{d}\cdot\vec{l}$ 对角化

$$U^\dagger \vec{d}\cdot\vec{l} U = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}\quad (5.23)$$

对于不考虑自旋的情况:

$$e^{-i\pi\vec{d}\cdot\vec{l}} = UU^+ e^{-i\pi\vec{d}\cdot\vec{l}} UU^+ = \begin{pmatrix} 2d_x^2-1 & 2d_xd_y & 2d_xd_z \\ 2d_xd_y & 2d_y^2-1 & 2d_yd_z \\ 2d_xd_z & 2d_yd_z & 2d_z^2-1 \end{pmatrix} \quad (5.24)$$

对于自旋自由度:

$$\begin{aligned} 2\vec{d}\cdot\vec{s} &= d_xs_x + d_ys_y + d_zs_z \\ &= d_x \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + d_y \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + d_z \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} d_z & d_x - id_y \\ d_x + id_y & -d_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.25)$$

$$\begin{aligned} e^{-i\pi\vec{d}\cdot\vec{s}} &= \left[1 - \frac{1}{2!} \left(\frac{\pi}{2} \right)^2 (2\vec{d}\cdot\vec{s}) + \dots \right] - i \left[\frac{1}{1!} \left(\frac{\pi}{2} \right) - \frac{1}{3!} \left(\frac{\pi}{2} \right)^3 (2\vec{d}\cdot\vec{s}) + \dots \right] (2\vec{d}\cdot\vec{s}) \\ &= \cos \frac{\pi}{2} - i \sin \frac{\pi}{2} (2\vec{d}\cdot\vec{s}) \\ &= -i \begin{pmatrix} d_z & d_x - id_y \\ d_x + id_y & -d_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.26)$$

因此, 在局域基组 ($|p_x \uparrow\rangle$ $|p_x \downarrow\rangle$ $|p_y \uparrow\rangle$ $|p_y \downarrow\rangle$ $|p_z \uparrow\rangle$ $|p_z \downarrow\rangle$) 下,

$$\begin{aligned} \hat{O}_{C_2}(\vec{d}) &= e^{-i\pi\vec{d}\cdot(\vec{l}+\vec{s})} = e^{-i\pi\vec{d}\cdot\vec{l}} \otimes e^{-i\pi\vec{d}\cdot\vec{s}} = \\ &= \begin{pmatrix} -id_z(2d_x^2-1) & -i(d_x-id_y)(2d_x^2-1) & -2id_xd_yd_z & -2i(d_x-id_y)d_xd_y & -2id_xd_z^2 & -2i(d_x-id_y)d_xd_z \\ -i(d_x+id_y)(2d_x^2-1) & id_z(2d_x^2-1) & -2i(d_x+id_y)d_xd_y & 2id_xd_yd_z & -2i(d_x+id_y)d_xd_z & 2id_xd_z^2 \\ -2id_xd_yd_z & -2i(d_x-id_y)d_xd_y & -id_z(2d_y^2-1) & -i(d_x-id_y)(2d_y^2-1) & -2id_yd_z^2 & -2i(d_x-id_y)d_yd_z \\ -2i(d_x+id_y)d_xd_y & 2id_xd_yd_z & -i(d_x+id_y)(2d_y^2-1) & id_z(2d_y^2-1) & -2i(d_x+id_y)d_yd_z & 2id_yd_z^2 \\ -2id_xd_z^2 & -2i(d_x-id_y)d_xd_z & -2id_yd_z^2 & -2i(d_x-id_y)d_yd_z & -id_z(2d_z^2-1) & -i(d_x-id_y)(2d_z^2-1) \\ -2i(d_x+id_y)d_xd_z & 2id_xd_z^2 & -2i(d_x+id_y)d_yd_z & 2id_yd_z^2 & -i(d_x+id_y)(2d_z^2-1) & id_z(2d_z^2-1) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5.27)$$

当 $2\vec{r}_n = \sum_i n_i \vec{a}_i$ ($n_i \in Z$) 时, π 旋转对 Bloch 基组的作用:

$$\hat{C}_2(\vec{d}) |\vec{k}, n, \alpha\rangle = \sum_{\alpha'} O_{\alpha'\alpha}^{C_2(\vec{d})} |\vec{k}', n, \alpha'\rangle \quad (5.28)$$

镜面操作对实空间坐标的作用:

$$\hat{M}(\vec{d}) = \hat{P} \hat{C}_z(\vec{d}): \begin{cases} \vec{r} \rightarrow \vec{r}' = -\hat{R}^{C_2(\vec{d})} \vec{r} \\ |\alpha\rangle \rightarrow |\alpha'\rangle = -\hat{O}^{C_2(\vec{d})} |\alpha\rangle \end{cases} \quad (5.29)$$

对 Bloch 基的作用:

$$\hat{M}(\vec{d})|\vec{k}, n, \alpha\rangle = -\sum_{\alpha'} O_{\alpha', \alpha}^{C_2(\vec{d})} |\vec{k}', n, \alpha'\rangle \quad (5.30)$$

波函数 $\psi(\vec{k}) = \sum_{n, \alpha} c_{n, \alpha} |\vec{k}, n, \alpha\rangle$ 在镜面对称操作下的期望值：

$$\langle \psi(\vec{k}) | \hat{M}(\vec{d}) | \psi(\vec{k}) \rangle = \sum_n \sum_{\alpha, \alpha'} c_{n, \alpha}^* O_{\alpha', \alpha}^{C_2(\vec{d})} c_{n, \alpha'} e^{-i(\vec{k}' - \vec{k}) \cdot \vec{r}_n} \sum_{\vec{G}} \delta_{\vec{k} - \vec{k}', \vec{G}} \quad (5.31)$$

其中： $\vec{k}' = -\vec{R}(\vec{d})\vec{k}$, $\vec{r}_n' = -\vec{R}(\vec{d})\vec{r}_n$ 。

当 $\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110]$ 时：

$$\hat{R}(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110]) = \begin{pmatrix} 2d_x^2 - 1 & 2d_x d_y & 2d_x d_z \\ 2d_x d_y & 2d_y^2 - 1 & 2d_y d_z \\ 2d_x d_z & 2d_y d_z & 2d_z^2 - 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (5.32)$$

$$\hat{O}^{C_2(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110])} = -i \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & e^{i\pi/4} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-i\pi/4} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ e^{-i\pi/4} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{i\pi/4} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\pi/4} & 0 \end{pmatrix} \quad (5.33)$$

$\vec{k}' = -\vec{R}(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110])\vec{k} = (k_y, k_x, k_z)$ ，在布里渊区中： $\delta_{\vec{k} - \vec{k}', \vec{G}} = \delta_{k_x, k_y}$ ， $k_x - k_y = 0$ ，

如图 5.2(b)所示。因此波函数在镜面操作下的期望值可以简化为：

$$\begin{aligned} \langle \psi(\vec{k}) | \hat{M}(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110]) | \psi(\vec{k}) \rangle \\ = \sum_n \sum_{\alpha, \alpha'} c_{n, \alpha}^* O_{\alpha', \alpha}^{C_2(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110])} c_{n, \alpha'} \delta_{k_x, k_y} \end{aligned} \quad (5.34)$$

$\vec{k}$ 空间中关于镜面 (-110) 对称的限制为： $(k_x - k_y) \text{Mod}(2\pi) = 0$ 。

$$\hat{O}^{C_2(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110])} \cdot \hat{O}^{C_2(\vec{d} = \frac{1}{\sqrt{2}}[-110])} = -1 \quad (5.35)$$

所以镜面对称操作的本征值为 $\pm i$ 。

5.5.3 镜面陈数

在 $k_x - k_y = 0$ 平面中满足 $[\hat{H}(\vec{k}), \hat{M}(110)] = 0$ ，在求解薛定谔方程过程中，并没

有考虑镜面对称:

$$\hat{H}\psi(\vec{k}) = E\psi(\vec{k}) \quad (5.36)$$

得到的能带至少是二重简并态, $E_n \sim (\psi_n^1, \psi_n^2)$ 。这两个波函数是镜面操作本征态的线性组合:

$$\psi_n^j = \sum_{m=\pm i} c_n^m \psi_n^m \quad (5.37)$$

其中 $m = \pm i$ 为镜面操作本征值。对于每一个二重简并态建立二乘二的镜面对称操作矩阵 $\hat{M}$, 其中阵元为 $M_{i,j} = \langle \psi_n^i | \hat{M} | \psi_n^j \rangle$, 然后求解 $\hat{M}$ 的本征方程:

$$\hat{M}\psi_n^m = m\psi_n^m \quad (5.38)$$

可以得到哈密顿量和镜面操作的共同本征态 ψ_n^m , 其中 n 表征能级, $m = \pm i$ 表征镜面对称本征值。

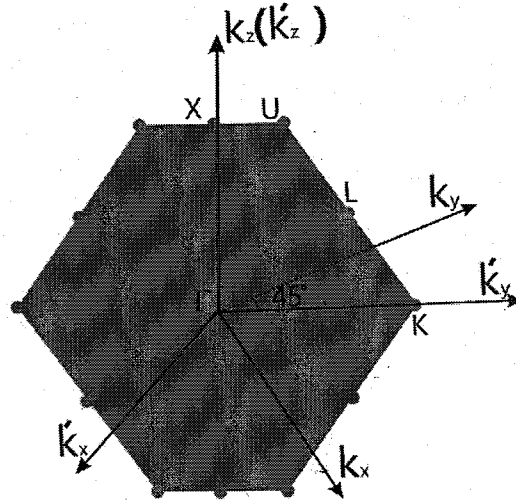


图 5.9 布里渊区中 $k_x - k_y = 0$ 的面, 坐标旋转之后 k'_x 沿此平面的法向方向。

Fig 5.9 $k_x - k_y = 0$ plane in BZ, k'_x is normal to this plane after axis rotation.

在第一章中已经介绍了 Berry 相位 γ_n 和 Berry 曲率 $\vec{F}(\vec{R})$ 的定义, 这里参数空间为 $\vec{k}$ 空间。Berry 相位可以理解为 Berry 曲率的净通量, 将波函数按能级和镜面对称操作分开, 为了与文献一致取 Berry 曲率和 Berry 联络分别为 $\vec{\Omega}^m(\vec{k})$ 和 $\vec{A}^m(\vec{k})$ [31]:

$$\begin{cases} \vec{A}^m(\vec{k}) = i \sum_n \langle \psi_n^m(\vec{k}) | \nabla_{\vec{k}} | \psi_n^m(\vec{k}) \rangle & \text{Berry 联络} \\ \vec{\Omega}^m(\vec{k}) = \nabla \times \vec{A}^m(\vec{k}) & \text{Berry 曲率} \\ n_m = \frac{1}{2\pi} \int_s \vec{\Omega}^m(\vec{k}) \cdot d\vec{S} = \oint \vec{A}^m(\vec{k}) \cdot d\vec{k} & \text{陈 数} \end{cases} \quad (5.39)$$

为了能够实现数值计算，将 Berry 曲率的规范移到哈密顿量里面：

$$\begin{aligned} & \vec{\Omega}_i(\vec{k}) \\ &= [\nabla \times \vec{A}(\vec{k})]_i \\ &= \left[i \sum_{n \in occ} \nabla \times \langle \psi_n(\vec{k}) | \nabla \psi_n(\vec{k}) \rangle \right] \\ &= i \sum_{n \in occ} \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \partial_j \left(\langle \psi_n(\vec{k}) | \partial_k \psi_n(\vec{k}) \rangle \right) \\ &= i \sum_{n \in occ} \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \left(\langle \partial_j \psi_n(\vec{k}) | \partial_k \psi_n(\vec{k}) \rangle \right) + i \sum_{n \in occ} \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \left(\langle \psi_n(\vec{k}) | \partial_j \partial_k \psi_n(\vec{k}) \rangle \right) \\ &= i \sum_{n \in occ} \sum_{jk} \varepsilon_{ijk} \left(\langle \partial_j \psi_n(\vec{k}) | \partial_k \psi_n(\vec{k}) \rangle \right) \\ &= \left[i \sum_{n \in occ} \langle \nabla \psi_n(\vec{k}) | \times | \nabla \psi_n(\vec{k}) \rangle \right] \\ &= i \sum_{jk} \sum_{n \in occ} \sum_{n'} \varepsilon_{ijk} \langle \partial_j \psi_n(\vec{k}) | \psi_{n'}(\vec{k}) \rangle \langle \psi_{n'}(\vec{k}) | \partial_k \psi_n(\vec{k}) \rangle \\ &= i \sum_{jk} \sum_{n \in occ} \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{ijk} \langle \partial_j \psi_n(\vec{k}) | \psi_{n'}(\vec{k}) \rangle \langle \psi_{n'}(\vec{k}) | \partial_k \psi_n(\vec{k}) \rangle \\ &= i \sum_{jk} \sum_{n \in occ} \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{ijk} \frac{\langle \psi_n(\vec{k}) | \partial_j \hat{H}(\vec{k}) | \psi_{n'}(\vec{k}) \rangle \langle \psi_{n'}(\vec{k}) | \partial_k \hat{H}(\vec{k}) | \psi_n(\vec{k}) \rangle}{(E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}))^2} \end{aligned}$$

所以：

$$\vec{\Omega}^m(\vec{k}) = i \sum_{n \in occ} \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{ijk} \frac{\langle \psi_n^m(\vec{k}) | \nabla \hat{H}(\vec{k}) | \psi_{n'}^m(\vec{k}) \rangle \times \langle \psi_{n'}^m(\vec{k}) | \nabla \hat{H}(\vec{k}) | \psi_n^m(\vec{k}) \rangle}{(E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}))^2} \quad (5.40)$$

因为：

$$n_m = \frac{1}{2\pi} \int_s \vec{\Omega}^m(\vec{k}) \cdot d\vec{S} = \frac{1}{2\pi} \int_s \Omega_{\perp}^m(\vec{k}) \cdot dS \quad (5.41)$$

所以只需要 $k_x - k_y = 0$ 面 Berry 曲率法向分量 $\Omega_{\perp}^m(\vec{k})$ ，为此取坐标变换，如图 5.9

所示，将坐标系绕 k_z 旋转 -45° 得到新的坐标系 (k'_x, k'_y, k'_z) ，其中 k'_x 沿此平面的

法向, $\Omega_{\perp}^m = \Omega_{k_x}^m$ 。新旧坐标系之间满足:

$$\begin{pmatrix} k'_x \\ k'_y \\ k'_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(-45^\circ) & \sin(-45^\circ) & 0 \\ -\sin(-45^\circ) & \cos(-45^\circ) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_x \\ k_y \\ k_z \end{pmatrix} \quad (5.42)$$

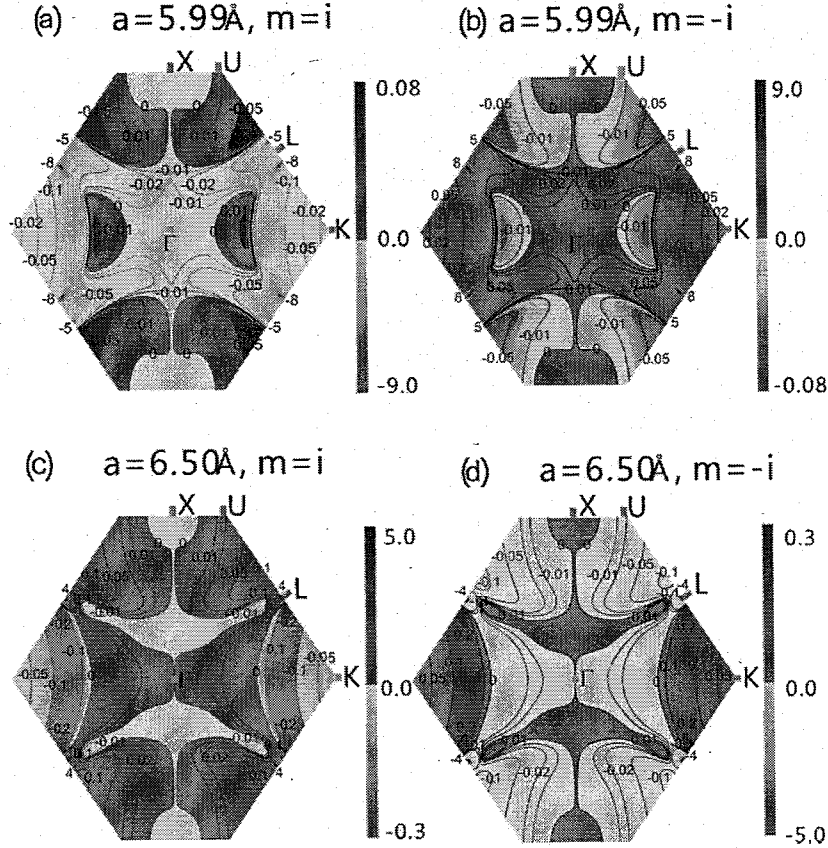


图 5.10 SnSe 在布里渊区中 $k_x-k_y=0$ 平面内沿法线方向的 Berry 曲率分布图。第一行为实验晶格常数情况下对应的非平庸态, 第二行对应扩展晶格常数 $a=6.50\text{\AA}$ 所对应的平庸态。左右分别对应关于镜面(-110)对称的不同本征态 $m = \pm i$ 。

Fig 5.10 Contour plots of the Berry curvature on the $k_x-k_y=0$ plane in the BZ for SnSe with the experimental lattice constant $a = 5.99\text{\AA}$ in (a, b) and with an expanded lattice constant $a = 6.5\text{\AA}$ (c, d). Left and right are with different mirror symmetric eigenvalues of $m = \pm i$.

由于自旋与轨道耦合效应与 $\vec{k}$ 点无关, 只需要考虑与 hopping 项有关的部分。

面心立方结构实空间的基矢为:

$$\begin{cases} \vec{A}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \frac{a}{2} & \frac{a}{2} \end{pmatrix} \\ \vec{A}_2 = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & 0 & \frac{a}{2} \end{pmatrix} \\ \vec{A}_3 = \begin{pmatrix} \frac{a}{2} & \frac{a}{2} & 0 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (5.43)$$

其中 a 为晶格常数。因此， $\vec{k}$ 空间中哈密顿量的阵元表示为：

$$\begin{aligned} H_{\alpha\beta}(\vec{k}) &= \sum_{\vec{R}(l,m,n)} t_{\alpha,\beta}(l,m,n) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(l,m,n)} \\ &= \sum_{\vec{R}(l,m,n)} t_{\alpha,\beta}(l,m,n) e^{i(lk_1 A_1 + mk_2 A_2 + nk_3 A_3)} \\ &= \sum_{\vec{R}(l,m,n)} t_{\alpha,\beta}(l,m,n) e^{\frac{ia}{2}[(m+n)k_x + (l+n)k_y + (l+m)k_z]} \\ &= \sum_{\vec{R}(l,m,n)} t_{\alpha,\beta}(l,m,n) e^{i\frac{a}{2}\left[\frac{\sqrt{2}}{2}(m-l)k_x + \frac{\sqrt{2}}{2}(l+m+2n)k_y + (l+m)k_z\right]} \end{aligned} \quad (5.44)$$

所以有：

$$\begin{cases} \bar{\Omega}_{k_x}^m(\vec{k}) = i \sum_{n \in \text{occ}} \sum_{n' \neq n} \frac{\left(\langle \psi_n^m(\vec{k}) | \partial_{k_y} \hat{H}(\vec{k}) | \psi_{n'}^m(\vec{k}) \rangle \langle \psi_{n'}^m(\vec{k}) | \partial_{k_z} \hat{H}(\vec{k}) | \psi_n^m(\vec{k}) \rangle \right.}{(E_{n'}(\vec{k}) - E_n(\vec{k}))^2} \\ \quad \left. - \langle \psi_n^m(\vec{k}) | \partial_{k_z} \hat{H}(\vec{k}) | \psi_{n'}^m(\vec{k}) \rangle \langle \psi_{n'}^m(\vec{k}) | \partial_{k_y} \hat{H}(\vec{k}) | \psi_n^m(\vec{k}) \rangle \right) \\ \partial_{k_y} H_{\alpha\beta}(\vec{k}) = i \frac{a}{2} \sum_{\vec{R}(l,m,n)} \frac{\sqrt{2}}{2} (l+m+2n) t_{\alpha,\beta}(l,m,n) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(l,m,n)} \\ \partial_{k_z} H_{\alpha\beta}(\vec{k}) = i \frac{a}{2} \sum_{\vec{R}(l,m,n)} (l+m) t_{\alpha,\beta}(l,m,n) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(l,m,n)} \end{cases} \quad (5.45)$$

以公式(5.45)为基础计算了 SnSe 布里渊区 $k_x - k_y = 0$ 平面内 k_x' 方向的 Berry 曲率，如图 5.10 所示。作为比较分别计算了实验晶格常数 $a = 5.99 \text{ \AA}$ 的非平庸态和扩张晶格常数 $a = 6.50 \text{ \AA}$ 的平庸态。从图中可以看出，无论对于平庸态还是非平庸态，Berry 曲率都满足 $\Omega_{\perp}^{+i}(\vec{k}) = -\Omega_{\perp}^{-i}(\vec{k})$ ，这是由镜面对称本身所决定，与体系是否为拓扑平庸态无关。

当晶格常数为 $a = 5.99 \text{ \AA}$ 时，对于 $m = i$ 态，L 点附近有两个小于零的峰，如图 5.10(a)；与之对应， $m = -i$ 态在 L 点附近有两个大于零的峰，如图 5.10(b)。

这与能带刚好对应,从图 5.7(d)可以知道,体系的带隙由 L 点附近的 $\vec{k}$ 点决定而不是 L 点本身。

当晶格常数扩展为 $a = 6.50 \text{ \AA}$ 时,相对于实验晶格常数, L 点附近的峰值发生变化,两个峰变为一个峰,并且这个峰的顶点正好落在 L 点,如图 5.10(c 和 d)所示。与能带对比,如图 5.3(f)所示,此时带隙的大小正好由 L 点本身决定。除了峰的数量之外,峰值的正负号也发生了反转。对比图 5.3(d)和(f), L 点最高占有态和最低非占有态的波函数不可约表示的特征标发生了反转。这说明系统能带的拓扑序发生了变化,这种变化是由能带和波函数的共同作用所引起的。

利用(5.39)的第三个公式对 Berry 曲率的 k_x 分量在 $k_x - k_y = 0$ 平面积分可以得到镜面操作本征态 $m = +i$ 和 $-i$ 对应的陈数 c_{+i} 和 c_{-i} 。对于实验晶格常数 $a = 5.99 \text{ \AA}$ 和扩展的晶格常数 $a = 6.50 \text{ \AA}$, 这两个陈数分别为:

$$\begin{cases} c_{+i}(a = 5.99 \text{ \AA}) = -2 & c_{-i}(a = 5.99 \text{ \AA}) = 2 \\ c_{+i}(a = 6.50 \text{ \AA}) = 0 & c_{-i}(a = 6.50 \text{ \AA}) = 0 \end{cases} \quad (5.46)$$

其镜面陈数分别为:对实验晶格常数, $c_M(a = 5.99 \text{ \AA}) = (-2 - 2)/2 = -2$; 对人为扩展的晶格常数, $c_M(a = 6.50 \text{ \AA}) = (0 - 0)/2 = 0$ 。用同样的方法,可以得到 SnS 在实验晶格常数条件下的镜面陈数也为 -2。

通过镜面陈数的计算,直接得到了体系的拓扑不变量。非零偶陈数说明体系 SnS 和 SnSe 都处于拓扑非平庸态,这个结果表明在与镜面(-110)垂直的表面上会出现偶数个狄拉克点。因此,为了得到自洽的结论下面直接计算 SnS 和 SnSe 的表面电子结构。

5.6 表面态的计算

与(-110)面垂直的表面一共有三个,分别为(001)、(110)和(111)面。下面对这三个表面分别进行计算。直接的第一原理计算所需要的资源过于巨大。为了解决这个困难,采用紧束缚近似模型。

计算仍然采用薄膜结构,在表面的法向取开放边界条件, $k_{\perp}$ 不再是好的量子数,在与表面平行的方向取周期性边界条件, $k_{\parallel}$ 仍然是好的量子数。利用从本章

5.4 节得到的紧束缚近似哈密顿量参数构造了薄膜的模型哈密顿量，进而求得 $\bar{k}$ 空间电子能带结构。为了消除上下两个表面之间的耦合效应，薄膜需要有足够的厚度，在[001]、[110]和[111]方向的厚度分别取为 89、89 和 239 个原子层。

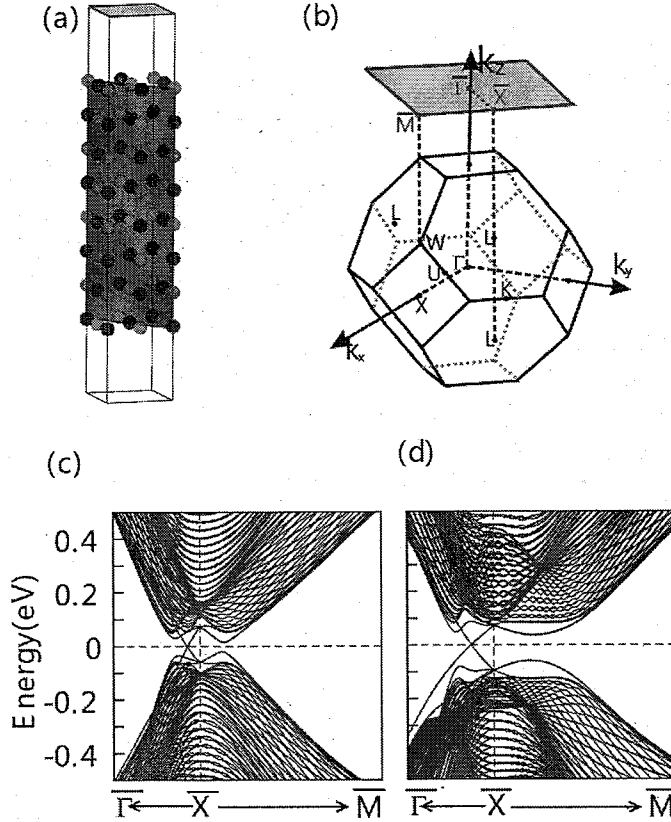


图 5.11 (a): (001)表面在实空间的薄膜模型，绿色平面为镜面(-110)。(b) 面心立方布里渊区向(001)面的投影。(c) 和 (d)分别为 SnS 和 SnSe 的(001)表面电子结构。

Fig 5.11 (a) The slab modeling of (001) surface, in which the green plane is the mirror plane. (b) The projected 2D BZ onto (001) plane from 3D BZ.(c) and (d) The surface band structures of SnS and SnSe, respectively.

图 5.11 给出了(001)面对应的薄膜晶体结构和电子能带结构。如图 5.11(a)所示，(100)面是一个正方形平面，与之对应的二维布里渊区也是正方形，如图 5.11(b)所示，因此(001)面的对称性包括 $x \rightarrow -x$ 的反射， $y \rightarrow -y$ 的反射，沿表面法向的二次旋转对称和时间反演对称。三维布里渊区内满足镜面对称的 $\bar{k}$ 点 $k_x - k_y = 0$ 投影到 $\bar{X}_1 - \bar{\Gamma} - \bar{X}_2$ 上，其中 $\bar{X}_1$ 和 $\bar{X}_2$ 之间满足反演对称。

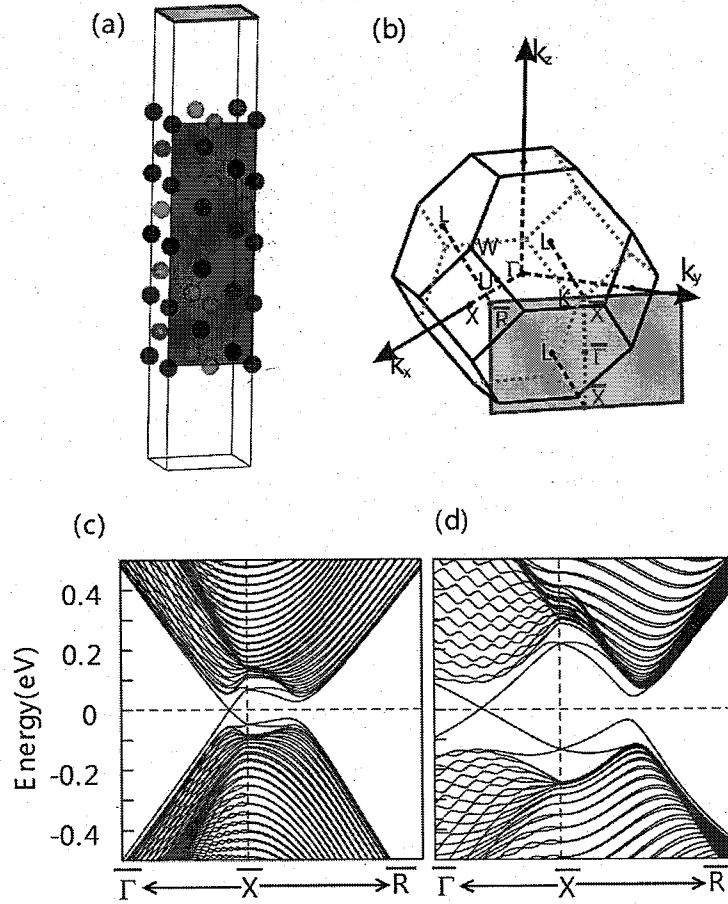


图 5.12 (a) (110)表面在实空间的薄膜模型，绿色平面为镜面(-110)。(b) 面心立方布里渊区向(110)面的投影。(c)和(d) SnS 和 SnSe 的(110)表面电子结构。

Fig 5.12 (a) The slab model of (110) surface, and the green plane is the mirror plane. (b) The projected two dimensional BZ onto (110) plane from three dimensional BZ. (c) and (d) The (110) surface band structures of SnS and SnSe, respectively.

从三维布里渊区到二维布里渊区的投影可以发现，L 点投影到 $\bar{X}$ 点。根据二维布里渊区和三维布里渊区的对应关系，因为在体能带中非平庸带隙出现在 L 点，因此表面电子结构的狄拉克点应该出现在 $\bar{X}$ 点。但是与 Z_2 三维拓扑绝缘体不同的是，两个 L 点投影到同一个 $\bar{X}$ 点上，从而使两个 L 点在二维布里渊区中存在耦合效应。两个 L 点的耦合效应导致零带隙狄拉克点不是正好处在 L 投影的高对称点 $\bar{X}$ 上，而是要偏离 $\bar{X}$ 。根据此投影面上的对称性，使狄拉克点出现在 $\bar{X}-\bar{\Gamma}$ 方向而不是 $\bar{X}-\bar{M}$ 的连线上^[135]。同样由于非平庸带隙投影点来自两个 L 点，因此狄拉克点在 $\bar{X}$ 点两侧成对出现。因此，SnS 和 SnSe 在(001)面上沿 $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{M}$ 的电

子能带结构(图 5.11(c)和(d))可以看到在 $\bar{X}-\bar{\Gamma}$ 方向存在一个零能隙的狄拉克点, 组成狄拉克点的两个能带具有相反的镜面对称本征值, $+i$ 和 $-i$ 。而 $\bar{X}-\bar{M}$ 方向并不是来自于三维布里渊区 $k_x-k_y=0$ 面的投影, 因此没有狄拉克点出现。计算结论与理论预测吻合的非常好。

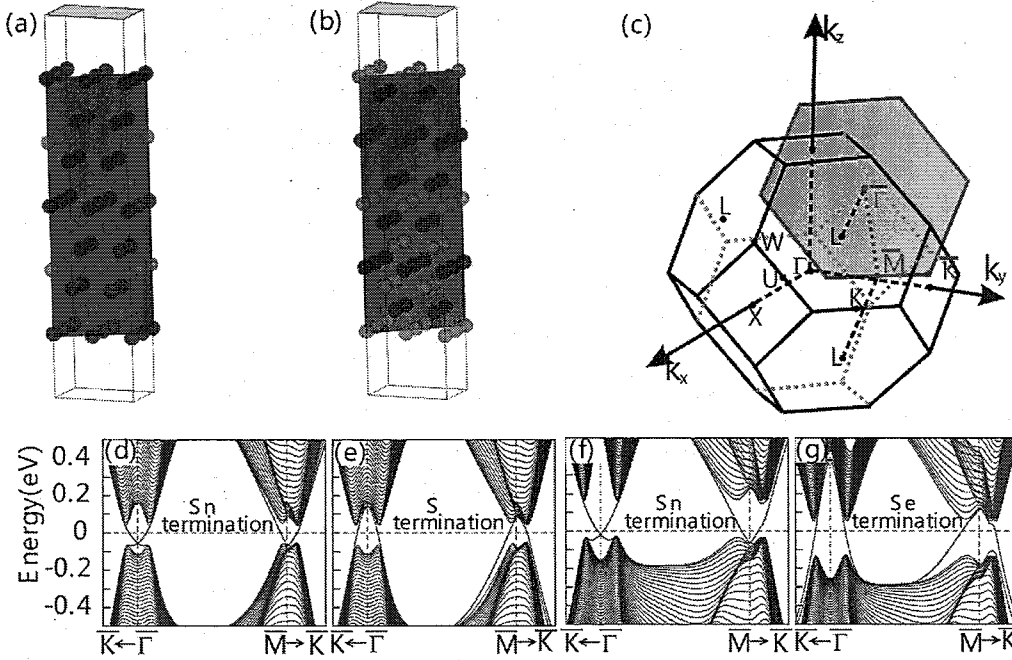


图 5.13 (a)和(b)分别是截面原子为 Sn 和 M ($M=S$ 、 Se)的(111)表面在实空间的薄膜模型, 灰色投影为(111)面的投影平面, 绿色平面为镜面(-110)。 (c) 面心立方布里渊区向(111)面的投影。 (d)和(e)是 SnS(111)表面的电子能带结构。 (f)和(g)是 SnSe(111)表面的电子能带结构。

Fig 5.13 (a) and (b) The slab model of (111) surfaces with two different terminations of Sn and M ($M=S$, Se), respectively. Note that the green plane is the mirror plane. (c) The projected 2D BZ onto (111) plane from 3D BZ. (d) and (e) The (111)surface band structures for SnS with the Sn and S terminations, respectively. (f) and (g) The (111) surface band structures for SnSe with the Sn and Se terminations, respectively.

图 5.12 给出了(110)面所对应的薄膜晶体结构的电子能带结构。与(100)面不同, (110)面是一个矩形, 与之对应的二维布里渊区也是矩形, 如图 5.12 (a)和(b)所示, 因此(110)面的对称性降低。与(100)面相同的是, 三维布里渊区内满足镜面对称的 $\bar{k}$ 点 $k_x-k_y=0$ 也投影到 $\bar{X}_1-\bar{\Gamma}-\bar{X}_2$ 上。

从三维布里渊区到二维布里渊区的投影可以发现, 两个 L 点投影到 $\bar{X}$ 点, 而

此 $\bar{X}$ 点与(001)面的 $\bar{X}$ 点具有相同的对称性和耦合效应, 这使得无能隙的 $\bar{k}$ 点出现在 $\bar{X}-\bar{\Gamma}$ 连线的 $\bar{X}$ 点附近, 并且成对出现。组成狄拉克点的两条能带具有相反的镜面操作本征值。而 L 点的另一个投影 $\bar{R}$, 由于其不在镜面对称 $\bar{k}$ 点 ($k_x - k_y = 0$) 的投影上, 因此其附近并没有出现狄拉克点^[135]。图 5.12(c)和(d)分别给出了 SnS 和 SnSe 在(110)表面的能带结构, 计算结果与理论预测吻合。

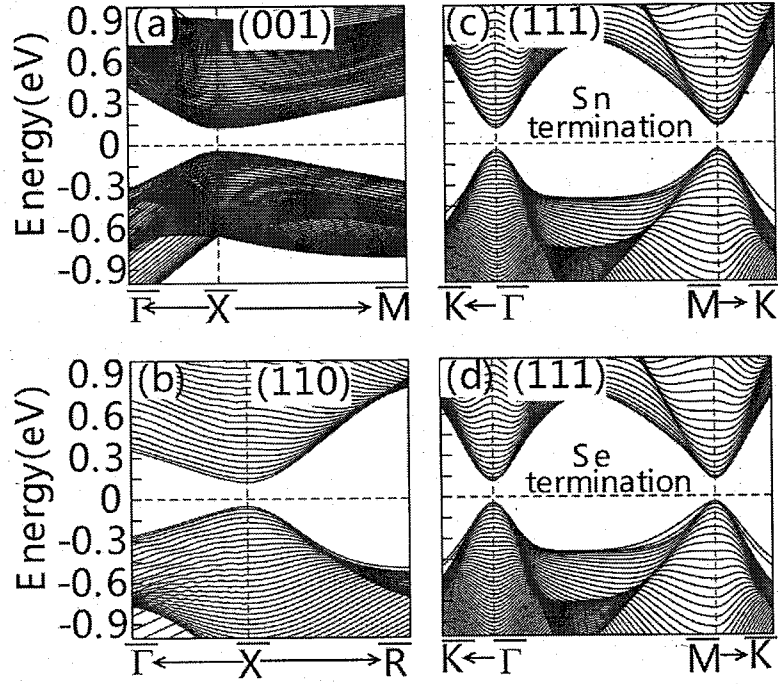


图 5.14 SnSe 晶格常数为 $a = 6.50 \text{ \AA}$ 的表面电子结构。

Fig 5.14 Surface band structures for SnSe with an extended lattice constant of $a = 6.50 \text{ \AA}$.

图 5.13 给出了(111)面所对应的薄膜晶体结构和电子能带结构。其在二维布里渊区的投影是正六边形, 不同于(001)和(110)面, 四个 L 点在(111)面的投影点为四个不同的时间反演不变点, 如图 5.13(b)所示。它们的这种区别使(111)面的表面电子能带结构和另两个表面有着本质的区别。

三维布里渊区在向(111)面投影中的四个 L 点, 其中一个投影到 $\bar{\Gamma}$ 点, 其余三个投影到三个不同的 $\bar{M}$ 点。由于四个投影点在 $\bar{k}$ 空间中的坐标不同, 这使得只要在(111)面内保持平移对称性, 则四个点之间不会有任何的耦合效应。因此与(001)和(110)表面不同, 能隙为零的狄拉克点正好位于四个 L 在二维布里渊区的投影点上^[135]。

在[111]方向上，每一层的原子都是单一的，Sn 和 $M(M=S \text{ 和 } Se)$ 交替出现，因此在(111)表面有两种可能的终端边界，如图 5.13(a)和(b)，其中一种是以 Sn 原子为终端面，另一种是 $M(M=S \text{ 和 } Se)$ 原子为终端面。因为两种原子所带的价电子数不同，所以两种表面的狄拉克点在能级上的分布也不同。Sn 的电子数少于 $M(M=S \text{ 和 } Se)$ ，因此 Sn 表面的狄拉克点靠近价带，而 $M(M=S \text{ 和 } Se)$ 表面的狄拉克点靠近导带，具体的能带结构如图 5.13(d)~(g)所示。

不同于实验晶格常数所对应的拓扑非平庸态，当晶格常数变大后体系发生拓扑相变，表面零能隙的狄拉克点肯定消失。为了检验此理论，直接计算了 SnSe 晶格常数扩张到 $a = 6.50 \text{ \AA}$ 的表面电子能带结构。如图 5.14 所示，三个表面的狄拉克点全部消失，表面态呈现出正常的绝缘态。这与前面所得到的关于体态电子能带结构的相变、Berry 曲率和镜面陈数的结论一致。

通过对 SnS 和 SnSe 表面态的计算，发现垂直于镜面 (-110) 的三个高对称表面(001)、(110)和(111)上存在着偶数个狄拉克点。组成狄拉克点的两个能带波函数具有相反的镜面操作本征值。由于三个表面的对称性和 L 点的投影情况不同，(001)和(110)面上的狄拉克点出现在靠近 $\bar{X}$ 点的 $\bar{\Gamma}-\bar{X}$ 连线上，而(111)面上的狄拉克点位于 L 的投影点 $\bar{\Gamma}$ 和 $\bar{M}$ 上。伴随着晶格常数大于拓扑相变临界值，体系从拓扑非平庸态转变为拓扑平庸态，表面态的狄拉克点消失。

5.7 小结

通过第一原理和紧束缚近似模型的分析证明了岩盐结构化合物 SnS 和 SnSe 在常压下为受镜面对称保护的拓扑晶体绝缘体。拓扑非平庸态的存在不需要任何合金化、应力和压力。通过能带序列关于晶格常数的变化可以发现，SnS 和 SnSe 的拓扑相变分别发生在晶格常数为 6.10 和 $6.37 \text{ \AA}$ 。镜面 Berry 曲率的计算发现，此拓扑相变伴随着 L 点附近峰值正负的变化。 (-110) 面的镜面陈数为 -2，非零偶镜面陈数的存在说明体系为拓扑非平庸态，垂直于 (-110) 面的表面(001)、(110)和(111)面上都存在偶数个零能隙的狄拉克点。由于投影点 L 的耦合效应使(001)和(110)面上的狄拉克点偏离高对称点 $\bar{X}$ 。而 L 点在(111)面上投影到四个不同的时间反演不变点，狄拉克点位于高对称点 $\bar{\Gamma}$ 和 $\bar{M}$ 。虽然自旋与轨道耦合效应对能

带反转没有起到作用，但是它对体带隙的打开起着决定性的作用。

第六章 拓扑绝缘体的超晶格和异质结

拓扑绝缘体的表面态存在奇数个零带隙的狄拉克点。由于时间反演对称的保护,在不破坏时间反演对称的前提下,此狄拉克点在形变、应力和合金化等操作条件下是非常稳定的。虽然如此,实验发现,实际拓扑绝缘体材料的表面很容易吸附外来原子,即使是在高真空下也很难避免。这种吸附的存在虽然不能破坏狄拉克点,但是会使表面态能级发生偏移^[53,136-138]。由于拓扑绝缘体的表面态仅体现在靠近表面很薄的数层原子上,因此吸附很少的外来原子就会使表面能带的能级发生漂移。其中最糟糕的情况就是费米能级移动到体能带中,这样所测量到的表面态信号就会受到体态的强烈干扰。

解决这个问题基本上有两种方法:第一种也是最有效的方法就是,在现实材料中寻找体态带隙很大的拓扑绝缘体。如果得到的拓扑绝缘体的体态能隙足够大,则费米能级在能量空间的漂移将有足够的空间,很容易将费米能级限制在体态能隙里面;另一种方法就是,结合现有的拓扑绝缘体材料和现有的技术,将拓扑绝缘体的表面态保护起来,使它不会吸收外来原子。第一种方法显然具有很大的难度,到目前为止,所发现的较大体能隙的拓扑绝缘体为六方层状结构的化合物 Bi_2Se_3 ,其体带隙大约为 0.34 eV ^[60]。前不久Binghai Yan和他的合作者在化合物 BaBiO_3 中发现了一个大约 0.7 eV 的非平庸带隙,但不幸的是这个带隙不是材料的本征带隙,而是处于电子掺杂区间^[139],并不能直接利用。实施第二种方法的非常有效的手段是异质结技术,其在电子工业界已经非常成熟。合理的控制异质结,不但可以将拓扑绝缘体材料封装在电子器件中,进而避免外来原子的污染,而且可以将拓扑绝缘体的表面态信号通过异质结传输出去。

对于以拓扑绝缘体材料为基础的异质结的研究,从理论研究和数值计算到实验都已经有很多工作。实验上已经成功地合成了拓扑绝缘体和普通绝缘体交叠生长(为了方便我们称之为TI/NI/TI)的超晶格结构和异质结构(TI/NI/Vacuum)^[139-143]。第一原理计算也证明了以拓扑绝缘体为基础的超晶格和异质结构可以控制狄拉克点的存在和稳定性^[144-149]。然而这里存在一个问题,在什么情况下可以得到超晶格的狄拉克点,以及狄拉克点在实空间如何分布?虽然得到了一些存在多重狄

拉克点的超晶格结构,然而一个关于在什么情况下才能得到超晶格的狄拉克点的理论模型还没有成功建立。

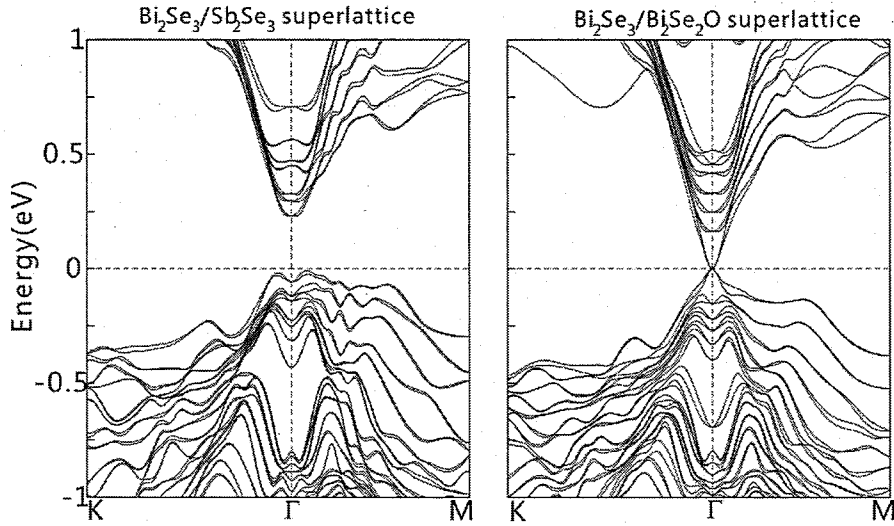


图 6.1 超晶格 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{O}$ 的电子能带结构。

Fig 6.1 Band structures for superlattices of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{O}$.

拓扑绝缘体的边缘态（或表面态）的定义是拓扑非平庸态和拓扑平庸态的边界。从这个定义出发,只要存在拓扑绝缘体和普通绝缘体的边界,那么狄拉克点就一定会出现。然而,事实并非如此,以超晶格为基础的多重狄拉克点并不是那么容易能得到的。

如图 6.1 所示,虽然 Sb_2Se_3 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{O}$ 都为普通绝缘体,但是只有 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{O}$ 超晶格存在多重狄拉克点^[146]。这种现象的背后一定存在着某些普适的理论。本章的目是通过结合 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 模型哈密顿量和第一原理计算探索界面狄拉克点在拓扑绝缘体超晶格和异质结中出现和演变的规律。

本章的内容主要以以下三个方面进行讨论: (1) 由普通绝缘体分开的同种拓扑绝缘体形成的超晶格 (TI/NI/TI), 相邻的两个界面具有手性相反的狄拉克点; (2) 由普通绝缘体分开两种拓扑绝缘体形成的超晶格 (TI1/NI/TI2), 相邻的两个界面具有手性相同的狄拉克点; (3) 拓扑绝缘体表面覆盖一层普通绝缘体连接真空形成的异质结构 (TI/NI/Vacuum)。

另外,本章中涉及到的第一原理的计算,利用实验晶格常数,布里渊空间的

网格划分为 $3 \times 3 \times 1$ ，在能带的计算中相邻高对称点之间由 23 个格点平均分割，平面波的截断能取为 500eV。计算采用 Perdew-Burke-Ernzerhof 势和 GGA 近似。

6.1 超晶格 TI/NI/TI

6.1.1 有效模型哈密顿量分析

如图 6.2(a)所示，同一种拓扑绝缘体被普通绝缘体隔开，相邻的两个界面具有相反手性的狄拉克点。为消除拓扑绝缘体薄膜上下两表面的耦合作用，TI 部分取为半无限的边界条件。取超晶格的生长方向为 z 方向，则体系的哈密顿量可定义为：

$$H = \begin{cases} H_{TI} & (|z| \geq L/2) \\ H_{NI} & (|z| \leq L/2) \end{cases} \quad (6.1)$$

其中 L 为普通绝缘体的厚度。

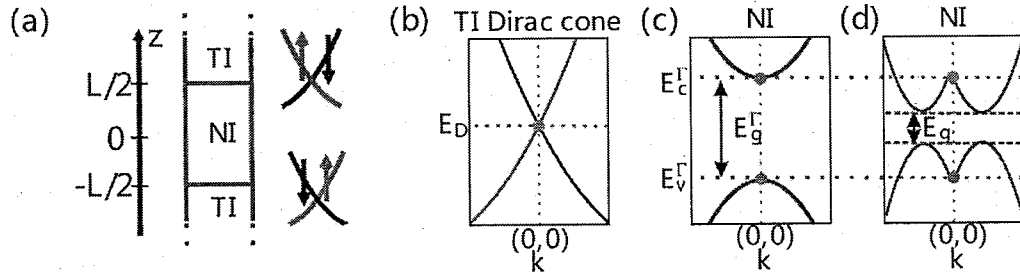


图 6.2 (a) 超晶格结构 TI/NI/TI 的晶格结构示意图; (b) 拓扑绝缘体表面狄拉克点 E_D 示意图。 (c)和(d) 普通绝缘体能带示意图。

Fig 6.2 Schematic diagrams of (a) TI/NI/TI superlattice crystal structure, (b) TI surface Dirac, and (c, d) NI bulk band structure.

对于拓扑绝缘体的哈密顿量，首先取 Haijun Zhang 等用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 方法得到的 Bi_2Se_3 在 Γ 点附近的低能有效模型哈密顿量^[57]。对于 Bi_2Se_3 ，其费米能附近的能带主要来自杂化的 Bi- p_z 和 Se- p_z 态，在考虑自旋的情况下，有效模型哈密顿量是一个 4×4 的矩阵。在基组顺序 $\{|p_{1z}^+, \uparrow\rangle, |p_{2z}^+, \uparrow\rangle, |p_{1z}^+, \downarrow\rangle, |p_{2z}^+, \downarrow\rangle\}$ (其中 $\pm$ 代表宇称，箭头代表自旋方向) 下， Bi_2Se_3 的有效模型可表示为：

$$H_{\pi} = \varepsilon_0(\vec{k})I_{4 \times 4} + \begin{pmatrix} M(\vec{k}) & A_1 k_z & 0 & A_2 k_- \\ A_1 k_z & -M(\vec{k}) & A_2 k_- & 0 \\ 0 & A_2 k_+ & M(\vec{k}) & -A_1 k_z \\ A_2 k_+ & 0 & -A_1 k_z & -M(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

其中， $I_{4 \times 4}$ 是一个 4×4 的单位矩阵。 $\varepsilon_0(\vec{k}) = C + D_1 k_x^2 + D_2 k^2$ 、 $M(\vec{k}) = M - B_1 k_z^2 - B_2 k^2$ 、 $k_{\pm} = k_x \pm i k_y$ 和 $k^2 = k_x^2 + k_y^2$ 。带隙大小强烈的依赖于参数 M ，有效质量取决于 B_1 、 B_2 、 D_1 和 D_2 。体系的化学势可以通过参数 C 调节。 A_1 和 A_2 决定着体系自旋与轨道耦合效应的强度和方向。

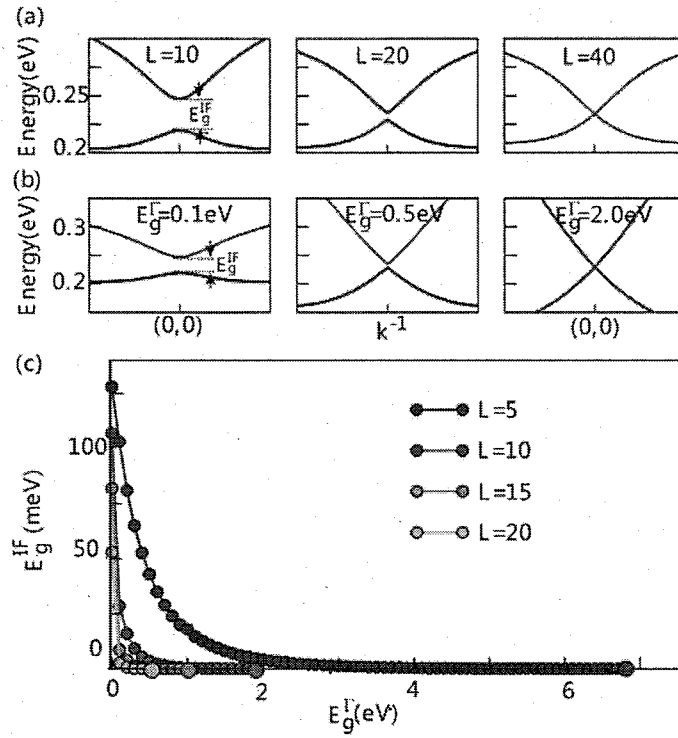


图 6.3 (a、b) TI/Ni/TI 超晶格界面能带结构，拓扑绝缘体狄拉克点的能量 E_D 正好位于绝缘体能隙的中心 ($U_0 = E_D$)。其中 (a) 为绝缘体带隙 E_g^I 固定在 0.1 eV，调节其厚度 L 。(b) 为固定绝缘体部分的厚度 L 为 10 Å，调节带隙 E_g^I ；(c) 不同绝缘体厚度 L 的情况下，超晶格界面带隙 E_g^{IF} 随普通绝缘体带隙的变化规律。

Fig 6.3 (a,b) Band structures of TI/Ni/TI superlattices for the special case with Dirac cone E_D just locating at the center of NI band gap ($U_0 = E_D$). E_g^I is fixed at 0.1 eV with increasing L in (a), and L is fixed at 10 Å with increasing NI band gap E_g^I in (b). (c) Relationship between superlattice band gap E_g^{IF} and NI band gap E_g^I with different L .

对于在 z 方向生长的薄膜、超晶格和异质结结构， $x-y$ 平面内仍然保持着周

周期性边界条件, 因此 (k_x, k_y) 仍然是好的量子数。但是 z 方向的周期性被破坏, 因此 k_z 不再是好的量子数, 需要将 k_z 变换到实空间。根据傅立叶变换, k_z 被替换为 $-i\partial_z$ 。在 z 方向取半无限的开放边界条件, 其表面态电子能带结构会在 Γ 点附近出现狄拉克点的线性能量色散关系^[150]:

$$E_{\pm} = C + \frac{D_1 M}{B_1} \pm A_2 \sqrt{1 - \left(\frac{D_1}{B_1}\right)^2} k + \left(D_2 - \frac{B_2 D_1}{B_1}\right) k^2 \quad (6.3)$$

为了方便, 取半无限开放系统狄拉克点($\vec{k} = 0$)的能量为 $E_D = C + D_1 M / B_1$, 如图6.2(b)所示。这里用的模型参数来自文献^[150], $M = 0.28 \text{ eV}$ 、 $A_1 = 3.3 \text{ eV}$ 、 $A_2 = 4.1 \text{ eV}$ 、 $B_1 = 1.5 \text{ eV \AA}^2$ 、 $B_2 = -54.1 \text{ eV \AA}^2$ 、 $C = -0.0068 \text{ eV}$ 、 $D_1 = 1.2 \text{ eV \AA}^2$ 和 $D_2 = -30.1 \text{ eV \AA}^2$, 因此在此模型哈密顿量中 $E_D = 0.2172 \text{ eV}$ 。

对于普通绝缘体部分, 假设它与拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 具有相同的价电子, 并且采用最简单模型, 在相同的基组顺序下:

$$H_{NI} = U(\vec{k}) I_{4 \times 4} - W(\vec{k}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

其中 $U(\vec{k}) = U_0 + U_1 \partial_z^2 + U_2 k^2$ 、 $W(\vec{k}) = W_0 + W_1 \partial_z^2 + W_2 k^2$, 因此价带顶和导带底分别为 $E_v^\Gamma = U_0 - W_0$ 和 $E_c^\Gamma = U_0 + W_0$, 带隙为: $E_g^\Gamma = 2W_0$ 。参数设为 $U_1 = 0.1 \text{ eV \AA}^2$ 、 $U_2 = 0.1 \text{ eV \AA}^2$ 、 $W_1 = 1.0 \text{ eV \AA}^2$ 、 $W_2 = 1.0 \text{ eV \AA}^2$, U_0 和 W_0 作为变量来调节带隙的中心位置(U_0)和带隙大小 E_g 。

取普通绝缘体的试探解 $\psi_{NI} = \psi_{NI}^0 e^{\omega z}$ 来求解薛定谔方程

$$H_{NI}(k_x, k_y, -i\partial_z) \psi_{NI} = E \psi_{NI} \quad (6.5)$$

得到能量本征值和本征矢量:

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{NI}^1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \psi_{NI}^2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_{1,2} = (U_0 - W_0) - (U_1 - W_1)\omega^2 + (U_2 - W_2)k^2 \\ \psi_{NI}^3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \psi_{NI}^4 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad E_{3,4} = (U_0 + W_0) + (U_1 + W_1)\omega^2 + (U_2 + W_2)k^2 \end{array} \right. \quad (6.6)$$

由于 $(\psi_{NI}^1, \psi_{NI}^2)$ 和 $(\psi_{NI}^3, \psi_{NI}^4)$ 之间没有耦合作用, 取 ψ_{NI}^1 和 ψ_{NI}^2 对应变量 ω_1 , ψ_{NI}^3 和 ψ_{NI}^4 对应变量 ω_2 ,

$$\begin{cases} \omega_1 = \pm \sqrt{\frac{(U_0 - W_0) - E + (U_2 - W_2)k^2}{U_1 - W_1}} \\ \omega_2 = \pm \sqrt{\frac{(U_0 + W_0) - E + (U_2 + W_2)k^2}{U_1 + W_1}} \end{cases} \quad (6.7)$$

这样普通绝缘体哈密顿量的通解形式为:

$$\Psi_{NI} = \sum_{\beta=+, -} \sum_{\gamma=1, 2} c_{NI}^{\beta\gamma, \alpha=1} \psi_{NI}^{\gamma} e^{\beta\omega_1 z} + \sum_{\beta=+, -} \sum_{\gamma=3, 4} c_{NI}^{\beta\gamma, \alpha=2} \psi_{NI}^{\gamma} e^{\beta\omega_2 z} \quad (6.8)$$

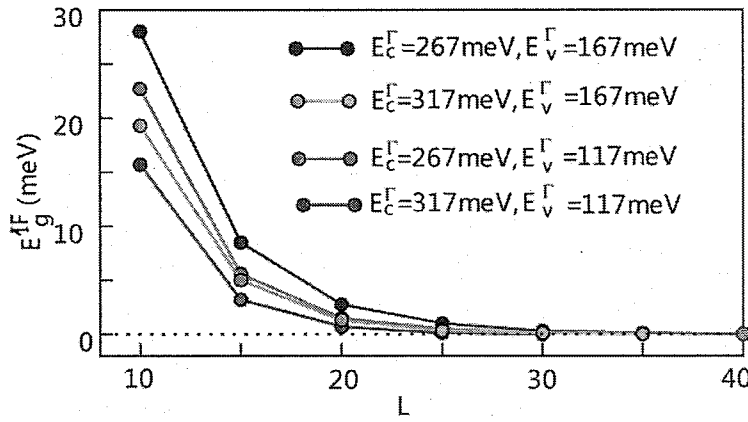


图 6.4 拓扑绝缘体狄拉克点 E_D 处于普通绝缘体带隙中的情况下, 超晶格结构界面带隙大小 E_g^{IF} 与厚度 L 的关系。

Fig 6.4 Relationship between superlattice band gap E_g^{IF} and NI thickness L when E_D locats in the region of the IN band gap.

设超晶格结构的三个区域 $z < -L/2$ 、 $-L/2 \leq z \leq L/2$ 和 $z > L/2$ 的波函数分别为 $\psi_I(z, \vec{k})$ 、 $\psi_{II}(z, \vec{k})$ 和 $\psi_{III}(z, \vec{k})$ 。这样整个超晶格体系的薛定谔方程为:

$$\begin{cases} H_{II} \psi_I = E \psi_I & z < L/2 \\ H_{NI} \psi_{II} = E \psi_{II} & -L/2 \leq z \leq L/2 \\ H_{II} \psi_{III} = E \psi_{III} & z > L/2 \end{cases} \quad (6.9)$$

利用拓扑绝缘体(见附录 6.5 节)和普通绝缘体的通解和连续性边界条件:

$$\begin{cases} \psi_I(z \rightarrow -\infty) = \psi_{III}(z \rightarrow \infty) = 0 \\ \psi_I(-L/2) = \psi_{II}(-L/2) \\ \frac{\partial \psi_I(z)}{\partial z} \Big|_{z=-L/2} = \frac{\partial \psi_{II}(z)}{\partial z} \Big|_{z=-L/2} \\ \psi_{II}(L/2) = \psi_{III}(L/2) \\ \frac{\partial \psi_{II}(z)}{\partial z} \Big|_{z=L/2} = \frac{\partial \psi_{III}(z)}{\partial z} \Big|_{z=L/2} \end{cases} \quad (6.10)$$

可以得到由十六个方程所组成的线性方程组, 通过数值求解可以得到界面能量色散关系 $E(\bar{k})$ 。

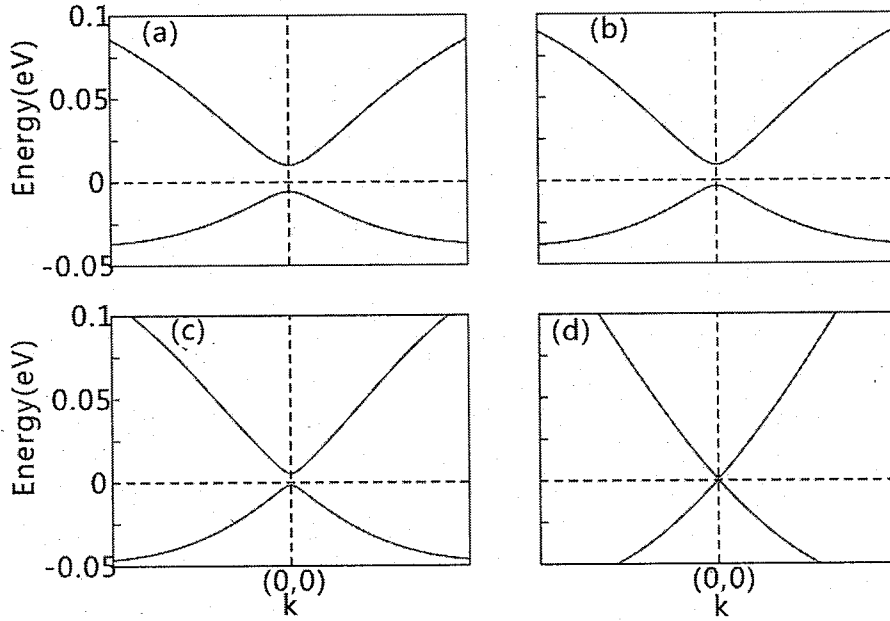


图 6.5 E_D 位于普通绝缘体带隙 E_g 的中心, 保持普通绝缘体带隙 $E_g=0.2$ eV 不变的情况下, 超晶格结构界面能带随 E_g^Γ 增大的变化。

Fig 6.5 Evolution of superlattice band structures as E_g^Γ increasing when E_D is fixed at the center of NI band gap and in the meanwhile $E_g=0.2$ eV.

首先来考虑一种特殊情况, E_D 正好位于普通绝缘体带隙 E_g^Γ 的中心位置 ($U_\theta=E_g$), 并且普通绝缘体的带隙由 Γ 点的带隙所决定 ($E_g=E_g^\Gamma$), 图 6.2(c) 给出了它的示意图。图 6.3(a) 和 (b) 为相应的 TI/NI/TI 超晶格能量色散关系。超晶格结构界面带隙 E_g^{IF} (IF-interface) 强烈的依赖于普通绝缘体的厚度 L 和带隙大小 E_g^Γ 。随着普通绝缘体厚度 L 和带隙 E_g^Γ 的增大, 界面带隙 E_g^{IF} 逐渐变小, 并最终得到零带隙

的狄拉克点。在图 6.3(c)中,总结了界面带隙 E_g^D 与普通绝缘体厚度 L 和带隙 E_g^Γ 的关系。从图中可以看出,只要拓扑绝缘体狄拉克点 E_D 落在普通绝缘体带隙 E_g^Γ 中,超晶格界面狄拉克点总可以通过调节普通绝缘体的厚度和带隙大小来获得。普通绝缘体的带隙 E_g^Γ 越大,得到超晶格狄拉克点所需要普通绝缘体的厚度 L 就越小。

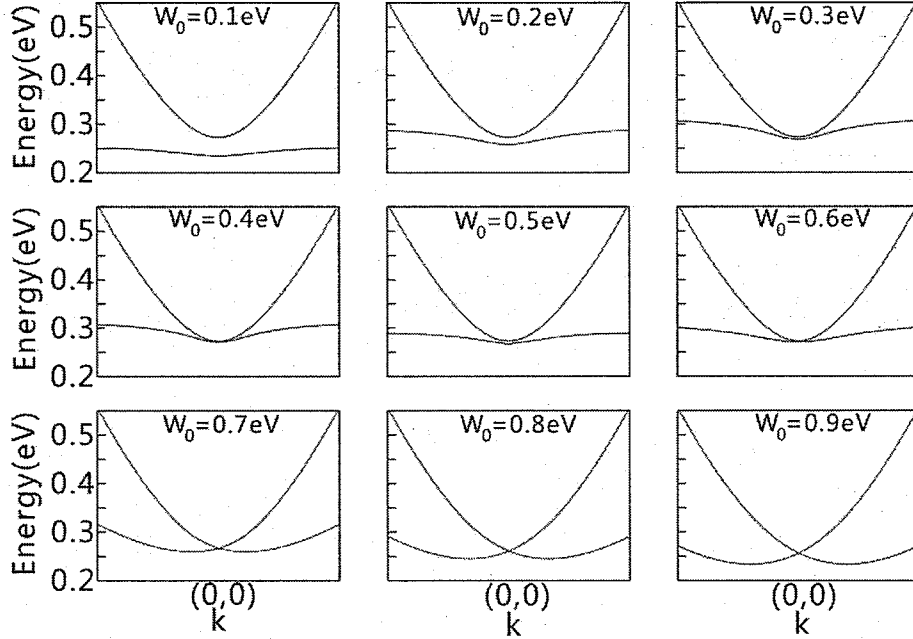


图 6.6 固定 $U_0=0.9$ eV和 $L=30\text{\AA}$, 逐渐增大带隙 E_g^Γ 的情况下超晶格能带结构的变化。

Fig 6.6 Evolution of TI/NI/TI superlattice band structures with the increase of E_g^Γ in the situation of $U_0=0.9\text{eV}$ and $L=30\text{\AA}$.

然而这种情况非常特殊。其一, 拓扑绝缘体的狄拉克点 E_D 正好位于普通绝缘体的带隙中心; 其二, 普通绝缘体的带隙由 Γ 点决定, $E_g = E_g^\Gamma$ 。而在实际情况中, 大部分半导体为间接带隙半导体。即使是直接带隙半导体, 带隙 E_g 也可能是由 Γ 点以外的其它高对称点所决定; 而且在普通绝缘体和拓扑绝缘体的能带匹配中, 狄拉克点 E_D 很少正好落在普通绝缘体带隙的中心位置。为了了解这两种情况对超晶格狄拉克点的影响, 有必要做更详细的分析。

首先分析普通绝缘体导带底和狄拉克点的能量差 $E_c^\Gamma - E_D$ 与价带顶和狄拉克点的能量差 $E_D - E_v^\Gamma$ 对超晶格界面能带的影响, 此时普通绝缘体带隙的大小仍然由 Γ 点决定。如图 6.4 所示, $E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$ 的条件下, 四条曲线分别对应不同的

情况。对于 E_D 位于普通绝缘体能隙中心的情况，保持普通绝缘体厚度不变，当 $E_c^\Gamma - E_D = E_D - E_v^\Gamma$ 比较小时，超晶格界面带隙较大。这与图 6.3(b) 所得到的结论是一致的，在保持厚度 L 不变的情况下，增加普通绝缘体带隙可以减小超晶格界面带隙的大小。 E_D 不处于普通绝缘体能隙中心的情况有两种，一种是狄拉克点 E_D 靠近普通绝缘体导带底 E_c^Γ ，另一种是狄拉克点 E_D 靠近普通绝缘体价带顶 E_v^Γ 。如图 6.4 所示，在保持普通绝缘体带隙和厚度不变的情况下，两者在形成超晶格界面狄拉克之前并没有重合，这说明普通绝缘体的导带和价带对超晶格狄拉克点的产生所起的作用有所不同。

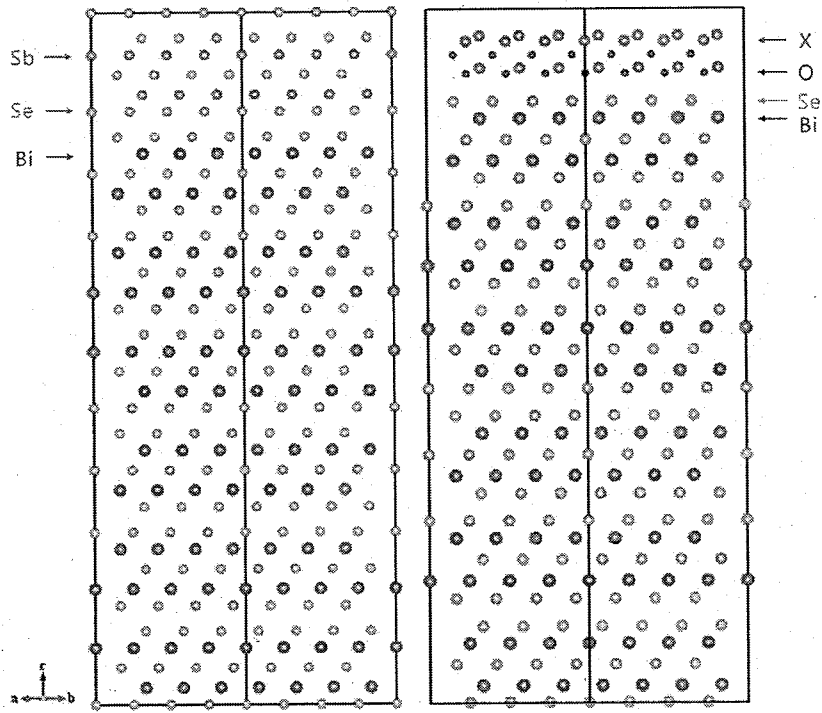


图 6.7 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3$ 超晶格晶体结构示意图，其中 $X=\text{Bi}$ 、 Sb 、 As 和 P 。在两个超晶格中，拓扑绝缘体部分包含有 6 个 QL 的 Bi_2Se_3 ，普通绝缘体部分包含 1 个 QL 的 Sb_2Se_3 或 X_2O_3 。

Fig 6.7 Superlattice models of $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3$, where $X=\text{Bi}$, Sb , As and P . In the TI block, the thickness of Bi_2Se_3 is 6 QLs while the thickness of Sb_2Se_3 or X_2O_3 is 1 QL in the NI block.

另外一个重要问题，需要分析超晶格界面能带结构到底是由普通绝缘体在 Γ

点的直接带隙还是其本身带隙所决定的。对模型 H_M 中的 $\vec{k}$ 变量进行调解，当 $k_x \geq 0$ 时 $(k_x, k_y) \rightarrow (k_x - k'_x, k_y)$ ，当 $k_x < 0$ 时 $(k_x, k_y) \rightarrow (k_x + k'_x, k_y)$ ，其中 $k'_x > 0$ 。这样在保证时间反演对称的情况下，可以保持普通绝缘体系的带隙不变， $E_g = 2W_0$ ，而 Γ 点的带隙 E_g^Γ 随着 k'_x 的增大而增大，其能带结构示意图如图 6.2(d) 所示。如图 6.5 所示，从(a)到(d)所对应的 k'_x 逐渐变大，相应的 E_g^Γ 也逐渐变大。在 $E_g = 2W_0$ 的情况下，随着 E_g^Γ 的增大，超晶格结构界面带隙逐渐变小，当 $k'_x = 0.4 \text{ \AA}$ 时 E_g^F 小于 0.1 meV ，零能隙的狄拉克点出现。这说明对超晶格界面能带结构起决定作用的只是普通绝缘体 Γ 点的带隙 E_g^Γ 。

以上考虑了拓扑绝缘体表面狄拉克点 E_D 位于普通绝缘体带隙中的情况。当 E_D 位于普通绝缘体导带或价带中时，界面带隙体现出完全不同的现象。如图 6.6 所示，固定普通绝缘体带隙的中心位置在 $U_0 = 0.9 \text{ eV}$ ，并且将厚度 L 设为足够厚 $L = 30 \text{ \AA}$ ，然后逐渐增大普通绝缘体的带隙，随着带隙的变大，表面狄拉克点 E_D 从深埋在普通绝缘体价带中逐渐向价带顶靠近。当 $W_0 > 0.7 \text{ eV}$ 时 E_D 进入带隙中 ($E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$)。 $W_0 = 0.6 \text{ eV}$ 时，从图 6.4 和 6.3 的分析，虽然带隙 E_g^Γ 和厚度 L 已经很大，可是界面狄拉克点仍然没有出现。但是当 $W_0 = 0.7 \text{ eV}$ 时， E_D 几乎刚刚进入带隙，界面狄拉克点便出现。同样，当 $E_D > E_c^\Gamma$ 时同样得不到界面狄拉克点。

这种现象明显的说明，拓扑绝缘体和普通绝缘体的能带匹配对超晶格狄拉克的产生起着关键作用。当 E_D 处于普通绝缘体带隙中 ($E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$) 时，总可以通过增大带隙 E_g^Γ 和厚度 L 得到超晶格界面狄拉克点。但是当 E_D 处于普通绝缘体的导带或价带 ($E_D > E_c^\Gamma$ 或 $E_D < E_v^\Gamma$) 时，不可能通过调节带隙 E_g^Γ 和厚度 L 得到超晶格界面狄拉克点。

在机理上，可以这样理解，当 E_D 处于普通绝缘体带隙中 ($E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$) 时，普通绝缘体所起的作用是量子势垒，势垒的高度由能量差 $E_D - E_v^\Gamma$ 和 $E_c^\Gamma - E_D$ 决定。由于量子势垒的存在，拓扑绝缘体的表面信号在向普通绝缘体传播时，随着传播深度的增加而成衰减的趋势，这样普通绝缘体两侧的狄拉克点信号相遇的几率会随着厚度 L 和能隙 E_g^Γ 的增加而减小。因此两个表面的狄拉克点不会存在耦合作用，界面会出现狄拉克点。

与之相反，当 E_D 被淹埋在普通绝缘体的导带或价带中， $E_D > E_c^\Gamma$ 或 $E_D < E_v^\Gamma$ ，

普通绝缘体所起的作用是量子势阱。由于量子势阱的存在, 拓扑绝缘体的表面信号在向普通绝缘体传播时会掉进势阱中, 这样普通绝缘体两侧的狄拉克点会在普通绝缘体内部相遇从而出现耦合作用, 于是两个手性相反的狄拉克点会相互抵消。

6.1.2 第一原理分析

为了证明模型分析的结果, 下面对几种不同的超晶格结构进行了第一原理的计算。如图 6.7 所示, 拓扑绝缘体部分由 Bi_2Se_3 构成。 Bi_2Se_3 沿 c 轴方向成六角层状结构, 每一层的组成是 Bi_2Se_3 五原子结构(Quintuple Layer-QL), 原子层之间由 Van der Waals 力隔开。为了方便, 用 Van der Waals 力隔开的五个原子层作为一个 QL 来表征厚度。为了消除拓扑绝缘体薄膜上下两个表面的耦合作用, Bi_2Se_3 的厚度取为 6 个 QL。

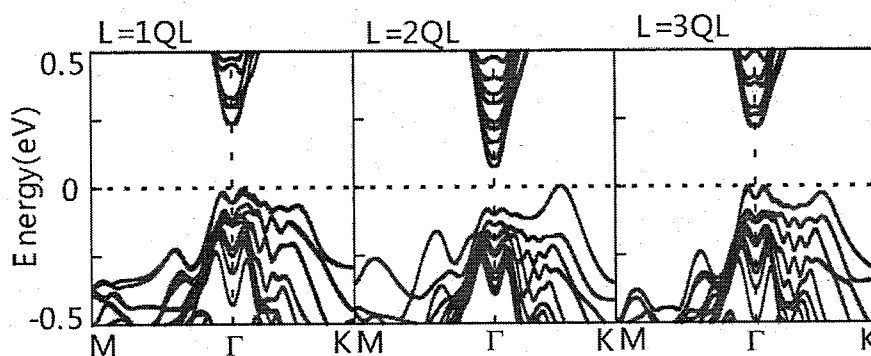


图 6.8 超晶格 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 在 k_x-k_y 平面内的电子能带结构。

Fig 6.8 Band structures of $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3$ superlattices in k_x-k_y plane.

普通绝缘体部分由两类材料组成, 一种是晶体结构与 Bi_2Se_3 非常接近的 Sb_2Se_3 , 另一种基于文献^[145]中提到的 Bi_2O_3 , 将 Bi_2O_3 替换为 $X_2\text{O}_3$, 其中 $X=\text{Bi}$ 、 Sb 、 As 和 P 。普通绝缘体部分的厚度从 0.25 个 QL 到 3 个 QL 可调。0.25 个 QL 的意思是在一个 QL 中最接近 Van der Waals 力同一侧边缘的两个原子。对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 超晶格, Sb_2Se_3 和界面附近 2 个 QL 的 Bi_2Se_3 经过原子位置的迟豫优化。对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|X_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 和界面附近 2 个 QL 的 Bi_2Se_3 经过原子位置的迟豫优化, 并且为了对比方便所有 $X_2\text{O}_3$ 采用 Bi_2O_3 的原子位置。

图 6.8 给出了 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 超晶格的电子能带结构。随着 Sb_2Se_3 的厚度增加,

没有任何出现狄拉克点的趋势。根据以上模型哈密顿量的分析, Bi_2Se_3 的表面狄拉克点 E_D 应该淹没在 Sb_2Se_3 的价带或者导带中。

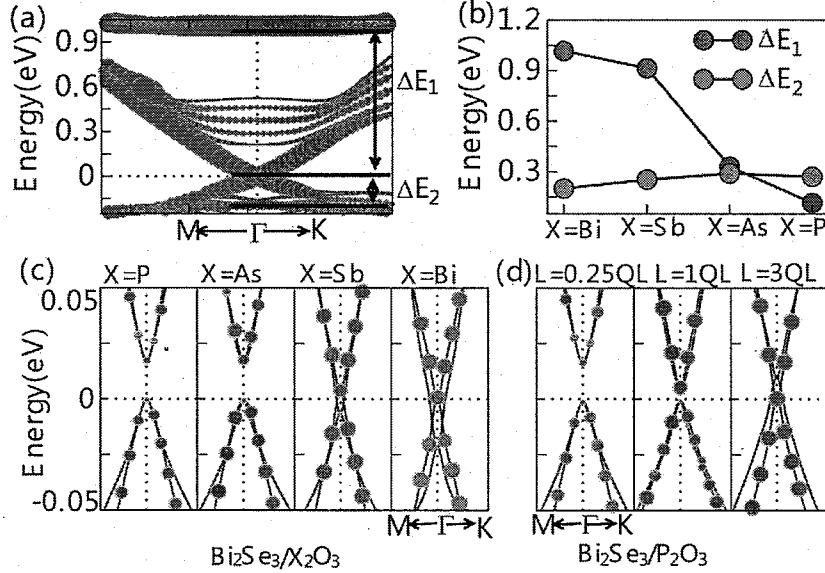


图 6.9 (a) 超晶格 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在 k_x-k_y 内的电子能带结构。(b) 四种 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3$ 超晶格 ΔE_1 和 ΔE_2 的大小, 其中 X_2O_3 的厚度都为 3 个 QL。(c) 四种 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3$ 超晶格在 $L=0.25$ QL 的能带结构。(d) $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{P}_2\text{O}_3$ 超晶格在 $L=0.25$ 、1 和 3 QL 的能带结构。

Fig 6.9 (a) Band structure of $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Bi}_2\text{O}_3$ superlattice in k_x-k_y plane. (b) The sizes of ΔE_1 and ΔE_2 for different superlattices. (c) Band structures of $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3$ with $L=0.25$ QL. (d) Band structures for $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{P}_2\text{O}_3$ with $L=0.25$, 1 and 3 QLs, respectively.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3$ 超晶格情况却不一样。图 6.9(a)给出了 $L=3$ QL 时 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Bi}_2\text{O}_3$ 超晶格在 k_x-k_y 平面内沿高对称点 $\bar{M}(0.5,0.0)$ 、 $\bar{\Gamma}(0.0,0.0)$ 和 $\bar{K}(0.5,0.5)$ 的能带结构图。在图中, 绿色圆点和红色圆点分别表示普通绝缘体 Bi_2O_3 和界面附近 1 个 QL Bi_2Se_3 在能带中的权重。狄拉克点 E_D 与 Bi_2O_3 导带底和价带顶的能量差分别为 $\Delta E_1 \approx 1.0 \text{ eV}$ 和 $\Delta E_2 \approx -0.2 \text{ eV}$ 。从图中可以很容易的发现, 组成狄拉克点的能带主要来自 Bi_2Se_3 的界面部分, Bi_2O_3 部分的能带主要处在远离狄拉克点价带和导带部分, 该狄拉克点 E_D 位于 Bi_2O_3 的带隙 E_g^Γ 中。

第一原理计算发现, $L=3$ QL 时, 如果 Bi 原子被 Sb、As 和 P 替代之后, 超晶格结构狄拉克点仍然存在。并且 ΔE_1 随着原子顺序 Bi、Sb、As 和 P 急剧地变小, 由 1.0 eV 变化到 0.1 eV 。然而 ΔE_2 却基本上没有变化, 由 0.22 eV 增加到 0.3

eV, 如图 6.9(b)所示。根据有效模型哈密顿量的分析可以推断, 出现界面狄拉克点需要普通绝缘体的厚度 L 将按照 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{P}_2\text{O}_3$ 的顺序增大。图 6.9(c)为 $L=0.25$ QL 情况下四种超晶格结构在费米能附近的能带结构, 红色圆点大小代表界面附近 1 个 QL 的 Bi_2Se_3 在能带中的权重。即使是最小的厚度 L , $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{O}_3$ 已经存在界面狄拉克点。而对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{As}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{P}_2\text{O}_3$, 0.25 个 QL 却不够, 因为两者的 ΔE_1 相对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Bi}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{O}_3$ 非常小。但是毕竟 E_D 处于普通绝缘体的带隙 E_g^T 中, 因此从模型分析出发, 总可以通过调节厚度 L 得到界面狄拉克点。图 6.9(d)给出了 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{P}_2\text{O}_3$ 超晶格的能带结构, 其中红色圆点大小代表界面附近 1 个 QL 的 Bi_2Se_3 在能带中的权重。随着 P_2O_3 厚度的增加, $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{P}_2\text{O}_3$ 界面能带的带隙逐渐变小, 当 $L=3$ QL 时出现超晶格狄拉克点。第一原理的计算结果与模型分析吻合得非常好。

6.2 超晶格 TI1/NI/TI2

前面讨论的超晶格结构的特点是被普通绝缘体分开的两个表面狄拉克点具有相反的手性, 如图 6.1(a)所示。下面讨论另一种情况, 如图 6.10(a)所示, 被普通绝缘体分开的两个狄拉克点具有相同的手性。

为了得到相应的模型哈密量, 可以通过调节哈密顿量 H_{TI} 中的两个参数实现, 一种是 $A_1 \rightarrow -A_1$; 另一种是 $A_2 \rightarrow -A_2$ [148], 这里使用第一种方法。类似于本章 6.1.1 节中的分析, 将哈密顿量 (6.2) 记为 $H_{TI1}(A_1)$, 改变 A_1 符号的哈密顿量记为 $H_{TI2}(-A_1)$, 然后利用连续性边界条件 (6.10) 可以得到界面能带的 $E(\vec{k})$ 关系和波函数在实空间的分布情况。相对于 TI/NI/TI 超晶格模型, 这种情况具有更高的对称性, 由于在 z 轴方向存在反演对称, 因此可对系统关于 z 的奇宇称和偶宇称分开来处理。

利用 H_{TI} 和 H_{NI} 的本征适量可以得到超晶格结构三个区间的波函数:

$$\Psi_I(z) = \begin{pmatrix} c_1(D_+\lambda_1^2 - L_2 + E)e^{\lambda_1 z} + c_2(D_+\lambda_2^2 - L_2 + E)e^{\lambda_2 z} + c_3(A_2 k_-)e^{\lambda_1 z} + c_4(A_2 k_-)e^{\lambda_2 z} \\ c_1(-iA_1\lambda_1)e^{\lambda_1 z} + c_2(-iA_1\lambda_2)e^{\lambda_2 z} \\ c_3(-iA_1\lambda_1)e^{\lambda_1 z} + c_4(-iA_1\lambda_2)e^{\lambda_2 z} \\ c_1(A_2 k_+)e^{\lambda_1 z} + c_2(A_2 k_+)e^{\lambda_2 z} + c_3(D_-\lambda_1^2 - L_1 + E)e^{\lambda_1 z} + c_4(D_-\lambda_2^2 - L_1 + E)e^{\lambda_2 z} \end{pmatrix} \quad (z \leq \frac{-L}{2})$$

$$\begin{aligned}
 \Psi_{II} &= \begin{pmatrix} c_5 e^{\omega_1 z} + c_6 e^{-\omega_1 z} \\ c_7 e^{\omega_2 z} + c_8 e^{-\omega_2 z} \\ c_9 e^{\omega_1 z} + c_{10} e^{-\omega_1 z} \\ c_{11} e^{\omega_2 z} + c_{12} e^{-\omega_2 z} \end{pmatrix} \quad (|z| < \frac{L}{2}) \\
 \Psi_{III}(z) &= \begin{pmatrix} c_{13}(D_+ \lambda_1^2 - L_2 + E)e^{-\lambda_1 z} + c_{14}(D_+ \lambda_2^2 - L_2 + E)e^{-\lambda_2 z} + c_{15}(A_2 k_-)e^{-\lambda_1 z} + c_{16}(A_2 k_-)e^{-\lambda_2 z} \\ c_{13}(-iA_1 \lambda_1)e^{-\lambda_1 z} + c_{14}(-iA_1 \lambda_2)e^{-\lambda_2 z} \\ c_{15}(iA_1 \lambda_1)e^{-\lambda_1 z} + c_{16}(iA_1 \lambda_2)e^{-\lambda_2 z} \\ c_{13}(A_2 k_+)e^{-\lambda_1 z} + c_{14}(A_2 k_+)e^{-\lambda_2 z} + c_{15}(D_- \lambda_1^2 - L_1 + E)e^{-\lambda_1 z} + c_{16}(D_- \lambda_2^2 - L_1 + E)e^{-\lambda_2 z} \end{pmatrix} \quad (z \geq \frac{L}{2})
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

利用 z 的偶宇称态

$$\begin{cases} \Psi_I(z) = \Psi_{III}(-z) \\ \Psi_{II}(z) = \Psi_{II}(-z) \end{cases} \tag{6.12}$$

可以消除一半的系数：

$$\begin{cases} \Psi_I(z) = \begin{pmatrix} c_1(D_+ \lambda_1^2 - L_2 + E)e^{\lambda_1 z} + c_2(D_+ \lambda_2^2 - L_2 + E)e^{\lambda_2 z} + c_3(A_2 k_-)e^{\lambda_1 z} + c_4(A_2 k_-)e^{\lambda_2 z} \\ c_1(-iA_1 \lambda_1)e^{\lambda_1 z} + c_2(-iA_1 \lambda_2)e^{\lambda_2 z} \\ c_3(iA_1 \lambda_1)e^{\lambda_1 z} + c_4(iA_1 \lambda_2)e^{\lambda_2 z} \\ c_1(A_2 k_+)e^{\lambda_1 z} + c_2(A_2 k_+)e^{\lambda_2 z} + c_3(D_- \lambda_1^2 - L_1 + E)e^{\lambda_1 z} + c_4(D_- \lambda_2^2 - L_1 + E)e^{\lambda_2 z} \end{pmatrix} \quad (z < \frac{L}{2}) \\ \Psi_{II}(z) = \begin{pmatrix} c_5(e^{\omega_1 z} + e^{-\omega_1 z}) \\ c_7(e^{\omega_2 z} + e^{-\omega_2 z}) \\ c_9(e^{\omega_1 z} + e^{-\omega_1 z}) \\ c_{11}(e^{\omega_2 z} + e^{-\omega_2 z}) \end{pmatrix} \quad (z \leq \frac{L}{2}) \\ \Psi_{III}(z) = \begin{pmatrix} c_1(D_+ \lambda_1^2 - L_2 + E)e^{-\lambda_1 z} + c_2(D_+ \lambda_2^2 - L_2 + E)e^{-\lambda_2 z} + c_3(A_2 k_-)e^{-\lambda_1 z} + c_4(A_2 k_-)e^{-\lambda_2 z} \\ c_1(-iA_1 \lambda_1)e^{-\lambda_1 z} + c_2(-iA_1 \lambda_2)e^{-\lambda_2 z} \\ c_3(iA_1 \lambda_1)e^{-\lambda_1 z} + c_4(iA_1 \lambda_2)e^{-\lambda_2 z} \\ c_1(A_2 k_+)e^{-\lambda_1 z} + c_2(A_2 k_+)e^{-\lambda_2 z} + c_3(D_- \lambda_1^2 - L_1 + E)e^{-\lambda_1 z} + c_4(D_- \lambda_2^2 - L_1 + E)e^{-\lambda_2 z} \end{pmatrix} \quad (z > \frac{L}{2}) \end{cases} \tag{6.13}$$

再利用连续性边界条件(6.10)可以得到系数的八个线性方程：

$$\begin{cases}
c_1 G_1 e^{-\lambda_1 L/2} + c_2 G_2 e^{-\lambda_2 L/2} + c_3 (A_2 k_-) e^{-\lambda_1 L/2} + c_4 (A_2 k_-) e^{-\lambda_2 L/2} = 2c_5 \text{ch}(\omega_1 L/2) \\
c_1 (-iA_1 \lambda_1) e^{-\lambda_1 L/2} + c_2 (-iA_1 \lambda_2) e^{-\lambda_2 L/2} = 2c_7 \text{ch}(\omega_2 L/2) \\
c_3 (iA_1 \lambda_1) e^{-\lambda_1 L/2} + c_4 (iA_1 \lambda_2) e^{-\lambda_2 L/2} = 2c_9 \text{ch}(\omega_1 L/2) \\
c_1 (A_2 k_+) e^{-\lambda_1 L/2} + c_2 (A_2 k_+) e^{-\lambda_2 L/2} + c_3 G_3 e^{-\lambda_1 L/2} + c_4 G_4 e^{-\lambda_2 L/2} = 2c_{11} \text{ch}(\omega_2 L/2) \\
c_1 G_1 \lambda_1 e^{-\lambda_1 L/2} + c_2 G_2 \lambda_2 e^{-\lambda_2 L/2} + c_3 (A_2 k_-) \lambda_1 e^{-\lambda_1 L/2} + c_4 (A_2 k_-) \lambda_2 e^{-\lambda_2 L/2} = -2c_5 \text{sh}(\omega_1 L/2) \\
c_1 (-iA_1 \lambda_1^2) e^{-\lambda_1 L/2} + c_2 (-iA_1 \lambda_2^2) e^{-\lambda_2 L/2} = -2c_7 \text{sh}(\omega_2 L/2) \\
c_3 (iA_1 \lambda_1^2) e^{-\lambda_1 L/2} + c_4 (iA_1 \lambda_2^2) e^{-\lambda_2 L/2} = -2c_9 \text{sh}(\omega_1 L/2) \\
c_1 (A_2 k_+ \lambda_1) e^{-\lambda_1 L/2} + c_2 (A_2 k_+ \lambda_2) e^{-\lambda_2 L/2} + c_3 G_3 \lambda_1 e^{-\lambda_1 L/2} + c_4 G_4 \lambda_2 e^{-\lambda_2 L/2} = -2c_{11} \text{sh}(\omega_2 L/2)
\end{cases} \quad (6.14)$$

求解此程可以得到关于 $E(\vec{k})$ 关系的超流方程:

$$(G_1 \lambda_2 O_1 O_4 - G_2 \lambda_1 O_2 O_3)(G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4) = A_2^2 k^2 (\lambda_2 - \lambda_1)^2 O_1 O_2 O_3 O_4 \quad (6.15)$$

和方程的系数关系:

$$\begin{cases}
c_1 = -c_2 \frac{\lambda_2 O_4 e^{-\lambda_2 L/2}}{\lambda_1 O_2 e^{-\lambda_1 L/2}} \\
c_3 = -c_2 \frac{(A_2 k_+)(\lambda_1 - \lambda_2) O_4}{G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4} \frac{\lambda_2 O_3 e^{-\lambda_2 L/2}}{\lambda_1 e^{-\lambda_1 L/2}} \\
c_4 = c_2 \frac{(A_2 k_+)(\lambda_1 - \lambda_2) O_1 O_4}{G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4} \\
c_5 = c_2 \left[-\frac{\lambda_2 O_4}{\lambda_1 O_2} G_1 + G_2 + \frac{A_2^2 k^2 (\lambda_1 - \lambda_2) (\lambda_1 O_1 - \lambda_2 O_3) O_4}{(G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4) \lambda_1} \right] \frac{e^{-\lambda_2 L/2}}{(e^{-\omega_1 L/2} + e^{\omega_1 L/2})} \\
c_7 = c_2 i A_1 \lambda_2 \left(\frac{O_4}{O_2} - 1 \right) \frac{e^{-\lambda_2 L/2}}{(e^{-\omega_2 L/2} + e^{\omega_2 L/2})} \\
c_9 = c_2 i A_1 A_2 k_+ \left[\frac{(\lambda_1 - \lambda_2) \lambda_2 (O_1 - O_3) O_4}{G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4} \right] \frac{e^{-\lambda_2 L/2}}{(e^{-\omega_1 L/2} + e^{\omega_1 L/2})} \\
c_{11} = c_2 A_2 k_+ \left[-\frac{\lambda_2 O_4}{\lambda_1 O_2} + 1 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) (G_3 \lambda_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1) O_4}{(G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4) \lambda_1} \right] \frac{e^{-\lambda_2 L/2}}{(e^{-\omega_2 L/2} + e^{\omega_2 L/2})}
\end{cases} \quad (6.16)$$

c_2 为归一化系数。

其中

$$\begin{cases}
G_1 = D_+ \lambda_1^2 - L_2 + E \\
G_2 = D_+ \lambda_2^2 - L_2 + E \\
G_3 = D_- \lambda_1^2 - L_1 + E \\
G_4 = D_- \lambda_2^2 - L_1 + E
\end{cases}, \quad \begin{cases}
J_1 = \frac{(e^{-\omega_1 L/2} - e^{\omega_1 L/2})}{(e^{-\omega_1 L/2} + e^{\omega_1 L/2})} \\
J_2 = \frac{(e^{-\omega_2 L/2} - e^{\omega_2 L/2})}{(e^{-\omega_2 L/2} + e^{\omega_2 L/2})}
\end{cases}, \quad \begin{cases}
O_1 = \lambda_1 - \omega_1 J_1 \\
O_2 = \lambda_1 - \omega_2 J_2 \\
O_3 = \lambda_2 - \omega_1 J_1 \\
O_4 = \lambda_2 - \omega_2 J_2
\end{cases} \quad (6.17)$$

同理利用关于 z 的奇宇称态

$$\begin{cases} \Psi_I(z) = -\Psi_{III}(-z) \\ \Psi_{II}(z) = -\Psi_{IV}(-z) \end{cases} \quad (6.18)$$

可以得到 $E(\vec{k})$ 的另一个超流方程：

$$\begin{aligned} & (O_1'O_4'\lambda_2G_1 - O_2'O_3'\lambda_1G_2)(O_2'O_3'\lambda_2G_3 - O_1'O_4'\lambda_1G_4) \\ & = A_2^2k^2O_1'O_2'O_3'O_4'(\lambda_2 - \lambda_1)^2 \end{aligned} \quad (6.19)$$

和与之对应的系数关系，

$$\begin{cases} c_1 = -c_2 \frac{O_4'\lambda_2e^{-\lambda_2L/2}}{O_2'\lambda_1e^{-\lambda_1L/2}} \\ c_3 = c_2 \frac{A_2k_+O_3'O_4'(\lambda_2 - \lambda_1)}{(O_2'O_3'\lambda_2G_3 - O_1'O_4'\lambda_1G_4)} \frac{\lambda_2e^{-\lambda_2L/2}}{\lambda_1e^{-\lambda_1L/2}} \\ c_4 = -c_2 \frac{A_2k_+O_1'O_4'(\lambda_2 - \lambda_1)}{(O_2'O_3'\lambda_2G_3 - O_1'O_4'\lambda_1G_4)} \\ c_5 = c_2 \left[-\frac{O_4'\lambda_2}{O_2'\lambda_1} G_1 + G_2 + A_2^2k^2 \frac{(O_3'\lambda_2 - O_1'\lambda_1)O_4'(\lambda_2 - \lambda_1)}{(O_2'O_3'\lambda_2G_3 - O_1'O_4'\lambda_1G_4)\lambda_1} \right] \frac{e^{-\lambda_2L/2}}{(e^{-\omega_1L/2} - e^{\omega_1L/2})} \\ c_7 = c_2 i A_1 \lambda_2 \left(\frac{O_4'}{O_2'} - 1 \right) \frac{e^{-\lambda_2L/2}}{(e^{-\omega_2L/2} - e^{\omega_2L/2})} \\ c_9 = c_2 i A_1 A_2 k_+ \frac{(O_3' - O_1')O_4'\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_1)}{(O_2'O_3'\lambda_2G_3 - O_1'O_4'\lambda_1G_4)} \frac{e^{-\lambda_2L/2}}{(e^{-\omega_1L/2} - e^{\omega_1L/2})} \\ c_{11} = c_2 A_2 k_+ \left[-\frac{O_4'\lambda_2}{O_2'\lambda_1} + 1 + \frac{(\lambda_2 - \lambda_1)O_4'(O_3'\lambda_2G_3 - O_1'\lambda_1G_4)}{(O_2'O_3'\lambda_2G_3 - O_1'O_4'\lambda_1G_4)\lambda_1} \right] \frac{e^{-\lambda_2L/2}}{(e^{-\omega_2L/2} - e^{\omega_2L/2})} \end{cases} \quad (6.20)$$

其中

$$\begin{cases} J_1' = \frac{(e^{-\omega_1L/2} + e^{\omega_1L/2})}{(e^{-\omega_1L/2} - e^{\omega_1L/2})} \\ J_2' = \frac{(e^{-\omega_2L/2} + e^{\omega_2L/2})}{(e^{-\omega_2L/2} - e^{\omega_2L/2})} \end{cases}, \quad \begin{cases} O_1' = \lambda_1 - \omega_1 J_1' \\ O_2' = \lambda_1 - \omega_2 J_2' \\ O_3' = \lambda_2 - \omega_1 J_1' \\ O_4' = \lambda_2 - \omega_2 J_2' \end{cases} \quad (6.21)$$

对于 $L=0$ 的特殊情况， $\Psi_{II}(z)$ 消失，对于奇宇称和偶宇称可以得到相同的

$E(\vec{k})$ 关系：

$$\begin{aligned} & E^2 - A_2^2k_+k_- - E(L_1 + L_2) + L_1L_2 - (D_- + D_+)\lambda_1\lambda_2E + \\ & (D_+L_1 + D_-L_2)\lambda_1\lambda_2 + D_+D_-\lambda_1^2\lambda_2^2 = 0 \end{aligned} \quad (6.22)$$

利用附录 6.5 中的参数关系化简式(6.22)，可以将能量 E 表示成动量 $\vec{k}$ 的函数：

$$E = C + \frac{D_1 M}{B_1} \pm A_2 \sqrt{1 - (D_1^2 / B_1^2)} k + (D_2 - \frac{B_2 D_1}{B_1}) k^2 \quad (6.23)$$

它和拓扑绝缘体取半无限边界条件得到相同的能量色散关系^[150]。

对于 $L \neq 0$ 的普通情况，超晶格能量色散关系可以总结为

$$\begin{cases} (G_1 \lambda_2 O_1 O_4 - G_2 \lambda_1 O_2 O_3)(G_3 \lambda_2 O_2 O_3 - G_4 \lambda_1 O_1 O_4) = A_2^2 k^2 (\lambda_2 - \lambda_1)^2 O_1 O_2 O_3 O_4 & \text{even} \\ (O_1' O_4' \lambda_2 G_1 - O_2' O_3' \lambda_1 G_2)(O_2' O_3' \lambda_2 G_3 - O_1' O_4' \lambda_1 G_4) = A_2^2 k^2 (\lambda_2 - \lambda_1)^2 O_1' O_2' O_3' O_4' & \text{odd} \end{cases} \quad (6.24)$$

求解方程(6.24)可以得到界面的能带结构，如图 6.10(b)所示，其中蓝色曲线和红色曲线分别代表偶宇称和奇宇称对应的能带。对于 TI1/NI/TI2 超晶格，狄拉克点总是存在，无论 E_D 落在普通绝缘体的带隙中 ($E_v^r < E_D < E_c^r$)，还是淹没在能带中 ($E_D < E_v^r$ 或 $E_D > E_c^r$)。

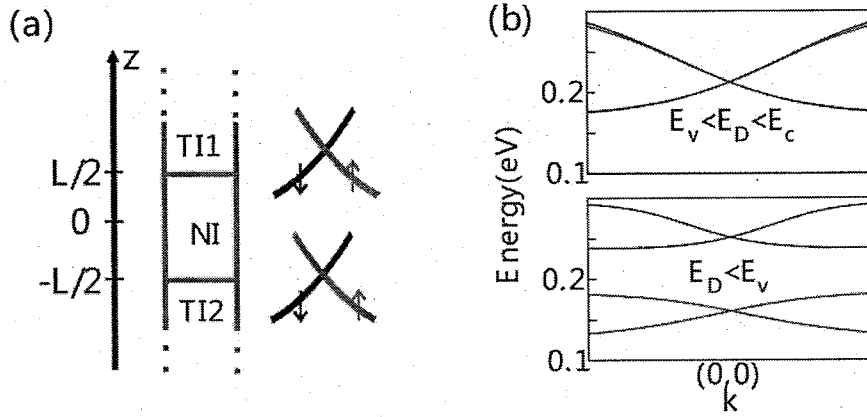


图 6.10 (a) 超晶格 TI1/NI/TI2 的晶体结构示意图；(b) 上下分别对应 $E_v < E_D < E_c$ 和 $E_D < E_v$ 情况下能带结构。

Fig 6.10 (a) Schematic diagram of TI1/NI/TI2 superlattice crystal structure. (b) Band structures for TI1/NI/TI2 with $E_v < E_D < E_c$ (upper panel) and $E_v < E_D < E_c$ (lower panel).

由于狄拉克点总是存在，因此有必要研究一下其在实空间中的分布规律。通过式(6.16)和式(6.20)中的参数关系可以得到含有狄拉克点信息的波函数在实空间沿 z 方向的分布情况 $|\Psi(z)|^2$ 。如图 6.11 所示，虽然从狄拉克点的存在与否上无法判断两者的区别，但是狄拉克点在实空间中的分布规律却强烈的依赖于拓扑绝缘体和普通绝缘体之间的能带匹配关系，也就是 E_D 与 E_v^r 和 E_c^r 的关系。

当 E_D 落在普通绝缘体的带隙中 ($E_v^r < E_D < E_c^r$) 时，普通绝缘体起到一个势垒

的作用，狄拉克点主要分布在界面处拓扑绝缘体的边界，随着深入普通绝缘体部分，其出现的机率成指数衰减。因此，在普通绝缘体部分出现狄拉克点的机率几乎为零，奇宇称和偶宇称的情况基本上没有差别，如图 6.11(a)所示。

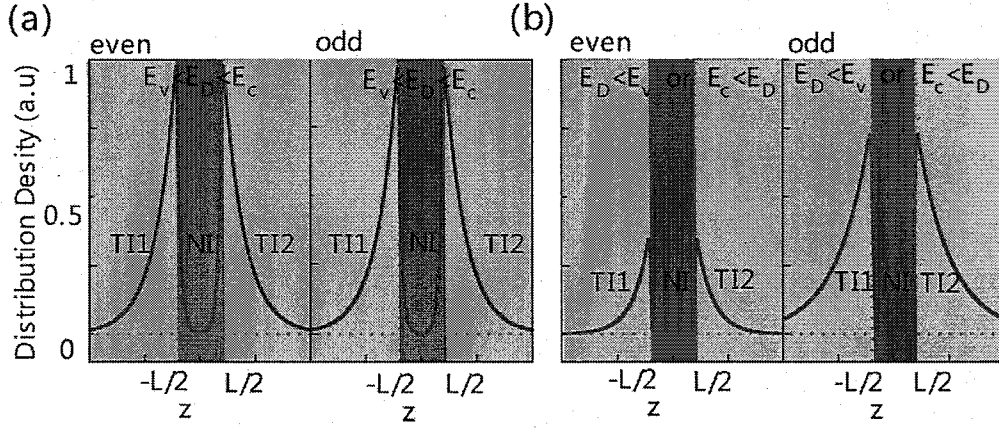


图 6.11 (a) $U_0=0.217$ eV ($E_v < E_D < E_c$)时狄拉克点信号主要集中在界面处拓扑绝缘体部分。(b) $U_0=0.5$ eV ($E_D < E_v$)或 $U_0=0.1$ eV ($E_D > E_c$), 狄拉克点信号主要集中在普通绝缘体部分。

Fig 6.11 (a) The appearance of Dirac cone mainly at the TI sides around the TI/Ni interfaces when $U_0=0.217$ eV ($E_v < E_D < E_c$). (b)Dirac cone shifts to NI block when $U_0=0.5$ eV ($E_D < E_v$) or $U_0=0.1$ eV ($E_D > E_v$).

当 E_D 落在普通绝缘体能带中 ($E_D < E_v^\Gamma$ 或 $E_D > E_c^\Gamma$), 普通绝缘体起着是一个势阱的作用, 此时狄拉克点的信号在普通绝缘体中的分布概率非常大, 如图 6.11(b) 所示, 狄拉克点在普通绝缘体部分沿 z 方向以平面波的震荡形式分布。对于偶宇称, $z=0$ 处出现一个峰值; 对于奇宇称, $|\Psi(z=0)|^2 = 0$, 即 $z=0$ 处出现的概率为零。当然, 这里处理的是对称性极高的特殊情况, 真实情况应该是奇宇称和偶宇称的叠加, 这意味着在普通绝缘体部分沿 z 方向狄拉克点的位置是可以调控的。

通过本章 6.5.1 节中普通绝缘体部分的波函数表达式可以知道, 指数 $e^{\omega_{1,2}z}$ 在 z 方向的分布起着决定性的作用。当 $E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$ 时, $\omega_{1,2}$ 为实数, 波函数在向普通绝缘体传播时随着传播深度的增加而成衰减的趋势; 当 $E_D < E_v^\Gamma$ 或 $E_D > E_c^\Gamma$ 时, $\omega_{1,2}$ 为一个纯虚数, 波函数在普通绝缘体中成平面波的形式。

对比超晶格 TI1/Ni/TI2 和 TI/Ni/TI 的能带结构可以发现, 狄拉克点的偶合作用可以分为两种情况。如图 6.12(a)所示, 当被普通绝缘体隔开的两个狄拉克点

具有相同的手性时，两个狄拉克点之间的耦合作用不会相互抵消。当被普通绝缘体隔开的两个狄拉克点具有相反的手性时，两个狄拉克点之间的耦合作用会使两个狄拉克点相互抵消而会打开一个能隙，如图 6.12(b)。因此当普通绝缘体起量子阱作用时，超晶格狄拉克点不会出现。由于实际材料的限制，迄今为止还没有在现实材料中找到与 TI1/NI/TI2 超晶格相应的实例。

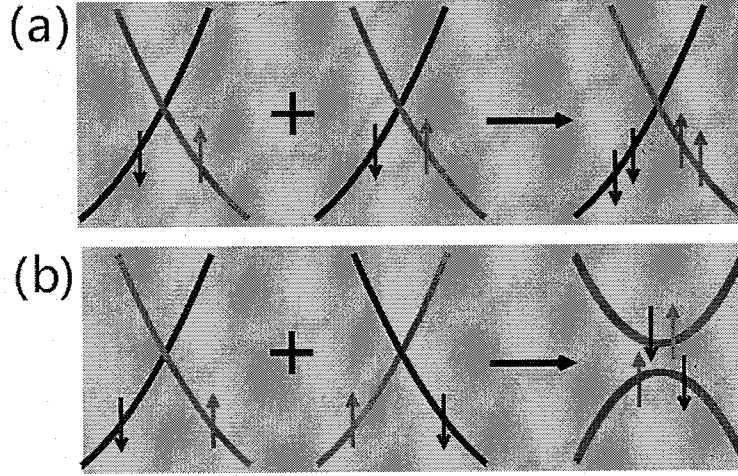


图 6.12 狄拉克点的两种耦合方式：(a) 两个狄拉克点手性相同；(b) 两个狄拉克点的手性相反。

Fig 6.12 Two types of coupling effects. (a) Two Dirac cones with the same chirality; (b) Two Dirac cones with opposite chirality.

6.3 异质结 TI/NI/Vacuum

6.3.1 有效模型哈密顿量分析

下面将模型扩展到拓扑绝缘体和普通绝缘体的异质结构。取体系哈密顿量为 (即将上面超晶格模型的一边的拓扑绝缘体部分用真空替代):

$$H = \begin{cases} H_{TI} & (z \leq 0) \\ H_{NI} & (0 < z \leq L) \\ \infty & (z \geq L) \end{cases} \quad (6.25)$$

设拓扑绝缘体和普通绝缘体两个区域 $z \leq 0$ 和 $0 < z \leq L$ 的波函数分别为 $\psi_I(z, \vec{k})$ 和 $\psi_{II}(z, \vec{k})$ ，利用连续性边界条件

$$\begin{cases} \psi_I(z \rightarrow -\infty) = 0 \\ \psi_I(0) = \psi_{II}(0) \\ \frac{\partial \psi_I(z)}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{\partial \psi_{II}(z)}{\partial z} \Big|_{z=0} \\ \psi_{II}(L) = 0 \end{cases} \quad (6.26)$$

可以得到 $E(\bar{k})$ 关系的超流方程

$$A_2^2 k^2 J_1 J_2 J_3 J_4 (\lambda_2 - \lambda_1)^2 = (\lambda_1 G_2 J_3 J_4 - \lambda_2 J_1 J_2 G_1)(\lambda_1 G_4 J_2 J_1 - \lambda_2 J_3 J_4 G_3) \quad (6.27)$$

和两部分的波函数：

$$\begin{cases} \Psi_I(z) = c \begin{pmatrix} -\frac{\lambda_2 J_1}{\lambda_1 J_3} G_1 + A_2^2 k^2 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} P J_1 J_4 \\ i A_1 \lambda_2 \frac{J_1}{J_3} \\ i A_1 A_2 k_+ \lambda_2 P J_1 J_4 \\ -A_2 k_+ \left(\frac{\lambda_2 J_1}{\lambda_1 J_3} - G_3 \frac{\lambda_2}{\lambda_1} P J_1 J_4 \right) \end{pmatrix} e^{\lambda_1 z} + c \begin{pmatrix} G_2 - A_2^2 k^2 P J_1 J_2 \\ (-i A_1 \lambda_2) \\ -i A_1 A_2 k_+ \lambda_2 P J_1 J_2 \\ (A_2 k_+) [1 - G_4 P J_1 J_2] \end{pmatrix} e^{\lambda_2 z} \quad (z \leq 0) \\ \Psi_{II}(z) = c \begin{pmatrix} c e_1 \frac{e^{\omega_1(z-2L)}}{(e^{-2\omega_1 L} - 1)} \\ c e_2 \frac{e^{\omega_2(z-2L)}}{(e^{-2\omega_2 L} - 1)} \\ c e_3 \frac{e^{\omega_1(z-2L)}}{(e^{-2\omega_1 L} - 1)} \\ c e_4 \frac{e^{\omega_2(z-2L)}}{(e^{-2\omega_2 L} - 1)} \end{pmatrix} - c \begin{pmatrix} c e_1 \frac{e^{-\omega_1 z}}{(e^{-2\omega_1 L} - 1)} \\ c e_2 \frac{e^{-\omega_2 z}}{(e^{-2\omega_2 L} - 1)} \\ c e_3 \frac{e^{-\omega_1 z}}{(e^{-2\omega_1 L} - 1)} \\ c e_4 \frac{e^{-\omega_2 z}}{(e^{-2\omega_2 L} - 1)} \end{pmatrix} \quad (0 < z < L) \end{cases} \quad (6.28)$$

其中

$$\begin{cases} c e_1 = \left[-\frac{\lambda_2 J_1''}{\lambda_1 J_3''} G_1 + G_2 + A_2^2 k^2 \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)(\lambda_2 J_4'' - \lambda_1 J_2'') J_1''}{\lambda_1 (G_4 \lambda_1 J_2'' J_1'' - \lambda_2 J_4'' J_3'' G_3)} \right] \\ c e_2 = -i A_1 \lambda_2 \left(1 - \frac{J_1''}{J_3''} \right) \\ c e_3 = i A_1 A_2 k_+ \lambda_2 \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) J_1'' (J_4'' - J_2'')}{(G_4 \lambda_1 J_1'' J_2'' - \lambda_2 J_4'' J_3'' G_3)} \\ c e_4 = A_2 k_+ \left[-\frac{\lambda_2 J_1''}{\lambda_1 J_3''} + 1 + \frac{\lambda_2 (\lambda_1 - \lambda_2) J_1'' J_4''}{\lambda_1 (G_4 \lambda_1 J_1'' J_2'' - \lambda_2 J_3'' J_4'' G_3)} G_3 - \frac{(\lambda_1 - \lambda_2) J_1'' J_2''}{(G_4 \lambda_1 J_1'' J_2'' - \lambda_2 J_4'' J_3'' G_3)} G_4 \right] \end{cases}$$

$$\begin{cases} J_1'' = [\lambda_2(e^{-2\omega_2 L} - 1) - \omega_2(e^{-2\omega_2 L} + 1)] \\ J_2'' = [\lambda_1(e^{-2\omega_1 L} - 1) - \omega_1(e^{-2\omega_1 L} + 1)] \\ J_3'' = [\lambda_1(e^{-2\omega_2 L} - 1) - \omega_2(e^{-2\omega_2 L} + 1)] \\ J_4'' = [\lambda_2(e^{-2\omega_1 L} - 1) - \omega_1(e^{-2\omega_1 L} + 1)] \end{cases}, \quad P = \frac{(\lambda_1 - \lambda_2)}{(\lambda_1 J_1 J_2 G_4 - \lambda_2 J_3 J_4 G_3)}$$

(6.29)

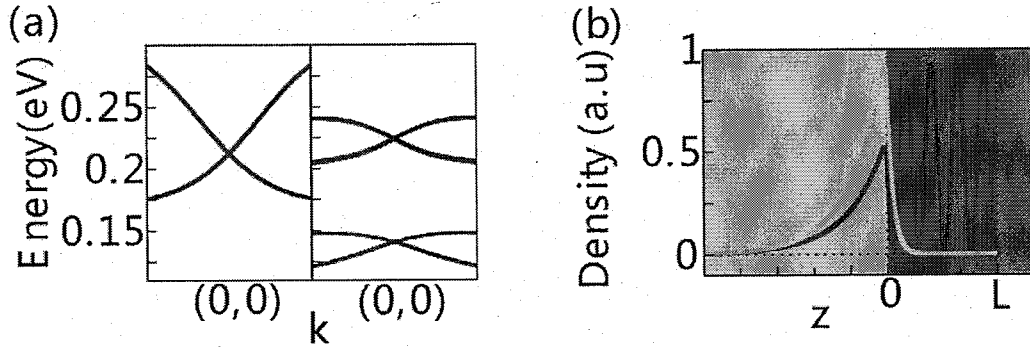


图 6.13 (a) 异质结能带图, 左侧为 $E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$ 的情况, 右侧为 $E_D < E_v^\Gamma$ 的情况。(b) 狄拉克费米子在实空间沿 z 轴的分布。

Fig 6.13 (a) Energy band dispersions of heterostructures: Left and right panels correspond to the cases with $E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$ and $E_D < E_v^\Gamma$, respectively. (b) Distribution of Dirac Fermions along the z direction.

求解超流方程(6.27)可以得到异质结的能带关系。由于在这个模型中, 时间反演对称没有被破坏, 因此狄拉克点总是会存在, 如图 6.13(a)所示。但是对于狄拉克点分布情况则有所不同, 如图 6.13(b)所示。在图中黄色曲线代表 $E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$ 的情况; 蓝色曲线代表 $E_D < E_v^\Gamma$ 的情况。当 $E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$ 时, 狄拉克点落在普通绝缘体的带隙 E_g^Γ 中, 此时普通绝缘体所起的作用是量子势垒, 狄拉克点封锁在拓扑绝缘体部分。当 $E_D < E_v^\Gamma$ 或 $E_D > E_c^\Gamma$ 时, 狄拉克点与普通绝缘体的能带交叠, 此时普通绝缘体为一个量子阱, 狄拉克点的信号会以平面波的形式在普通绝缘体中分布。

6.3.2 第一原理计算

在关于超晶格的第一原理计算中, 已经得出结论, 对于超晶格 $\text{Bi}_2\text{Se}_3 | \text{X}_2\text{O}_3$,

E_D 落在 X_2O_3 的带隙中, 满足 $E_v^r < E_D < E_c^r$; 而对于超晶格 $Bi_2Se_3|Sb_2Se_3$, E_D 与 Sb_2Se_3 的导带或价带发生交叠。因此由效模型哈密顿量的分析可以推断, 对于异质结 $Bi_2Se_3|X_2O_3|Vacuum$, 由于势垒的作用, 狄拉克点信号应该主要集中在界面处的 Bi_2Se_3 部分, 而对于异质结 $Bi_2Se_3|Sb_2Se_3|Vacuum$, 由于势阱的作用, 狄拉克点信号可以通过类似于平面波的形式传输到普通绝缘体 Sb_2Se_3 部分。

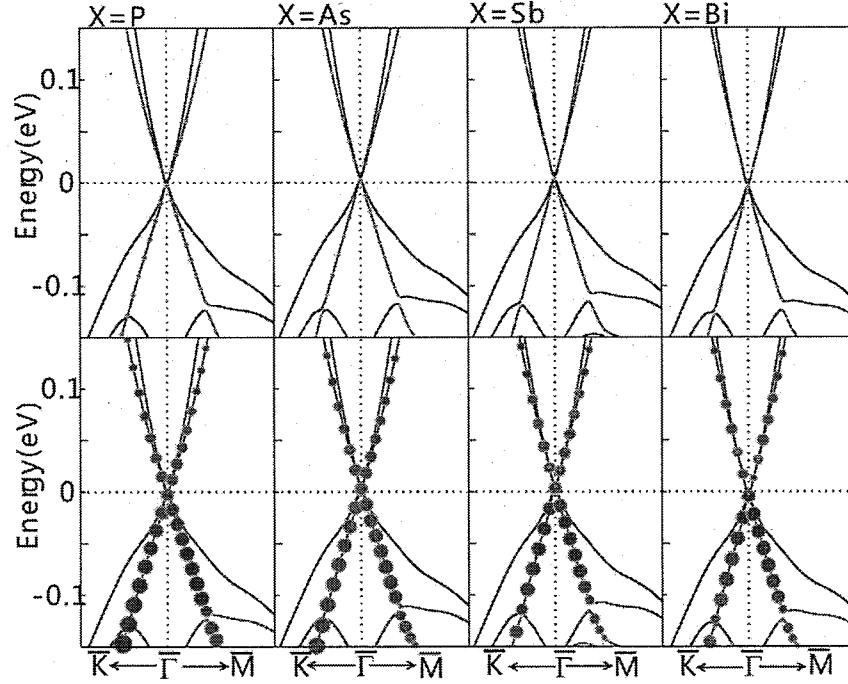


图 6.14 第一原理计算的 $Bi_2Se_3|Sb_2Se_3|Vacuum$ 异质结能带结构。其中 Bi_2Se_3 的厚度为 6QL 而 X_2O_3 的厚度为 1 QL。

Fig 6.14 Band structures of the $Bi_2Se_3|X_2O_3|Vacuum$ heterostructure. The thickness of Bi_2Se_3 is 6 QLs and NI part is 1 QL.

第一原理的计算可以对以上模型分析结果给出直接的证明, 如图 6.14 和 6.15 所示。为了能够与超晶格的第一原理计算结论对比, 异质结的晶体结构直接取超晶格晶体结构在界面处的开放边界条件。

在图 6.14 中, 从左到右依次给出了四种异质结 $6Bi_2Se_3|Sb_2Se_3|Vacuum$ 、 $6Bi_2Se_3|Sb_2O_3|Vacuum$ 、 $6Bi_2Se_3|As_2O_3|Vacuum$ 和 $6Bi_2Se_3|P_2O_3|Vacuum$ 的电子能带结构, 并且将界面处普通绝缘体和拓扑绝缘体在组成能带的波函数中的比例通过红色圆点的大小给出, 图上面一行红点的大小代表 X_2O_3 原子层对能带的贡

献, 下面一行的红点大小代表界面处 1 QL 的 Bi_2Se_3 对能带的贡献。由于没有破坏时间反演对称, 狄拉克点始终存在, 但是 z 方向中心反演对称的破坏导致了能带的劈裂, 使拓扑绝缘体上下两个表面的狄拉克点不再重合, 通常称其为 Rashba 效应。对于狄拉克费米子信号在实空间的分布情况, 四种异质结给出一致的结论。对于四种异质结 $6\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3|\text{Vacuum}$, 普通绝缘体 X_2O_3 部分对组成界面狄拉克点能带的波函数的权重比例几乎为零, 狄拉克点费米子完全封锁在拓扑绝缘体部分, 因此普通绝缘体 X_2O_3 对 6 个 QL 厚的 Bi_2Se_3 表面狄拉克点的作用是势垒。

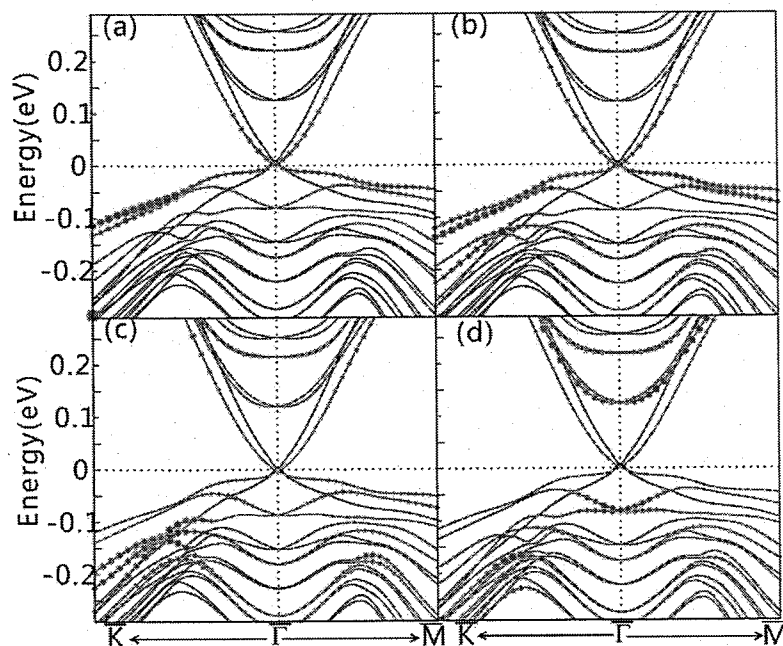


图 6.15 $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3|\text{Vacuum}$ 异质结的电子能带结构, 以及狄拉克点在 z 轴方向的分布情况。

其中拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的厚度为 6 QL, 普通绝缘体 Sb_2Se_3 的厚度为 3 QL。

Fig 6.15 Band structures of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{Sb}_2\text{Se}_3|\text{Vacuum}$ heterostructure and the distribution of Dirac Fermions along the z direction. Bi_2Se_3 and Sb_2Se_3 blocks are 6 QLs and 3 QLs, respectively.

在图 6.15 中给出了异质结 $6\text{Bi}_2\text{Se}_3|3\text{Sb}_2\text{Se}_3|\text{Vacuum}$ 的电子能带结构, 与 $6\text{Bi}_2\text{Se}_3|\text{X}_2\text{O}_3|\text{Vacuum}$ 相比, 异质结 $6\text{Bi}_2\text{Se}_3|3\text{Sb}_2\text{Se}_3|\text{Vacuum}$ 同样由于 Rashba 效应, Bi_2Se_3 两表面的狄拉克点发生劈裂。但是狄拉克费米子在实空间的分布则完全不同。如图 6.15 所示, 图(a)、(b)、(c)和(d)中的红点大小分别代表从真空开始沿 $\text{Sb}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的方向每个 QL 原子层对能带波函数的贡献。从中可以发现, 在 $6\text{Bi}_2\text{Se}_3|3\text{Sb}_2\text{Se}_3|\text{Vacuum}$ 界面处狄拉克点的信号几乎全部传播到普通绝缘体

Sb_2Se_3 中，并且在三个QL的 Sb_2Se_3 中每个QL几乎是平均分布，此结果与文献^[149,152]一致。按照模型中的结论， Sb_2Se_3 在异质结中对狄拉克点信号来说是一个量子阱，而携带狄拉克点信号的波函数在其中以平面波的形式传播。因此第一原理的计算和模型哈密顿量的分析给出一致的结论。

6.4 小结

通过模型哈密顿量和第一原理的计算，分析了狄拉克点在由拓扑绝缘体和普通绝缘体组成的超晶格和异质结中的状态，详细的结论列在表 6.1 中。

表 6.1 对拓扑绝缘体和普通绝缘体组成的超晶格和异质结中狄拉克点的状态。其中 L 代表普通绝缘体的厚度； E_D 代表拓扑绝缘体表面狄拉克点的能级； E_c^Γ 和 E_v^Γ 分别代表普通绝缘体在 Γ 点的导带底和价带顶。

Table 6.1 States of Dirac cone in TI and NI based superlattice and hetrostructures. L represents the NI thickness; E_D represents the energy level of TI surface Dirac cone; E_c^Γ and E_v^Γ represent the top of valence bands and bottom of conduction bands at Γ point.

普通绝缘体和拓扑绝缘体的结合形式	超晶格中相邻两狄拉克点的手性	普通绝缘体 ($L \rightarrow 0$)	$E_v^\Gamma < E_D < E_c^\Gamma$	$E_D > E_c^\Gamma$ 或 $E_D < E_v^\Gamma$
超晶格(TI/NI/TI)	相反	无界面狄拉克点	狄拉克点在拓扑绝缘体的界面 (如果 L 足够大)	无界面狄拉克点
	相同	有界面狄拉克点		狄拉克点在普通绝缘体部分
异质结(TI/NI/Vacuum)		有界面狄拉克点		

计算发现，狄拉克点 E_D 和普通绝缘体的能带匹配起着关键性作用。当 E_D 处于普通绝缘体的带隙中时，普通绝缘体在体系中起一个量子势垒作用，总可以通过调节普通绝缘体的能带大小和其薄膜厚度而得到超晶格界面狄拉克点。与其相应的异质结中，狄拉克点的信号则被封锁在界面处的拓扑绝缘体部分。当 E_D 和普通绝缘体的能带发生交叠时，普通绝缘体在体系中起一个量子势阱作用，超晶格界面狄拉克点永远都不会出现，无论普通绝缘体的带隙多大和薄膜有多厚。而与其相对应的异质结，狄拉克点可以通过平面波的形式在普通绝缘体中分布。当

被普通绝缘体分开的两个狄拉克点具有相同的手性时, 无论 E_D 和普通绝缘体的能带匹配如何, 超晶格狄拉克点总是存在。但超晶格狄拉克点在实空间中的分布却强烈的依赖于能带匹配。当 $E_v^r < E_D < E_c^r$ 时, 狄拉克点主要分布在界面处的拓扑绝缘体部分, 而当 $E_D < E_v^r$ 或 $E_D > E_c^r$ 时, 狄拉克点主要集中在普通绝缘体部分。

6.5 附录: 拓扑绝缘体有效哈密顿量模型本征矢量

对于拓扑绝缘体的哈密顿, 设其波函数的形式为 $\psi_T = \psi_T^\lambda e^{\lambda z}$, 求解 Schrödinger 方程

$$H_T(-i\partial_z, \vec{k})\psi_T = E\psi_T \quad (6A.1)$$

去掉指数部分, 可以得到

$$H_T(-i\lambda, \vec{k})\psi_T^\lambda = E\psi_T^\lambda \quad (6A.2)$$

此时 $H(-i\lambda, \vec{k})$ 的形式为

$$H(-i\lambda, \vec{k}) = \begin{pmatrix} L_1 - D_- \lambda^2 & -iA_1 \lambda & 0 & A_2 k_- \\ -iA_1 \lambda & L_2 - D_+ \lambda^2 & A_2 k_- & 0 \\ 0 & A_2 k_+ & L_1 - D_- \lambda^2 & iA_1 \lambda \\ A_2 k_+ & 0 & iA_1 \lambda & L_2 - D_+ \lambda^2 \end{pmatrix} \quad (6A.3)$$

其中 $L_1 = C + M + (D_2 - B_2)k^2$, $L_2 = C - M + (D_2 + B_2)k^2$, $D_\pm = D_1 \pm B_1$ 。方程(6A.2)有非平凡解的条件为:

$$\det[H(\vec{k}, -i\lambda) - E] = 0 \quad (6A.4)$$

求解此方程可以得到参数 λ 和能连 E 的关系^[150]:

$$\lambda = \pm \left[-\frac{F}{2D_+ D_-} \pm \frac{R^{1/2}}{2D_+ D_-} \right]^{1/2} \quad (6A.5)$$

其中

$$\begin{cases} F = A_1^2 + D_+(E - L_1) + D_-(E - L_2) \\ R = F^2 - 4D_+ D_- ((E - L_1)(E - L_2) - A_2^2 k_+ k_-) \end{cases} \quad (6A.6)$$

求解本征方程(6A.2)得到能量本征值：

$$\begin{cases} E_1 = \frac{1}{2} \left\{ L_1 + L_2 - D_- \lambda^2 - D_+ \lambda^2 - \left[4A_2^2 k_+ k_- - 4A_1^2 \lambda^2 + ((L_1 - L_2) + (D_+ - D_-) \lambda^2)^2 \right]^{1/2} \right\} \\ E_2 = \frac{1}{2} \left\{ L_1 + L_2 - D_- \lambda^2 - D_+ \lambda^2 - \left[4A_2^2 k_+ k_- - 4A_1^2 \lambda^2 + ((L_1 - L_2) + (D_+ - D_-) \lambda^2)^2 \right]^{1/2} \right\} \\ E_3 = \frac{1}{2} \left\{ L_1 + L_2 - D_- \lambda^2 - D_+ \lambda^2 + \left[4A_2^2 k_+ k_- - 4A_1^2 \lambda^2 + ((L_1 - L_2) + (D_+ - D_-) \lambda^2)^2 \right]^{1/2} \right\} \\ E_4 = \frac{1}{2} \left\{ L_1 + L_2 - D_- \lambda^2 - D_+ \lambda^2 + \left[4A_2^2 k_+ k_- - 4A_1^2 \lambda^2 + ((L_1 - L_2) + (D_+ - D_-) \lambda^2)^2 \right]^{1/2} \right\} \end{cases} \quad (6A.7)$$

和与之对应的本征矢量：

$$\begin{cases} \psi_{TI}^{\lambda_1} = \begin{pmatrix} D_+ \lambda^2 - L_2 + E_1 \\ -iA_1 \lambda \\ 0 \\ A_2 k_+ \end{pmatrix}; \psi_{TI}^{\lambda_2} = \begin{pmatrix} -iA_1 \lambda \\ D_- \lambda^2 - L_1 + E_2 \\ A_2 k_+ \\ 0 \end{pmatrix} \\ \psi_{TI}^{\lambda_3} = \begin{pmatrix} D_+ \lambda^2 - L_2 + E_3 \\ -iA_1 \lambda \\ 0 \\ A_2 k_+ \end{pmatrix}; \psi_{TI}^{\lambda_4} = \begin{pmatrix} -iA_1 \lambda \\ D_- \lambda^2 - L_1 + E_4 \\ A_2 k_+ \\ 0 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (6A.8)$$

所以 $E_1 = E_2$, $E_3 = E_4$; $\psi_{TI}^{\lambda_1}$ 与 $\psi_{TI}^{\lambda_2}$ 线性相关, $\psi_{TI}^{\lambda_3}$ 与 $\psi_{TI}^{\lambda_4}$ 线性相关。所以, 对同样的能量 E , 有两个线性独立本征矢量：

$$\psi_{TI}^{\lambda_1} = \begin{pmatrix} D_+ \lambda^2 - L_2 + E \\ -iA_1 \lambda \\ 0 \\ A_2 k_+ \end{pmatrix}, \quad \psi_{TI}^{\lambda_2} = \begin{pmatrix} -iA_1 \lambda \\ D_- \lambda^2 - L_1 + E \\ A_2 k_+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6A.9)$$

因为 $\lambda_{1,2} = \pm \left[-\frac{F}{2D_+ D_-} - \frac{R^{1/2}}{2D_+ D_-} \right]^{1/2}$, $\lambda_{3,4} = \pm \left[-\frac{F}{2D_+ D_-} + \frac{R^{1/2}}{2D_+ D_-} \right]^{1/2}$, 所以一共有八个独立的基。取 $\beta = \pm$, $\alpha = 1, 2$, $\lambda_{1,2} = \pm \left[-\frac{F}{2D_+ D_-} + (-)^{\alpha-1} \frac{R^{1/2}}{2D_+ D_-} \right]^{1/2}$ 。则 ψ_{TI}^{λ} 的广

义形式为：

$$\psi_{TI}^{\alpha\beta 1} = \begin{pmatrix} D_+ \lambda_\alpha^2 - L_2 + E \\ -iA_1(\beta \lambda_\alpha) \\ 0 \\ A_2 k_+ \end{pmatrix}, \quad \psi_{TI}^{\alpha\beta 2} = \begin{pmatrix} -iA_1(\beta \lambda_\alpha) \\ D_- \lambda_\alpha^2 - L_1 + E \\ A_2 k_+ \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6A.10)$$

这两个本征矢量与文献^[150]有所不同，这是因为本征矢量存在相位不确定性。这样，通解表示为八个基的线性组合：

$$\Psi_{TI} = \sum_{\alpha=1,2} \sum_{\beta=+,-} \sum_{\gamma=1,2} c_{TI}^{\alpha\beta\gamma} \psi_{\alpha\beta\gamma}^{TI} e^{\beta\lambda_{\alpha}z} \quad (6A.11)$$

第七章 结论

本文以能带拓扑理论为基础,以第一原理计算、紧束缚近似模型和 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 模型哈密顿量为工具对包括拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体和狄拉克拓扑半金属在内的拓扑材料及其部分性质进行了探索。

通过第一原理的计算一共发现了两类拓扑绝缘体,一种是三元系统反钙钛矿结构的 $M_3\text{BiN}$ ($M=\text{Ca}$ 和 Sr),在晶格应力和自旋轨道耦合效应的共同作用下,实现 s 轨道和 p 轨道之间的能带反转,其中伴随着普通绝缘体到拓扑绝缘体的拓扑相变;另一种是二元系的 Sr_2Pb ,其为正交结构,在自旋轨道耦合和晶体场的作用下体系打开一个由反转的 Pb-s 和 Pb-p 构成的非平庸带隙,使 Sr_2Pb 处于拓扑非平庸态。表面态电子结构的计算发现,由于时间反演对称的保护,它们的表面出现单独的狄拉克点。

结合 Fu Liang 提出的拓扑晶体绝缘体理论,通过第一原理和紧束缚近似模型哈密顿量,从拓扑等价性、拓扑不变量(镜面陈数)和表面电子结构的角度对 SnSe 和 SnS 进行了分析。发现 SnSe 和 SnS 处于镜面对称保护的拓扑非平庸态,它们属于拓扑晶体绝缘体,在垂直于镜面 $\{110\}$ 的表面上存在偶数个狄拉克点。

受拓扑绝缘体 Sr_2Pb 的启发,通过与物理所方忠研究员小组合作,我们对 $A_3\text{Bi}$ ($A=\text{Li}$ 、 Na 、 K 、 Rb 和 Cs)的电子结构和拓扑属性进行了分析。经过计算研究了一个新的狄拉克拓扑半金属材料家族(Na_3Bi 、 K_3Bi 和 Rb_3Bi),表明它们同时具有非平庸的体带隙(Γ 点)和三维狄拉克锥,处于金属的拓扑非平庸态。此外,三维狄拉克锥的出现强烈地依赖于薄膜的厚度,其原因是在垂直于 $[0001]$ 的方向取开放性边界条件的同时会破坏掉晶体沿 c 轴方向的三重旋转对称性,只有当材料的尺寸足够大时,三维狄拉克锥才会出现。

利用 $\vec{k} \cdot \vec{p}$ 模型哈密顿量,对拓扑绝缘体和普通绝缘体组成的超晶格与异质结构建立了模型。通过对模型的分析,发现超晶格界面狄拉克点的出现强烈地依赖于拓扑绝缘体和普通绝缘体之间的能带匹配,当拓扑绝缘体的表面狄拉克点位于普通绝缘体的带隙内时,超晶格界面狄拉克点总可以通过调节普通绝缘体的厚度和带隙大小来实现,这时普通绝缘体相当于一个量子势垒,将两个表面狄拉克点

隔离开。在相应的异质结中，狄拉克点封锁在拓扑绝缘体的界面部分。相反，如果拓扑绝缘体的表面狄拉克点淹没在普通绝缘体能带中时，普通绝缘体相当于一个量子阱，被普通绝缘体分开的两个狄拉克点会漂移到普通绝缘体内部并发生耦合而抵消，在相应的异质结中狄拉克费米子信号会以平面波的形式转移到普通绝缘体。模型分析的结论与第一原理计算的结果一致。