

磁性外尔半金属材料研究现状与展望

周丽琴^{1,2} 徐远锋³ 翁红明^{1,2,4,†} 方忠^{1,2}

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家研究中心 北京 100190)

(2 中国科学院大学 北京 100049)

(3 马克斯·普朗克微观结构物理研究所 哈勒 06120 德国)

(4 松山湖材料实验室 东莞 523808)

2020-11-22收到

† email: hmweng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20201202

Magnetic Weyl semimetal materials

ZHOU Li-Qin^{1,2} XU Yuan-Feng³ WENG Hong-Ming^{1,2,4,†} FANG Zhong^{1,2}

(1 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3 Max Planck Institute of Microstructure Physics, Halle 06120, Germany)

(4 Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China)

摘要 外尔半金属是拓扑半金属家族中的一员。理想的外尔半金属费米面附近有且仅有非简并价带和导带形成的孤立能带交叉点，其低能激发准粒子可以用描述手性外尔费米子的外尔方程来刻画。在三维固体中形成外尔半金属态需要破缺时间反演、中心反演以及它们的组合对称操作。外尔点(即能带交叉点)具有拓扑稳定性和确定的手性或磁荷，且左右手性外尔点需成对出现。非磁性外尔半金属 TaAs 家族材料的发现，使得研究具有手征性的电子态，及其导致的新物性、新现象成为可能。与非磁性外尔半金属相比，磁性外尔半金属可以仅仅具有一对外尔点，是最简单的外尔半金属，有利于物理机理的分析。磁性外尔半金属可用于实现具有本征磁性的量子反常霍尔效应，提供了通过外磁场来调控外尔点及其相关效应的新手段。文章介绍了磁性外尔半金属的理论模型、拓扑数计算等基本原理论，简要回顾了一些典型材料的理论计算和实验研究进展，并介绍了磁性拓扑量子化学理论和磁性拓扑材料的高通量计算，最后讨论了磁性外尔半金属的发展前景和未来的研究方向。

关键词 磁性外尔半金属，第一性原理计算，量子反常霍尔效应

Abstract A Weyl semimetal (WSM) is a member of the topological semimetal family. An ideal WSM has, and only has, isolated band crossing points formed by the nondegenerate valence and conduction bands near the Fermi level. The low energy excitation of its quasiparticles can be characterized by the Weyl equation describing the chiral Weyl fermions. The formation of WSM states in three-dimensional solids requires breaking of the time reversal symmetry, inversion symmetry, and their combined symmetry. The Weyl point, i.e., the band crossing point, has topological stability and definite chirality or magnetic charge, and the left- and right-handed chiral Weyl points must appear in pairs. The discovery of the nonmagnetic Weyl semimetal TaAs family of materials makes it possible to study the electronic states with chiral properties and the new physical properties and phenomena caused by them. Compared with nonmagnetic WSMs, magnetic Weyl semimetals can have one pair of Weyl points, which is the simplest type and is useful for the analysis of physical mechanism. They can be used to realize the quantum anomalous Hall effect with intrinsic magnetism, which provides a new means to control Weyl points and

related effects through the outer magnetic field. In this work we introduce the basic principles of magnetic WSMs, including a theoretical model and calculation of the topological number, then review the theoretical predictions and experimental studies of some typical materials, as well as the latest developments in magnetic topological quantum chemistry and high-throughput calculations of magnetic topological materials. Finally, we discuss the prospects for magnetic WSMs and future research directions.

Keywords magnetic Weyl semimetal, first-principles calculation, quantum anomalous Hall effect

1 引言

近年来,在凝聚态物理学领域中,针对材料拓扑相的研究发展十分迅速^[1]。2005年Kane和Mele提出时间反演对称可以导致拓扑不变量 Z_2 来标识绝缘体的拓扑相^[2],不同于陈数或TKNN数等用来标识破缺时间反演对称的整数量子霍尔效应或量子反常霍尔效应。对于 Z_2 非平庸的拓扑绝缘体来说,其体态虽然和普通绝缘体一样有能隙,但在表面上却存在无能隙的线性色散表面态。该表面电子态在保持时间反演对称微扰下具有拓扑稳定性,电子的自旋与动量相互锁定,在开发低能耗、多功能新型电子自旋器件方面具有潜在应用价值。

这样的对称性保护的拓扑分类既可以从时间反演推广到更多的晶体对称,也可以从绝缘体推广到金属体系,从而导致拓扑金属态。理想拓扑金属的费米能级附近有且仅有导带和价带形成的交点或交线,具有零费米能态密度或完全补偿的电子或空穴载流子,因此称之为拓扑半金属。当前,拓扑半金属家族按照能带交叉点的简并度和分布情况,可以分为狄拉克(Dirac)半金属^[3]、外尔(Weyl)半金属^[4, 5]和节线(nodal line)半金属^[6]、多重简并点半金属^[7]等。对于外尔半金属来说,它在费米能级附近由非简并的导带和价带交叉形成狄拉克锥型线性色散,其低能激发可以用Hermann Weyl在1929年提出的外尔方程来描述^[8]。由于该方程用来描述具有特定手性,且无质量的外尔费米子,因此被称为外尔半金属。

根据不可行定理(no-go theorem),外尔半金属中具有相反手性的外尔点一定成对出现。当外尔

点投影到材料表面时,可以观察到相反手性的外尔点都由费米弧相连,而费米弧的数目由投影外尔点的拓扑荷决定,且上表面的费米弧会穿过体态的外尔点连接到下表面的费米弧来保持连续性,形成所谓的外尔轨道^[9]。外尔点是贝里曲率的源或漏,被认为是动量空间中的磁单极子,导致电子具有反常速度和轴子场电磁耦合等,从而引起反常的输运性质,包括反常霍尔效应^[10]、手性反常引起的负磁阻效应^[11]、磁场诱导的与表面外尔轨道相关的量子振荡^[12, 13]和非线性光学响应^[14, 15]等。

外尔半金属一般分为两类:破坏时间反演对称性(T)的磁性外尔半金属和破坏空间反演对称性(P)的非磁性外尔半金属。如果系统满足联合对称性 $P \cdot T$,由于Kramers定理,能带在布里渊区中处处自旋简并,外尔点将会彼此重合变成四重简并的狄拉克点^[16]。因此要想获得外尔半金属,必须破缺其中某一种对称性。人们首先实现的外尔半金属是中心反演破缺的非磁性外尔半金属,理论预言^[17]和实验测量^[18, 19]均表明TaAs家族材料是外尔半金属,而时间反演对称性破缺的磁性外尔半金属是最早在理论上提出的^[4, 5, 20, 21],但直到最近才有材料被理论和实验所确定^[22-24]。磁性外尔半金属与陈绝缘体密切相关,可以用于实现量子反常霍尔效应(QAHE);它还允许存在最少数量的外尔点(即一对手性相反的外尔点),从而有利于外尔半金属的理论和实验研究;对于具有空间反演对称性的磁性材料,人们还可以通过计算布里渊区8个时间反演不变点(TRIM)上的占据态波函数的宇称本征值来判断部分外尔点的存在,从而极大地简化了对外尔半金属材料的搜索。

本文综述了近年来国内外磁性外尔半金属的

研究进展, 包括最近首次被实验证实的磁性外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ ^[22, 23, 25], 以及磁性拓扑的最新进展——磁性拓扑量子化学的内容和磁性拓扑材料的高通量检索。最后对磁性拓扑电子体系的未来进行了展望。

2 磁性外尔半金属理论

2.1 破坏时间反演对称性的外尔半金属模型

我们考虑一个简立方晶格模型, 假设每个格点上都有一对宇称相反的局域轨道(譬如s、p轨道)。在此轨道基组下, 体系哈密顿量 $H(\mathbf{k})$ 在空间反演操作 τ_z 下保持不变, 即 $H(\mathbf{k})=\tau_z^{-1}H(-\mathbf{k})\tau_z$ 。该两带模型哈密顿量可以写为^[26]

$$H(\mathbf{k})=(2+\gamma-\cos k_x-\cos k_y-\cos k_z)\tau_z+(\sin k_x)\tau_x+(\sin k_y)\tau_y.$$

当 $|\gamma|<1$ 时, 两条能带在 $(0,0,\pm k_0)$ (其中 $\cos k_0=\gamma$)处相交, 形成一对手性相反的外尔点; 当 $|\gamma|>1$ 时, 等价于平庸的原子绝缘体; 当 $\gamma=0$ 时, $k_i=0$ 和 $k_i=\pi$ ($i=x, y, z$)平面的陈数分别为1和0, 也就意味着在 $k_i=0$ 和 $k_i=\pi$ 平面之间存在奇数个外尔点。因此可以看出, 从 $\gamma=-1$ 开始, 外尔点在布里渊区的边界产生, 随着 γ 的增大逐渐向布里渊区中心靠近, 当 $\gamma=1$ 时两个手性相反的外尔点湮灭在布里渊区中心^[27]。

图1(a)中显示的是当 $\gamma=0.5$ 时沿 k_z 轴的能带色散。如图1(b)所示, 当化学势 $E_F=0$ 时, 费米面仅由2个点 $(0,0,\pm k_0)$ 构成。当 E_F 增大时, 费米面逐渐由两个点变成两个包围外尔点的球形, 如果继续增大化学势, 两个球形会融合在一起形成一个花生状的费米面。与此同时, 由于导带的贝里曲率与价带的符号相反, 反常霍尔电导随着化学势的上升而减

小。最后, 当两条能带都被完全占据时, 所有能带上总的贝里曲率相互抵消, 费米面上的净陈数为零, 这种金属态就不是外尔半金属了。因此, 外尔点足够接近化学势对表现出外尔半金属的性质是非常重要的。

2.2 外尔点的陈数

考虑上述模型中 $|\gamma|<1$ 的情况, 此时在布里渊区的 k_z 轴上有一对手性相反的外尔点, 如图1(c)所示。假设有一个垂直于 k_z 的二维平面, 只要该平面不是恰好切过外尔点, 那么面内的能带都是完全打开能隙的, 可以用陈数来定义这个二维电子体系。我们将这个二维平面从 $k_z=-\pi$ 向 $k_z=\pi$ 移动, 就可以得到陈数关于 k_z 的变化^[26]。当平面经过外尔点时, 陈数应该变化 ± 1 (符号取决于外尔点的手性), 这是因为在外尔点处存在拓扑相变, 二维平面的带隙会先闭合再重新打开。如果化学势位于二维陈绝缘体的能隙内, 那么其边界上只有手性边缘态对费米面有贡献, 对于陈数非零的平面, 手性边缘态所贡献的费米面是孤立的

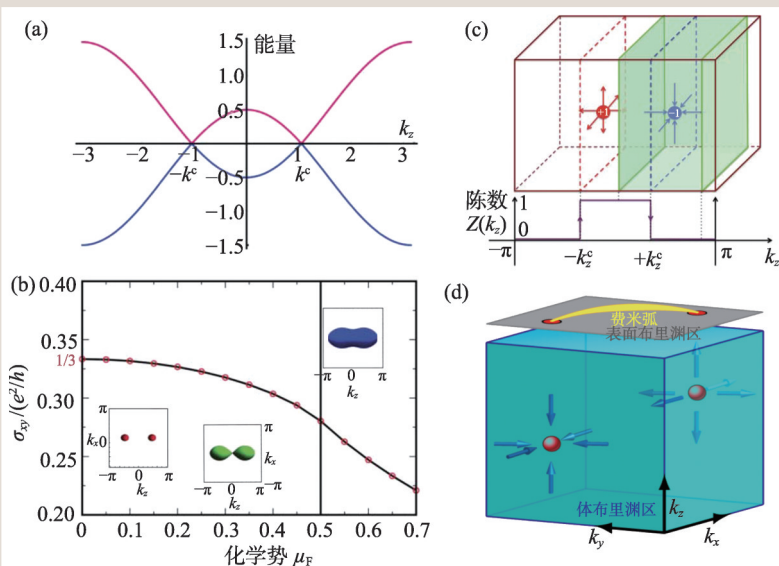


图1 磁性外尔半金属的基本性质 (a)磁性外尔半金属沿 k_z 方向的能带色散; (b)反常霍尔电导(AHC)与化学势位置的关系(内插图表示不同的费米面); (c)三维动量空间中的两个手性相反(± 1)的外尔点沿 k_z 的分布。底部函数图表示: 对于每个固定 k_z 的二维平面, 作为 k_z 函数的陈数 $Z(k_z)$ 的变化过程^[26]; (d)三维布里渊区中的外尔点和表面费米弧图^[27]

点。因此,在 (k_x, k_z) 面或 (k_y, k_z) 面上,随着 k_z 的变化这些点的轨迹就形成了连接两个外尔点的非闭合的费米弧,如图1(d)所示。如果在布里渊区中围绕外尔点构造一个封闭流形(即由两个平行平面和四个侧面组成的长方体),将贝里曲率在参数空间(k 空间)中的分布看作磁场,由于周期边界条件,流过四个侧面的磁通正好互相抵消。那么流过封闭流形的总磁通(除以 2π)就等于两个平行平面的陈数之差,也就是流形所包围的外尔点的手性(即 ± 1)。为了满足晶格的周期边界条件,如果存在陈数变化的一次正跳跃(+1),那么就会出现与之对应的负跳跃(-1),因此具有相反手性的外尔点必然会成对出现。这就是三维外尔半金属与二维陈绝缘体之间的关系,对于某些三维的外尔半金属材料来说,可以将其构造成为一个二维薄膜,将 k_z 量子化,在某些特定的厚度就有可能出现二维陈绝缘体,实现量子反常霍尔效应。

3 磁性外尔半金属材料的预测与实验

3.1 $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 和 HgCr_2Se_4

随着磁性外尔半金属的理论机制被提出,很多理论计算和实验工作开始尝试预测和寻找相应

的磁性晶体材料。2011年,有理论提出,具有非共线全进全出(AIAO)磁序的烧绿石结构体系 $A\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Y}$ 或某些稀土元素)可能是外尔半金属^[4]。以 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 为例,在第一性原理计算中,通过改变Ir原子上电子关联强度 U ,可使得该体系在费米能级附近存在外尔点;随着 U 逐渐增强,外尔点之间会逐渐靠近并发生湮灭,导致绝缘相。

过渡金属元素中5d轨道的强自旋轨道耦合、磁结构和电子关联都对理解烧绿石中的外尔半金属至关重要。实验已经证实了一些烧绿石的磁序为AIAO型^[28-31],但 $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($A=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Nd}$)在低温下被证明是绝缘体^[32-35]。实验发现, $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 在加压下出现了外尔半金属的临界相^[27, 33]。在 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 中用Rh替代Ir后可以观察到线性光电导^[34],也有实验通过替换不同的 A 离子来研究材料的光电导行为^[36]。对于 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$,在低温下可以通过某些调控转变为磁性外尔半金属相^[37, 38]。磁性外尔半金属的体态中存在外尔点意味着在表面或磁畴壁上会存在费米弧,因此磁畴壁是导电的。已有实验在 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 的磁畴壁上发现了很高的电导率,表现出外尔半金属相的特征^[39-41],但Yamaji和Imada研究组发现,即使在外尔点湮灭形成绝缘体的情况下,磁畴壁上的导电性仍然可能存在^[42]。总之,到目前为止还没有实验发现烧绿石晶体结构

中存在外尔半金属的直接证据,尤其是缺少能够观测能带结构的角分辨光电子能谱的实验证据。

2011年,铁磁尖晶石结构的 HgCr_2Se_4 被理论提出可以成为只有一对外尔点的外尔半金属^[5, 43]。第一性原理计算表明 HgCr_2Se_4 的铁磁相要比顺磁相更稳定。如图2(a)所示,在不考虑自旋轨道耦合(SOC)时,自旋向上的能带存在能隙,而自旋向下的能带在 Γ 点附近存在交点,这表明系统接近于“零带隙半金属”,也意味着在 Γ 点附近存在反带;考虑SOC且磁化方向沿着 k_z 方向,如图2(d)所示, Γ 点附近的能带存在A、B两

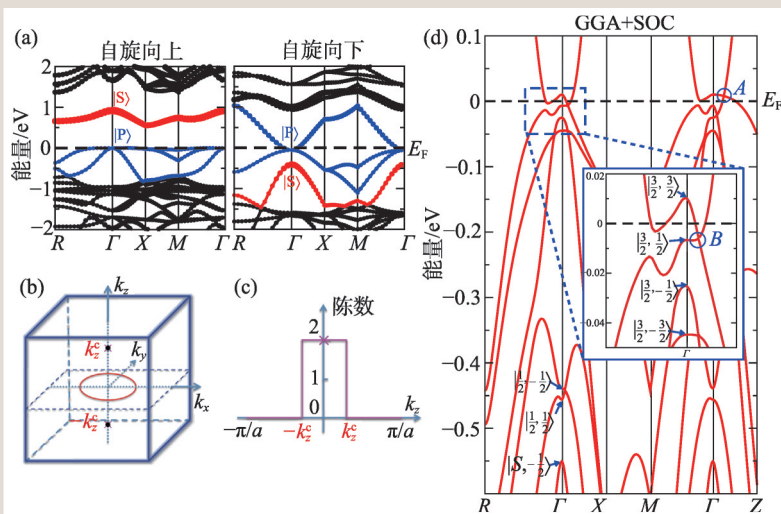


图2 HgCr_2Se_4 的电子结构与外尔点 (a)不考虑SOC时的能带(分为自旋向上和自旋向下的能带);(b)动量空间中的能带交点分布;(c)陈数作为 k_z 函数的变化;(d)考虑SOC后的能带结构,内插图展示了 Γ 点附近的能带细节^[5]

种类型的交点： A 交点在 $\Gamma-Z$ 路径上产生一对位于 $k_z = \pm k_z^c$ 的外尔点； B 交点在 $k_z = 0$ 的平面上产生了一个围绕 Γ 点的闭合环，并被 $k_z = 0$ 面上的镜面对称保护。如果磁化方向不垂直于该镜面时，可以消除 B 交点。

值得注意的是，该材料中的外尔点随着磁化方向的变化会产生变化。当磁化沿着 $[001]$ 方向时，只有一对磁荷为2的外尔点，有两条费米弧与之表面投影相连。当磁化方向沿着 $[111]$ 方向时，有多对磁荷为1的外尔点。虽然目前该材料中存在外尔点的实验证据尚不充分，但 HgCr_2Se_4 中仅存在一对外尔点的预测引起了一系列关于该材料的磁性和输运特性的研究^[44-47]。

3.2 多层拓扑绝缘体堆叠设计

从早期的外尔半金属理论研究工作开始，人们就提出，可以在磁性原子掺杂的拓扑绝缘体(TI)和普通绝缘体(NI)的薄膜组成的磁性多层结构中实现铁磁外尔半金属相^[13, 20, 21]。当三维TI被磁性原子掺杂时，其表面的狄拉克锥由于铁磁序破坏时间反演对称性而出现能隙，从而导致量子反常霍尔效应^[48-50]。通过将这些TI薄膜与NI薄膜相互叠加，由于层内和层间的隧穿效应，TI薄膜的顶部和底部的表面态发生耦合，导致出现垂直于各层的能带色散。根据层内和层间隧穿耦合强度的比值，该体系可以表现出三维的磁性TI相和NI相。在这些相之间会出现外尔半金属态，在外尔点处闭合带隙^[51]。如果掺杂比例适当，那么磁掺杂三维TI也可以表现出外尔半金属相^[52]。从平均场理论来看， $\text{Bi}_2(\text{Se}_x\text{Te}_{1-x})_3$ 中约10%的Cr掺杂可以将体系从TI相诱导到外尔半金属相。

3.3 MnBi_2Te_4 家族的铁磁态

最近人们在理论和实验上发现，层状材料 MnBi_2Te_4 的反铁磁

基态存在拓扑绝缘体相。通过层数和反铁磁—铁磁相变调控，实现了轴子绝缘体态和不同陈数量子化反常霍尔效应等。理论上，铁磁的 MnBi_2Te_4 是只有一对外尔点的外尔半金属。对于同家族材料 MnSb_2Te_4 ，理论计算表明，需要增大Sb原子的SOC强度超过10%或者沿层间方向压缩1%才能实现外尔半金属相^[53]，也是只有一对在费米能上的外尔点。

3.4 非共线反铁磁半金属 Mn_3Sn 和 Mn_3Ge

根据第一性原理计算结果，非共线反铁磁材料 Mn_3Sn 和 Mn_3Ge 是一种外尔半金属^[54]。排列在Kagome晶格层中的Mn原子在面内形成AIAO型的非共线反铁磁。由于 Mn_3Sn 这类材料的反铁磁交换耦合和Dzyaloshinskii—Moriya相互作用的组合破坏了 $\mathcal{PT}$ 对称性，从而允许能带中出现外尔点。

当不考虑SOC时， Mn_3Sn 的低能能带结构会形成围绕 K 点的节点环；考虑SOC后，该节点环演化成 K 点附近的多对外尔点。在 Mn_3Sn 中磁矩方向可以由一个大约几百奥斯特的外加磁场来控制。通过在 $x-y$ 面内旋转磁场，外尔点的位置可

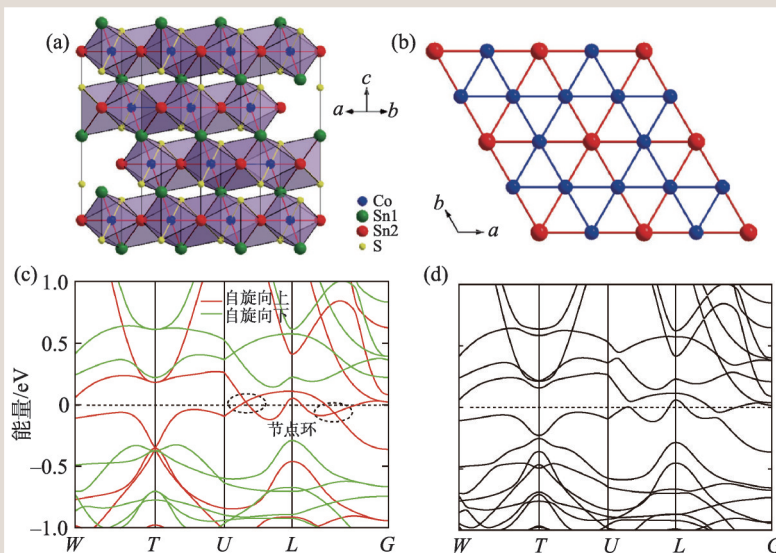


图3 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的晶体结构(a)和Co原子构成的Kagome层状晶格(b)。蓝色和黄色小球分别代表Co原子和S原子，绿色和红色大球分别代表Sn1和Sn2位置的Sn原子；(c)不考虑SOC的自旋极化的能带结构；(d)考虑SOC的能带结构^[22]

能会在节点环附近移动^[55]。第一性原理计算表明, Mn_3X ($\text{X}=\text{Sn}, \text{Ge}, \text{Ga}$) 中存在很强的反常霍尔效应(AHE)、反常能斯特效应(ANE)、自旋霍尔效应(SHE)和自旋能斯特效应(SNE)^[60], 并很快得到了实验的证实^[55-61]。

3.5 层状Kagome结构铁磁半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$

具有较大的内禀反常霍尔效应是磁性外尔半金属的特性之一, 可以为寻找磁性外尔半金属材料提供线索。2018年, 有两个研究团队各自独立、同时在具有Kagome子格结构的铁磁性 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中发现了很强的反常霍尔效应。通过第一性原理计算, 他们分别提出, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是一种比较理想的铁磁外尔半金属^[22, 23, 25], 其中有三对外尔点, 且外尔点能量仅高于费米能级 60 meV。 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的晶体结构和 Co 原子构成的Kagome结构分别如图3(a)和(b)所示。根据第一性原理计算, 当不考虑SOC时, 自旋向下的能带打开能隙而自旋向上的能带在费米能级附近出现交叉形成

外尔点, 如图3(c)所示。图3(d)表示考虑SOC后的能带结构。 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 具有较高的磁转变温度, 较强的磁矫顽力, 这些都非常有利于角分辨光电子能谱(ARPES)的实验测量。随着这种铁磁外尔半金属材料的提出, 有许多后续工作跟进。

实验直接观测费米弧及外尔点是确定外尔半金属相存在的必要条件。2019年, 牛津大学实验组通过ARPES谱学测量, 在铁磁 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中清楚地观测到了(001)表面的费米弧和体态外尔点^[23, 62], 如图4(a)~(d)所示。输运测量还显示出高达 $10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 的超大反常霍尔电导和约20%的巨反常霍尔角(反常霍尔电导率与纵向电导率之比), 如图4(e), (f)所示, 这些是传统磁性材料无法同时达到的^[23]。电输运测量表明, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中存在非饱和的正磁阻效应和较低的载流子浓度, 表现出补偿型半金属特征。在居里温度以下, $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中的反常霍尔电导对温度和纵向电导均无依赖关系, 表明该体系中的反常霍尔效应主要由动量空间中的贝利曲率贡献。在较宽的温区内稳定存在的贝利曲率与低载流子浓度半金属特性

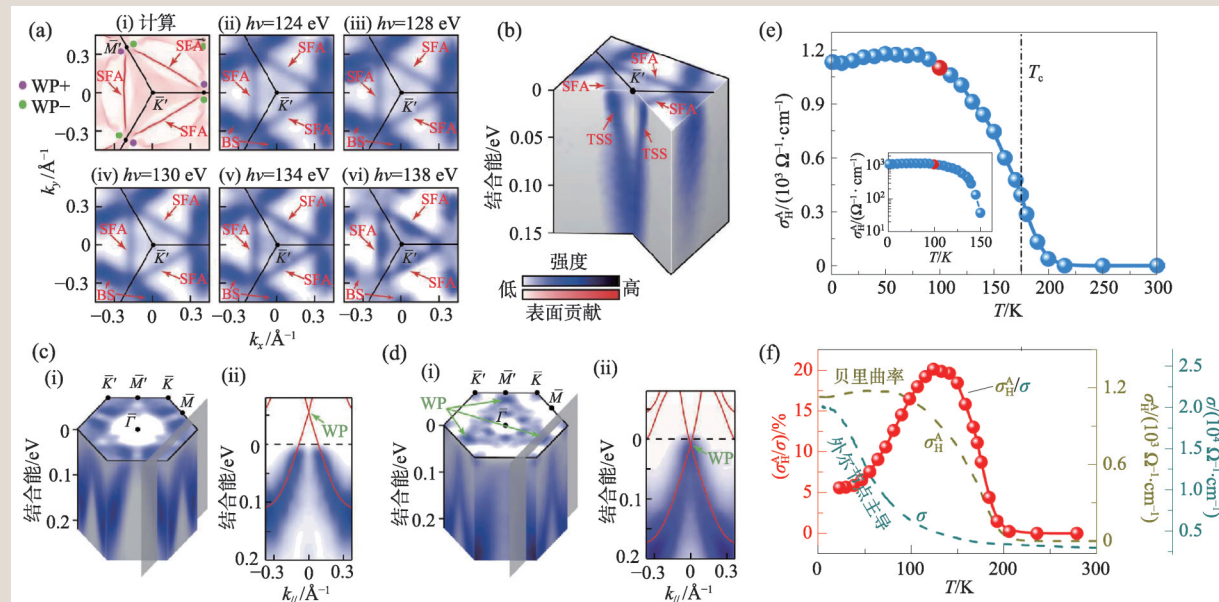


图4 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的实验测量 (a-i) 计算得到的费米面(FS), 紫色和绿色点表示手性相反的外尔点, 红色箭头表示表面费米弧(SFA), (a-ii)~(a-vi) 实验在不同光子能量下测得的费米面, 费米弧均符合(a-i)的计算结果; (b) $\bar{K}'$ 点附近的实验能带结构的三维强度图。红色箭头表示费米弧和拓扑表面态(TSSs)的分布; (c-i) 115 eV 光子能量下测量的三维ARPES强度图, 灰色平面表示(c-ii)中色散切割的位置, (c-ii) 能带色散在 E_F 上方呈外尔点的线性色散, 与计算结果一致(红色曲线); (d-i) 掺钾提高 E_F 后测得的三维ARPES强度图, 可以直接看到绿色箭头标记的外尔点, (d-ii) 在外尔点上能带呈线性色散, 与计算结果吻合(红色曲线)^[62]; (e) 零磁场下反常霍尔电导率与温度的关系; (f) 零磁场下反常霍尔电导率、电荷电导率和反常霍尔角与温度的关系^[23]

使得 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 获得了巨大的反常霍尔角。同时，还有实验观察到了在强磁场下磁阻的 Shubnikov—de Haas 量子振荡和手性反常 (chiral anomaly) 所导致的负磁阻现象^[23]。表面探针技术，如扫描隧道显微镜 (STM)，是研究费米弧的另一种方法。Morali 等人通过对 STM 中的准粒子干涉谱分析，发现 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的费米弧具有截止面依赖性^[63]。以上实验结果与理论计算的预言完全吻合，共同证明了理论计算的准确性和可靠性，表明 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是首个可以实现外尔半金属的反常输运特性的良好平台，也为高温量子反常霍尔效应的实现提供了理想的载体。在该磁性外尔半金属中，人们还发现了许多与外尔点和贝里曲率有关的物性和效应，包括大反常能斯特效应、拓扑表面态电催化、中等程度电子关联、自旋激发能隙温度依赖等。

4 磁空间群拓扑理论进展

4.1 磁性拓扑量子化学理论

群表示理论为各种物理和化学问题的研究，包括相变的表征、分子结构的识别，以及对固体能带结构中由对称性保护的拓扑相的分类，提供了理论基础和研究方法。此前拓扑量子化学理论 (TQC) 和对称性指标理论等已经完成了针对于非磁性晶体的空间群表示理论。而在过去的 70 年里，由于磁性晶体复杂的对称性，许多类似顺磁空间群的性质，例如动量空间中的磁群的共表示 (coreps) 和元能带表示 (EBRs) 的推导基本上都停滞不前。最近，普林斯顿大学研究组通过导出单磁群 (无自旋轨道耦合) 和双磁群 (有自旋轨道耦合) 的小共表示、相容性关系和磁性元能带表示 (MEBRs)^[64]，完成了磁群理论问题。他们利用 MEBRs 将之前的拓扑量子化学理论扩展到磁性空间群 (MSG) 中，形成了一套完整的可以描述磁性晶体的磁性拓扑量子化学理论 (MTQC)。

满足时间反演对称性 (TRS) 的周期系统 (通常指非磁性晶体) 由非磁性 (II 型) 舒布尼科夫 (Shubnikov) 空间群 (SSGs) 描述。SSG 共有 1651 种，可分为 4 类：除 II 型 SSG (有 230 种，其群表示理论已经相

表1 1651个SSG中全套的平庸能带和对称性表示的有自旋的稳定拓扑能带，可以细分到230种II型非磁性SGs和1421种I型、III型和IV型磁性空间群^{1)[64]}

舒布尼科夫 (Shubnikov)空 间群 (1651)	I类舒布尼 科夫空间群 (磁群) (230)	II类舒布尼 科夫空间群 (灰群) (230)	III类舒布尼 科夫空间群 (磁群) (674)	IV类舒布尼 科夫空间群 (磁群) (517)
(共)表示	√	√	√	√
相容性关系	√	√	√	√
元能带表示	√	√	√	√
(相容性关系)强 制的半金属	√	√	√	√
对称性指标群	√	√	√	√
对称性指标公式	√	√	√	√
脆拓扑判据		√		
稳定不变量	*	√	*	*
边界态	*	√	*	*
对称性指标 →不变量	√	√	√	√

1)星标表示MTQC目前已经解决的有关磁群表示和拓扑信息

当成熟)描述顺磁体系之外，另外3类分别描述磁性体系；其中I型磁性空间群只包含幺正的晶体对称性，III型磁性空间群包含 TRS 与晶体对称性(旋转或镜面)的组合，以及IV型磁性空间群包含 TRS 与分数晶格矢量平移操作的组合，如表1所示。

普林斯顿大学研究组结合 Bilbao 晶体服务器的数据，推导出了1651种SSG的小共表示和MEBRs，并利用这些结论构建了一套完整的平均场近似下的能带拓扑理论——磁性拓扑量子化学理论(MTQC)。

MTQC从磁性晶格的位置空间的磁性原子轨道(譬如局域的Wannier函数轨道)出发，得到了由原子轨道诱导的动量空间中的能带共表示(MEBR)，进而从MEBRs的数学结构推导出每个磁群的拓扑信息，例如磁群中的相容性关系、磁性拓扑绝缘体的强拓扑分类以及基于能带表示的拓扑指标(SI)的计算公式。此外，他们还根据拓扑态的体—边界对应关系对所有磁群的拓扑指标进行了物理解释。图5展示了MTQC的完整流程。对于一组能带，通过计算它在所有高对称点上的小群共表示，可以判断这组能带是否满足该空间群所定义的一组相容性关系^[65]。如果这组相

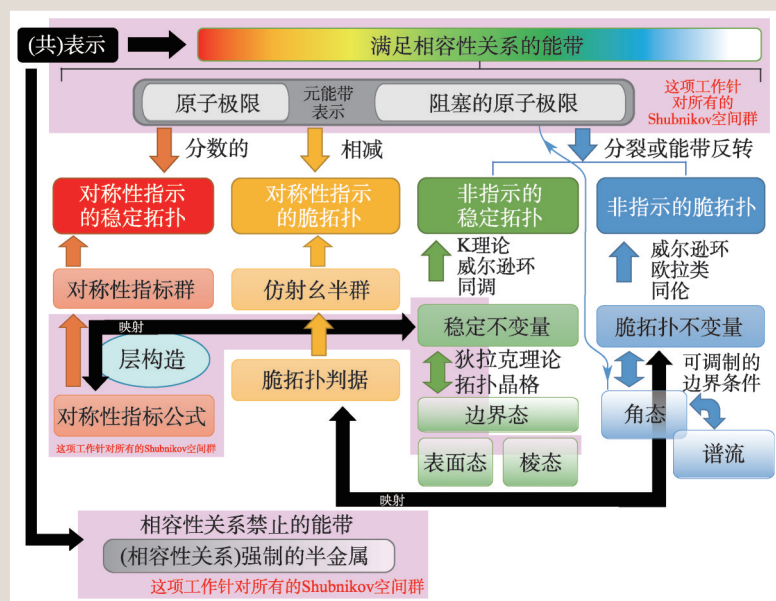


图5 拓扑能带论中MTQC计算三维晶体拓扑能带的完整方案

容性关系不被破坏，这组能带与其他能带之间不存在对称性保护的简并点（偶然简并除外）；否则，这组能带不可避免地与其他能带发生交叉，并在两个高对称点之间形成对称性保护的简并点。如果这组能带与其他能带在高对称路径上没有任何对称性保护的交点，那么这些能带就可以被进一步分类为强拓扑绝缘体(TI)、脆拓扑绝缘体(Fragile TI)或者平庸的原子绝缘体(LCEBR)。相反，如果这些带与其他能带之间存在被对称性保护的简并，那么这组能带就被分类为半金属(SM)。

MTQC的相关内容已在 Bilbao 晶体服务器网站上公开，可以广泛地应用于对磁结构的中子散射研究，对时间反演破缺的超导序的表征，以及对磁性拓扑相的分类。

4.2 磁性拓扑材料的高通量计算

普林斯顿大学研究组利用MTQC推导出了晶体（费米子或玻色子体系）的能带结构中由对称性决定的所有对称性拓扑指标(SIs)，并应用于对磁性拓扑材料的高通量检索^[66]。他们基于第一性原理，对 Bilbao 磁性材料晶体库中的 549 个由中子散射实验得出的晶体磁结构进行了高通量计算，确定了 130 种由对称操作本征值表征的磁性半金属和

拓扑绝缘体。对于每种磁性材料，在平均场近似下考虑 d 或 f 轨道电子的强关联效应，得到了能带拓扑随关联强度变化的拓扑相图。这些拓扑材料中有一部分材料显示出了以往未知的拓扑相，例如由对称性指标确定的磁性半金属、三维量子反常霍尔绝缘体以及高阶磁性半金属等。在这 130 种拓扑材料中，有 60% 具有对关联作用敏感的拓扑，而其他材料在不同的关联强度下具有稳定的拓扑。通过识别能带的磁共表示(irreps)，这些材料可分为以下 6 个不同的拓扑相：

(1)能带的对称性表示与原子

绝缘体等价的平庸绝缘相；

(2)在费米能级的高对称点上，存在由对称性保护的简并点的ESFD型半金属；

(3)由相容性关系决定的拓扑半金属。这类半金属在布里渊区高对称路径上存在不可避免的能级交叉；

(4)可以由拓扑指标来判定的 Smith-index 半金属。这类半金属在布里渊区的一般位置(远离高对称点/线/面)上存在不可避免的交叉点；

(5)强拓扑绝缘体。强拓扑绝缘相在能带表示上与任何原子绝缘体的线性组合都不等价，因此强拓扑相在与原子绝缘体耦合时是稳定的；

(6)脆拓扑绝缘体。其能带表示不对应任何原子绝缘体之和，但是等价于两种原子绝缘体之差。因此脆拓扑相总是可以与某种原子绝缘体耦合回到原子极限，是不稳定的。

下面选择了由磁性拓扑量子化学理论预测的几种在费米能级上能带结构相对简单的代表性拓扑材料，包括磁性的拓扑半金属：磁群为 $Pn\bar{3}m'$ (磁群编号 224.113) 的反铁磁拓扑绝缘体 $NpBi$ ；磁群为 C_{4h} (磁群编号 64.480) 的反铁磁强拓扑绝缘体 $CaFe_2As_2$ ；磁群为 $F_d\bar{3}c$ (磁群编号 228.139) 的反铁磁 ESFD 型半金属 $NpSe$ ；磁群为 $P4/nnc$ (磁群编号 126.386) 的反铁磁拓扑半金属 $CeCo_2P_2$ ；磁

群为 $R\bar{3}'$ (磁群编号 148.19) 的反铁磁狄拉克半金属 MnGeO_3 和磁群为 $I4/\text{mm}'\text{m}'$ (磁群编号 139.537) 的非共线铁磁拓扑半金属 Mn_3ZnC 。

这种基于实验数据高通量计算搜索出的磁性拓扑材料大多数都已经合成过, 有利于探索其物理性质以及在不同相类别中的拓扑电子结构。在此计算中没有发现整个占据态是脆拓扑的例子。此外, 对于不能通过对称性本征值来判断的拓扑绝缘体和拓扑半金属, 该方法将其归类为平庸能带表示。这个工作为未来的实验和理论研究提供了一个磁性拓扑材料数据库和用来判断磁性材料拓扑的开源代码。

5 总结与展望

目前无论是非磁性还是磁性外尔半金属都取得了相当大的成功, 它们的代表性材料分别是 TaAs 和 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 。非磁性外尔半金属一般不需要任何对称性保护, 其外尔点可以出现在动量空间的一般点, 因此不能利用拓扑量子化学理论或对称性指标理论来判断。虽然基于磁空间群的磁性拓扑半金属的分类有了新的进展, 但是在寻找新的磁性外尔半金属的过程中, 第一性原理计算面临很

大的挑战。对于铁磁体以外的复杂磁结构, 除非材料的磁结构是实验已知的, 否则从头计算很难确定出真正的磁结构。在实验方面, 由于磁畴壁的存在, 传统的 ARPES 测量方法无法有效地研究磁性外尔半金属的能带结构。绝大多数实验报告的磁性外尔半金属是基于间接证据, 如超大的反常霍尔效应和反常能斯特效应等^[16]。

当然, 磁性外尔半金属也有其独特的优势, 例如它们的对称性和电子结构对磁结构非常敏感, 我们可以非常方便地利用外加磁场来操纵它们的拓扑特性和相变, 这在自旋电子器件等功能器件的设计中非常有用。因此, 我们需要开展更多的研究工作来寻找具有接近费米能级的外尔点的磁性外尔半金属, 也需要更可靠的实验方法来测量和确定磁性外尔半金属的外尔点、费米弧等拓扑特性。这将会激发更广泛、更深入的理论和实验方面的努力探索^[24], 包括反常霍尔效应、反常能斯特效应、手性反常效应、零声子^[67]、非线性光学效应^[68]、三维量子霍尔效应^[69]、自旋电流^[70]和催化^[71]等。我们也可以通过加高压或其他方式来引入磁性外尔半金属的超导耦合、铁电耦合、声子耦合和光子耦合等^[72, 73], 这将会给我们带来更多关于外尔半金属的有趣现象。

参考文献

- [1] Weng H M. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(36):3907
- [2] Kane C L, Mele E J. Phys. Rev. Lett., 2005, 95(14): 146802
- [3] Wang Z, Sun Y, Chen X Q *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 85(19): 195320
- [4] Wan X, Turner A M, Vishwanath A *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83(20):205101
- [5] Xu G, Weng H, Wang Z *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107(18): 186806
- [6] Fang C, Weng H, Dai X *et al.* Chinese Physics B, 2016, 25(11): 117106
- [7] Bradlyn B, Cano J, Wang Z *et al.* Science, 2016, 353(6299): aaf5037
- [8] Weyl H. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1929, 15(4): 323
- [9] Dai X. Nature Physics, 2016, 12(8): 727
- [10] Fang Z, Nagaosa N, Takahashi K S *et al.* Science, 2003, 302(5642): 92
- [11] Huang X, Zhao L, Long Y *et al.* Phys. Rev. X, 2015, 5(3): 031023
- [12] Potter A C, Kimchi I, Vishwanath A. Nature Communications, 2014, 5(1): 1
- [13] Araki Y. Annalen der Physik, 2020, 532(2): 1900287
- [14] de Juan F, Grushin A G, Morimoto T *et al.* Nature Communications, 2017, 8(1): 1
- [15] Chan C K, Lee P A, Burch K S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116(2): 026805
- [16] Zou J, He Z, Xu G. npj Computational Materials, 2019, 5(1): 1
- [17] Weng H, Fang C, Fang Z *et al.* Phys. Rev. X, 2015, 5(1): 011029
- [18] Lv B Q, Xu N, Weng H M *et al.* Nature Physics, 2015, 11(9): 724
- [19] Lv B Q, Weng H M, Fu B B *et al.* Phys. Rev. X, 2015, 5(3): 031013
- [20] Burkov A A, Balents L. Phys. Rev. Lett., 2011, 107(12): 127205
- [21] Burkov A A, Hook M D, Balents L. Phys. Rev. B, 2011, 84(23): 235126
- [22] Wang Q, Xu Y, Lou R *et al.* Nature Communications, 2018, 9(1): 1
- [23] Liu E, Sun Y, Kumar N *et al.* Nature Physics, 2018, 14(11): 1125
- [24] Weng H M. Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2019, 62(12): 127031



微弱信号检测

半个世纪的骄傲

Model 7210
多通道锁相放大器

全球唯一
通道之最



Model 197光学斩波器



生产商: 阿美特克商贸(上海)有限公司北京分公司
电话: 010-85262111-10 传真: 010-85262141-10
Email: info@ametek.cn
网址: www.signalrecovery.com.cn

中国代理商: 北京三尼阳光科技发展有限公司
电话: 010-65202180/81 传真: 010-65202182
Email: sales@sunnytek.net
网址: www.sunnytek.net

- [25] Xu Q, Liu E, Shi W *et al.* Phys. Rev. B, 2018, 97(23):235416
- [26] Weng H, Yu R, Hu X *et al.* Advances in Physics, 2015, 64(3):227
- [27] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A. Reviews of Modern Physics, 2018, 90(1): 015001
- [28] Sagayama H, Uematsu D, Arima T *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87(10):100403
- [29] Disseler S M. Phys. Rev. B, 2014, 89(14):140413
- [30] Donnerer C, Rahn M C, Sala M M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 117(3):037201
- [31] Guo H, Ritter C, Komarek A C. Phys. Rev. B, 2016, 94(16):161102
- [32] Ishikawa J J, O'Farrell E C T, Nakatsuji S. Phys. Rev. B, 2012, 85(24):245109
- [33] Tafti F F, Ishikawa J J, McCollam A *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 85(20):205104
- [34] Ueda K, Fujioka J, Takahashi Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109(13):136402
- [35] Tian Z, Kohama Y, Tomita T *et al.* Nature Physics, 2016, 12(2):134
- [36] Ueda K, Fujioka J, Tokura Y. Phys. Rev. B, 2016, 93(24):245120
- [37] Goswami P, Roy B, Sarma S D. Phys. Rev. B, 2017, 95(8):085120
- [38] Lee S B, Paramakanti A, Kim Y B. Phys. Rev. Lett., 2013, 111(19):196601
- [39] Ueda K, Fujioka J, Takahashi Y *et al.* Phys. Rev. B, 2014, 89(7):075127
- [40] Ma E Y, Cui Y T, Ueda K *et al.* Science, 2015, 350(6260):538
- [41] Fujita T C, Uchida M, Kozuka Y *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93(6):064419
- [42] Yamaji Y, Imada M. Phys. Rev. X, 2014, 4(2):021035
- [43] Wojtowicz P. IEEE Transactions on Magnetics, 1969, 5(4):840
- [44] Guan T, Lin C, Yang C *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 115(8):087002
- [45] Lin C, Yi C, Shi Y *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 94(22):224404
- [46] Lin C J, Shi Y G, Li Y Q. Chinese Physics Letters, 2016, 33(7):077501
- [47] Yang S, Li Z, Lin C *et al.* Phys. Rev. Lett., 2019, 123(9):096601
- [48] Yu R, Zhang W, Zhang H J *et al.* Science, 2010, 329(5987):61
- [49] Chang C Z, Zhang J, Feng X *et al.* Science, 2013, 340(6129):167
- [50] Haldane F D M. Phys. Rev. Lett., 1988, 61(18):2015
- [51] Murakami S. New Journal of Physics, 2007, 9(9):356
- [52] Kurebayashi D, Nomura K. Journal of the Physical Society of Japan, 2014, 83(6): 063709
- [53] Zhou L, Tan Z, Yan D *et al.* Phys. Rev. B, 2020, 102:085114
- [54] Yang H, Sun Y, Zhang Y *et al.* New Journal of Physics, 2017, 19(1):015008
- [55] Kuroda K, Tomita T, Suzuki M T *et al.* Nature Materials, 2017, 16(11):1090
- [56] Nakatsuji S, Kiyohara N, Higo T. Nature, 2015, 527(7577):212
- [57] Kiyohara N, Tomita T, Nakatsuji S. Phys. Rev. Appl., 2016, 5(6):064009
- [58] Nayak A K, Fischer J E, Sun Y *et al.* Science Advances, 2016, 2(4):e1501870
- [59] Ikhlas M, Tomita T, Koretsune T *et al.* Nature Physics, 2017, 13(11):1085
- [60] Guo G Y, Wang T C. Phys. Rev. B, 2017, 96(22):224415
- [61] Li X, Xu L, Ding L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 119(5):056601
- [62] Liu D F, Liang A J, Liu E K *et al.* Science, 2019, 365(6459):1282
- [63] Morali N, Batabyal R, Nag P K *et al.* Science, 2019, 365(6459):1286
- [64] Elcoro L, Wieder B J, Song Z *et al.* 2020, arXiv:2010.00598
- [65] Bradlyn B, Elcoro L, Cano J *et al.* Nature, 2017, 547(7663):298
- [66] Xu Y, Elcoro L, Song Z D *et al.* Nature, 2020, 586(7831):702
- [67] Song Z, Dai X. Phys. Rev. X, 2019, 9(2):021053
- [68] Weng H. Nature Materials, 2019, 18(5):428
- [69] Zhang C, Zhang Y, Yuan X *et al.* Nature, 2019, 565(7739):331
- [70] Zhang S F, Zhang C W, Wang P J *et al.* Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2018, 61(11):117811
- [71] Li G, Xu Q, Shi W *et al.* Science Advances, 2019, 5(8):eaaw9867
- [72] Guo Z P, Lu P C, Chen T *et al.* Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2018, 61(3):038211
- [73] Weng H M. Science China: Physics, Mechanics & Astronomy, 2018, 61(3):038231