



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

博士学位论文

拓扑半金属的能带计算和电子性质研究

作者姓名: _____ 张婷婷

指导教师: _____ 时东霞 研究员

学位类别: _____ 理学博士

学科专业: _____ 凝聚态物理

培养单位: _____ 中国科学院物理研究所

2018 年 6 月

The Energy Band Calculation and Electronic Properties of
Topological Semimetals

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics
By Zhang Ting-Ting

Supervisor : Professor Shi Dongxia

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences
June 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘 要

石墨烯及三维拓扑半金属因承载着深刻的物理内涵和蕴含着巨大的潜在应用价值而在凝聚态物理领域受到广泛的关注。石墨烯及三维 Dirac 和 Weyl 半金属的低能准粒子具有特殊的线性色散，遵从高能物理中的 Dirac 或 Weyl 方程，迥异于传统的二次型色散的薛定谔费米子。理论研究表明，由于特殊的色散形式，石墨烯及三维 Dirac 和 Weyl 半金属表现出非常多的新特性。随着拓扑半金属材料研究的逐渐深入，人们发现一些高能物理中的基本对称性，如：洛伦兹对称性和粒子空穴对称性等，在凝聚态物理中并不是必须的。对称性约束的减少也即意味着，相较于高能粒子的分类，凝聚态物理中的准粒子种类更加丰富。具体表现为：Weyl (Dirac) 锥可以倾斜、能带节点的简并度可以为 3、6 和 8 以及能带节点的维度可以为一维 (Nodal line) 和二维 (Nodal Surface)。超越 Weyl 和 Dirac 费米子的新型费米子的提出为当今拓扑半金属材料的研究注入了新的活力，而这也对当前第一性原理计算研究提出了新的要求：寻找理想的新型费米子材料为以后的实验制备和观测提供理论指导。另外，对于典型的二维半金属材料石墨烯，理论计算表明，锯齿形边界和扶手椅型边界具有不同的物理特性，但是实验上制备具有严格规整边界的石墨烯纳米结构还具有的一定挑战性。如何控制石墨烯的边界和制备周期性纳米结构，从而调控其电学输运特性目前仍是石墨烯研究领域的一个重点关注问题。

本论文首先采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，预言了两种相对理想的新型拓扑半金属材料，并对其相关物性进行了理论探讨。同时，我们制备了高质量的锯齿形边界石墨烯反点网络结构，并研究了周期调控势对石墨烯中载流子输运性质的影响。本文研究成果如下：

1. 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，我们在 225 号点式空间群 ZrO 体系中预言了新型费米子。当忽略自旋轨道耦合作用时，ZrO 体系是第二类色

散的三重简并点以及三带节线半金属。当考虑自旋轨道耦合作用后， ZrO 是第二类色散的狄拉克半金属。

2. 基于第一性原理计算，我们在 194 号非点式空间群 BaTiS_3 体系中预言该体系为交叉型节线半金属。与以往研究不同之处在于， BaTiS_3 中的交叉型节线半金属是由受体系的六个镜面保护的六个环交叉组成。此外，对该体系的电子能带结构计算表明，体系中节线环的大小可以通过应力调控。

3. 基于氢等离子体各向异性刻蚀技术，结合范德瓦尔斯异质结转移技术和微加工方法，我们制备了锯齿型边界的石墨烯反点网络。电学输运和磁输运均表明，通过该方法制备的石墨烯反点网络样品质量很高。在低磁场下，我们观测到了石墨烯中载流子围绕一个反点网络运动的公度震荡峰；当磁场逐渐增加时，可以观测到 sdH 震荡到量子霍尔效应的转变。

关键词：拓扑半金属、第一性原理计算、石墨烯反点网络

Abstract

Graphene and three dimensional topological semimetals have received tremendous attention in condensed matter physics due to its intriguing physical properties and potential application in electronics. Firstly, the low-energy quasiparticles of graphene and three-dimensional Dirac and Weyl semimetals have special linear dispersions, which obey the Dirac or Weyl equations in high energy physics and are different from the traditional quadratic dispersion Schrödinger fermions. Theoretical studies have shown that graphene and three-dimensional Dirac and Weyl semimetals exhibit novel physical properties due to their linear dispersion. With the deepening of research on topological semimetals, it has been found that some basic symmetries in high-energy physics, such as Lorentz symmetry and particle hole pair symmetry, are not necessary in condensed matter physics. The reduction of symmetry constraints means that, compared with the classification of high-energy particles, the types of quasiparticles in condensed matter physics are more abundant. Specifically, the Weyl (Dirac) cone can be tilted, the degeneracy of the band crossing can be 3, 6, and 8, and the dimension of the band crossing can be one-dimensional (Nodal line) and two-dimensional (Nodal Surface). New fermions that beyond Weyl and Dirac paradigm has injected new vitality into the research of topological semimetals, and this also puts forward new requirements for the current first-principles calculations research. To find out the potential ideal new fermions material candidates and provide theoretical guidance for the experimental observation. Experimentally, the prerequisite for observing these intriguing properties is to prepare high quality topological semimetals. For the experimental research of graphene, high-quality graphene samples have long been synthesized, but the fabrication of smooth edged graphene nanostructures with specific edge orientation still has some challenges. This leads to the current transport measurement of specific edged graphene nanostructures research is still lacking.

In this dissertation, the research work on topological semimetals can be categorized into two parts: theoretical and experimental. Theoretically, we have predicted relatively ideal novel topological semimetals using first principle calculations and its related physical properties are also discussed. Experimentally, we studied the

transport properties of the carriers in graphene under the periodic superlattice potential modulation by patterning high quality zigzag edged graphene antidot lattices. The research results in this thesis are as follows:

1. Based on the first-principles calculation, we predict the new fermions in ZrO family with space group 225. Without considering spin-orbit coupling, ZrO is a type II triple degenerate point and three-band Nodal Rings semimetals. The appearance of the triple degeneracy point usually indicates the existence of the three band Nodal Rings. ZrO turned into type II Dirac semimetal when considering spin-orbit coupling.
2. Based on the first-principles calculations, we predict that crossing Nodal line semimetals can be realized in the nonsymmorphic space group 194 in BaTiS₃ family. The crossing Nodal line in BaTiS₃ differs from the previous studied ones in that it is composed of six rings. The six nodal rings are protected by the mirror symmetry. In addition, the size of the nodal ring can be modulated via stress.
3. In the experimental research on two-dimensional semimetal graphene, based on the hydrogen plasma anisotropic etching technique and Van der Waals heterojunction transfer method and microfabrication methods, we have prepared high-quality zigzag edged graphene antidot lattice. Electrical transport and magnetic transport measurements indicate that the graphene antidot lattices fabricated via this method is of high quality. At low magnetic fields, we observed the commensurate oscillation resistance peak around one antidot. Crossover from sdH oscillation to quantum Hall effect can be observed by gradually increasing the magnetic field.

Key Words: topological semimetals, first principle calculations, graphene antidot lattices

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	V
第 1 章 绪论	1
1.1 二维拓扑半金属——石墨烯	2
1.1.1 石墨烯基本简介	2
1.1.2 石墨烯能带调控的实验研究进展	5
1.2 三维拓扑半金属	7
1.2.1 外尔半金属	8
1.2.2 狄拉克半金属	9
1.3 新型费米子--超越外尔和狄拉克费米子	10
1.3.1 第二类外尔半金属/狄拉克半金属	11
1.3.2 三重简并点	12
1.3.3 Nodal-line 和 Nodal-surface 半金属	14
1.4 本论文的研究内容和各章节安排	17
第 2 章 第一性原理计算方法和理论	19
2.1 绝热近似	19
2.2 Hartree-Fock 近似	21
2.3 密度泛函理论	22
2.3.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型	23
2.3.2 Hohenberg-Kohn 定理	23
2.3.3 Kohn-Sham 方程	26
2.3.4 交换关联泛函	27
2.3.5 自洽求解 Kohn-Sham 方程	29
2.4 赝势法	30
2.5 瓦尼尔(Wannier)函数	33
2.5.1 布洛赫表象和 Wannier 表象	33
2.5.2 最局域化 wannier 函数	34

2.5.3 Wannier 函数的应用	36
2.5.4 第一性原理计算软件和材料数据库	37
第 3 章 ZrO 中的第二类三重简并点和三带 Nodal Rings	39
3.1 研究背景	39
3.2 计算方法及晶体结构	40
3.3 ZrO 能带结构和分析	41
3.4 ZrO 家族	48
3.5 讨论分析	49
3.6 本章小结	51
第 4 章 BaTiS ₃ 体系中的 Crossing Nodal Line	53
4.1 研究背景	53
4.2 计算方法和晶体结构	56
4.3 BaTiS ₃ 中的 Crossing Nodal Line	57
4.4 BaTiS ₃ 体系	63
4.5 本章小结	64
第 5 章 锯齿形边界石墨烯的实验制备和测量手段	65
5.1 样品制备技术	65
5.1.1 机械剥离法	65
5.1.2 二维范德瓦尔斯异质结转移技术	66
5.1.3 锯齿形边界石墨烯制备方法--氢等离子体刻蚀	70
5.2 样品表征方法	72
5.2.1 光学显微镜	72
5.2.2 原子力显微镜	74
5.3 石墨烯反点网络器件微加工技术	75
5.3.1 涂胶与前烘	75
5.3.2 电子束曝光	76
5.3.3 显影定影	77
5.3.4 反应离子刻蚀	78
5.3.5 电子束蒸发	79
5.3.6 溶脱 (lift off) 和退火	80
5.4 电学输运测量系统	81

5.4.1 四探针电学测量系统.....	81
5.4.2 低温磁输运系统.....	82
第 6 章 锯齿形边界石墨烯反点网络的制备及其磁输运研究....	85
6.1 研究背景	85
6.2 氮化硼上锯齿形边界石墨烯反点网络的制备	86
6.2.1 氮化硼--石墨烯理想衬底.....	86
6.2.2 氢等离子体刻蚀锯齿型边界石墨烯反点网络.....	88
6.3 锯齿形石墨烯反点网络输运测量	90
6.3.1 低温电学特性.....	90
6.3.2 磁输运特性.....	92
6.4 结果与讨论	95
6.5 本章小结	96
第 7 章 总结与展望	97
7.1 本文总结	97
7.2 展望	98
参考文献	99
个人简历	111
发表文章目录.....	113
致 谢	115

第 1 章 绪论

1928 年英国物理学家狄拉克 (Dirac) 提出了著名相对论性波动方程——狄拉克方程[1], 这个方程的提出在理论物理研究具有划时代的意义: 提出了一种新的费米子, 并预言了反粒子的存在。1929 年数学家外尔 (Weyl) 发现在狄拉克费米子质量为零的特定条件下, 狄拉克方程可分解成两个 Weyl 方程, 用来描述一对具有相反手性的 Weyl 费米子[2]。1937 年, 马约拉纳 (Majorana) 根据狄拉克方程指出某些费米子的反粒子可以是其自身, 而这种特殊的费米子后来也被称为 Majorana 费米子[3]。这三个方程极大促进了粒子物理的理论研究。狄拉克费米子已在粒子实验中被发现, 而外尔费米子和马约拉纳费米子仍未在粒子物理实验中得到证实。然而关于石墨烯和拓扑半金属的研究表明, 特定条件下, 凝聚态物理中的准粒子的低能行为完全符合外尔方程和马约拉纳方程的描述, 而这也意味着人们可以在现实材料中观测和研究外尔费米子和马约拉纳费米子的物理性质。

在固体物理, 电子在周期性晶格中的运动会产生一些新奇的电子结构, 需要用相对论狄拉克方程描述其低能物理。最显著的例子就是石墨烯, 石墨烯具有独特的电子能带, 它的导带和价带在布里渊区 K 和 K' 点处会形成线性能带交叉, 能带交叉点附近的载流子行为要用无质量的狄拉克方程描述。石墨烯中的低能准粒子激发可以认为是二维狄拉克费米子。因此石墨烯材料在凝聚态物理中提供了与 2+1 维量子电动力学相对应的研究平台。2004 年实验通过机械剥离的方法制备出单原子层石墨烯[4], 更引发了研究石墨烯电子结构的热潮, 实验和理论的研究取得了一系列的突破[5-8]。

自石墨烯发现以来, 具有 Dirac/Weyl 色散关系的固体材料不断地被预言, 有些并已得到实验证实。Dirac/Weyl 的概念近年来也从二维材料[9]拓展到三维材料体系, 也就是文献中报道的 Dirac/Weyl 半金属[10, 11]。由于其特殊的能带结构, 使得 Dirac/Weyl 半金属材料具有丰富的物理特性。对新型 Dirac/Weyl 材料的搜寻及对它们物性的研究是当今凝聚态物理的热点之一。

此外，固体材料中对称性限制并没有高能物理严格。使得固体物理中还存在一些新型费米子，它们与粒子物理中存在的传统费米子没有对应，称之为新型费米子[12]。新型费米子的研究包括色散倾斜的第二类拓扑半金属[13-17]和超越 Dirac/Weyl 点的拓扑半金属研究，例如三重简并点[18-20]。

在绪论中，我们将分别介绍二维拓扑半金属石墨烯、三维拓扑半金属（狄拉克和外尔半金属）以及新型费米子的电子结构特性以及研究进展。

1.1 二维拓扑半金属——石墨烯

在宇宙中广泛存在的碳元素有着丰富多样的物理特性。碳的同素异形体之间的电学、光学、机械性质各不相同，具体取决于材料的晶体结构、碳原子之间的成键类型等。例如，金刚石是由碳 sp^3 杂化形成的半导体；而单原子层石墨烯中的碳原子是 sp^2 杂化，未配对的 π 电子使其电子特性呈现为零带隙的二维半金属。石墨烯具有优良的物理性质，如高载流子迁移率[21-23]、强硬度[24]等。接下来我们对石墨烯的基本性质和实验上对其能带调控的研究进展进行简单介绍。

1.1.1 石墨烯基本简介

如图 1.1 所示，石墨烯是由碳原子组成的六角蜂窝状结构。它的布拉菲格子为三角点阵，晶格基矢为：

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

这里 $a \approx 1.42\text{\AA}$ 是石墨烯晶格中最近邻距离，石墨烯中的碳碳键长介于碳碳单键 $r_1 \approx 1.54\text{\AA}$ 和碳碳双键 $r_2 \approx 1.31\text{\AA}$ 之间。原胞包含两个不等价的碳原子，它们属于不同的子晶格 A 和 B，图 1-1 分别用红色和蓝色表示。子晶格 A 中的碳原子被子晶格 B 中三个碳原子包围，同理子晶格 B 中的碳原子被子晶格 A 中的三个碳原子包围。最近邻矢量表示为：

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}), \vec{\delta}_3 = a(-1, 0) \quad (1.2)$$

石墨烯的倒格矢基矢为：

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.3)$$

如图 1-1(b)显示了石墨烯的布里渊区，布里渊区高对称点 K ， K' 和 M 在倒格子位置如图标注所示。它们的倒空间坐标如下：

$$\vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right), \vec{M} = \left(\frac{2\pi}{3a}, 0 \right) \quad (1.4)$$

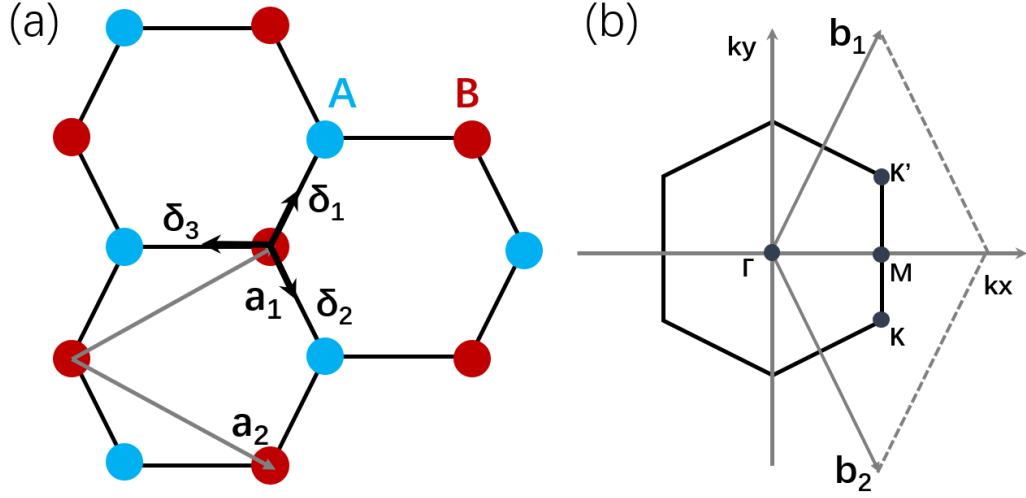


图 1-1 (a) 石墨烯六角蜂窝晶格，子晶格 A 和 B 在图中分别用蓝色和红色标注。(b) 石墨烯的倒格矢以及布里渊区高对称点。

石墨烯具有新奇的能带结构特性， sp^2 杂化态形成占据态和空态。占据态和空态之间有很大的带隙。而未配对的 π 电子使石墨烯在布里渊区高对称点 K 和 K' 处在费米能级处形成线性能带交叉。从能带理论而言，石墨烯是零带隙的二维半金属材料。石墨烯吸引人们广泛研究的原因不仅仅是其零带隙的能带结构，还在其具备手性电子、电子空穴对称性等新奇物性[25, 26]。接下来我们将从哈密顿模型角度分析石墨烯特殊电子能带结构的物理成因。

考虑石墨烯中子晶格 A、B 原子的 π 电子最近邻和次近邻跃迁时，紧束缚哈密顿量的形式如下：

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c) - t' \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle, \sigma} (a_{\sigma,i}^\dagger a_{\sigma,j} + b_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c) \quad (1.5)$$

其中 $a_{\sigma,i}^\dagger$ ($a_{\sigma,i}$) 代表在子晶格 A 位置处自旋为 σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) 的产生(湮灭)算符； $b_{\sigma,j}^\dagger$ ($b_{\sigma,j}$) 代表在子晶格 B 位置处自旋为 σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$) 的产生(湮灭)算符。 $t \approx 2.8\text{eV}$ 为最近邻跃迁参数 (在 AB 子晶格之间的跃迁)， $t' \approx 0.1\text{eV}$ 为次近邻

跃迁参数（在子晶格 AA 或 BB 间的跃迁）。依据哈密顿量（1.5），可得石墨烯的能带色散关系如下：

$$E_{\pm}(k) = \pm t\sqrt{3 + f(k)} - t'f(k) \quad (1.6)$$

$$\text{其中, } f(k) = 2 \cos(\sqrt{3} k_y a) + 4 \cos(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y a) \cos(\frac{3}{2} k_x a) \quad (1.7)$$

这里的 $E_{\pm}$ 分别代表了导带（ π^* 带）和价带（ π 带）的能量本征值。从 $E(k)$ 关系我们可以看出，当不考虑次近邻跃迁时，电子空穴对称性导致 π^* 带和 π 带是对称的。考虑次近邻跃迁后，电子空穴对称性被破坏，使得 π^* 带和 π 带变成非对称。考虑最近邻和次近邻后的石墨烯能带如图 1-2 所示，在布里渊区高对称点 K（K'）会形成线性交叉，线性交叉点称之为狄拉克点。只考虑最近邻跃迁时，在狄拉克点 K（K'）附近展开，能带色散关系如下：

$$E_{\pm}(q) = \pm v_F |q| + O[(q/K)^2] \quad (1.8)$$

这里， $\mathbf{k} = \mathbf{K} + \mathbf{q}$ ，且 $|\mathbf{q}| \ll |\mathbf{K}|$ 。 $\mathbf{q}$ 是相对于狄拉克点处的动量，费米速度 $v_F = \frac{3at}{2} \simeq 1 \times 10^6 \text{ m/s}$ 。当考虑次近邻跃迁后，在狄拉克点 K（K'）附近展开的能谱关系如下：

$$E_{\pm}(q) \simeq 3t' \pm v_F |q| - (\frac{9t'a^2}{4} \pm \frac{3ta^2}{8} \sin(3\theta_q)) |q|^2 \quad (1.9)$$

动量空间角度定义为：

$$\theta_q = \arctan(\frac{q_x}{q_y}) \quad (1.10)$$

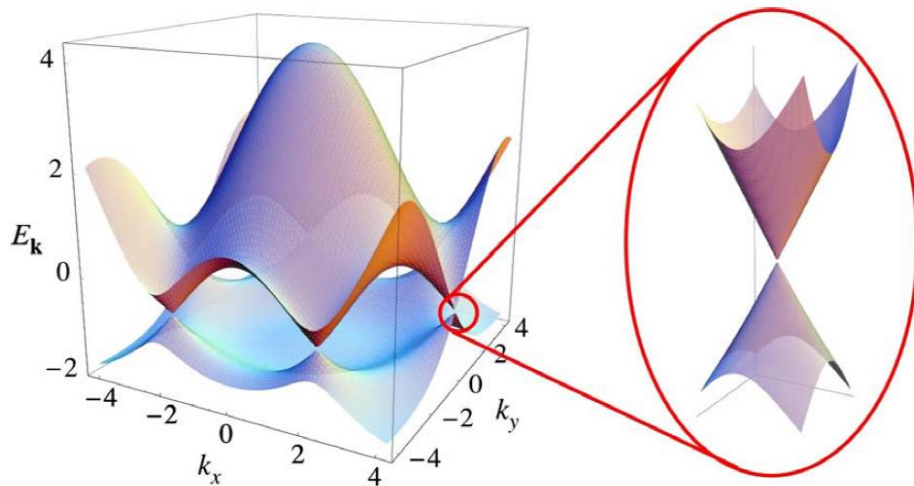


图 1-2 单层石墨烯电子能带结构，这里 $t=2.7\text{eV}$, $t'=-0.2t$ 。来源于文献[26]

可以看出,考虑次近邻后破坏了电子空穴对称性,狄拉克点的能量位置发生了位移,但并没有改变狄拉克点附近的能谱性质。石墨烯狄拉克点附近的载流子的行为要用狄拉克方程描述,这点性质比线性的能带交叉更为有趣。实空间中石墨烯具有两套不等价的 A、B 子格。动量空间中,石墨烯的能带在两个不等价的 K 和 K' 点存在能带交叉,从而具有能谷的指标。在长波极限、低能有效模型下,石墨烯狄拉克点附近的不考虑自旋下的载流子遵循的薛定谔方程表示如下:

$$-i\hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (1.11)$$

$\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ 为泡利矩阵, $\Psi(\mathbf{r})$ 是二分量的波函数。式 (1.11) 与以下低能有效狄拉克哈密顿量模型对应:

$$\mathbf{H} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & q_x - iq_y \\ q_x + iq_y & 0 \end{pmatrix} = \hbar v_F \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{q} \quad (1.12)$$

方程 (1.11) 是描述的是二维情形下的无质量狄拉克费米子的波动方程,这里的旋量指代的是石墨烯中的赝自旋而不是真实自旋。石墨烯低能、长波近似下的电子结构与无质量狄拉克费米子的对应 Semenoff 在 1984 年时已从理论上证实。直到 2004 年实验上制备出单层石墨烯后,又再次掀起了对石墨烯电子结构的研究热潮。

由 (1.11) 可知,石墨烯动量空间赝自旋本征波函数如下:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{q}, K) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\theta_q/2} \\ \pm e^{i\theta_q/2} \end{pmatrix} \\ \psi(\mathbf{q}, K') &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{i\theta_q/2} \\ \pm e^{-i\theta_q/2} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.13)$$

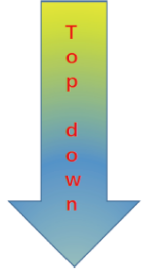
这里的 $\pm$ 分别对应导带(π^* 带)和价带(π 带)。上面的讨论是无自旋石墨烯的低能有效哈密顿量及其基本性质。

1.1.2 石墨烯能带调控的实验研究进展

自 2004 年石墨烯首次在实验室制备出来后,引起了实验工作者的广泛关注。实验研究涵盖高质量晶圆级石墨烯的生长[27, 28]、高质量石墨烯本征输运性质测量[22, 23]、石墨烯能带调控工程[7, 8, 29, 30]等。对于石墨烯能带工程而言,常用的调控手段主要有两种,一是将石墨烯加工成纳米结构;二是利用异质结的超晶格周期势实现对其能带的调控。本小节将简单介绍石墨烯能带调控工程方面的研究进展。

将石墨烯加工成纳米带可以有效的调控其能带结构。纳米带按照其边缘取向又分为锯齿形边界、扶手性边界以及无序边界。石墨烯纳米带加工方法主要分为自上而下和自下而上两大类加工方法。自上而下的方法主要包括氧等离子刻蚀[29]、氢辅助的刻蚀方法[31-33]、扫描探针加工[34, 35]以及剪切碳纳米管[36, 37]等方法。自下而上的方法主要包括分子自组装[38, 39]、在衬底上选择性生长纳米带[40-42]等。表 1.1 总结了石墨烯纳米带的加工方法及相对应的特征尺寸、样品迁移率等信息。理论研究表明不同边缘取向的石墨烯纳米带呈现出完全不一样的输运特性[43, 44]。锯齿形石墨烯纳米带具有边缘态[45-47]。目前为止，实验上对锯齿形石墨烯纳米带边缘态的证据仍不够充分，原因在于可控制备锯齿型边界石墨烯纳米带存在技术难点。如今实验上制备的石墨烯纳米带的边缘取向大多是无序的。我们组杨蓉、史志文、王国乐等发展了氢气等离子各向异性刻蚀技术并在 SiO_2 、BN 等衬底上实现了多层、单层石墨各向异性刻蚀[48-50]。该方法制备出的石墨烯具有锯齿形边界，为研究锯齿型石墨烯纳米结构的输运性质奠定了基础。

表 1.1 各种方法制备的石墨烯纳米带的特征尺寸、开关比、带隙、迁移率总结表。来源于文献[30]

	Fabrication method	Feature sizes	on/off ratio	Bandgap (meV)	Mobility ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
	E-beam lithography	15 nm	~	200	~
	Block polymer lithography	<20 nm	40(RT); 200(105 K)	100	1
	Silicon nanowire lithography	6 nm	160(RT)	~	~
	Core shell nanowire lithography	~10 nm	70(RT)	~	880
	Gas phase chemical etching	<5 nm	10^4	400	~
	H ₂ plasma etching (bilayer and multilayer)	~4 nm	3	~	2000
	H ₂ plasma etching (monolayer)	<10 nm	$10(>150 \text{ K}); 10^3(<10 \text{ K})$	~	3000
	STM lithography	~2.5 nm	~	500	~
	Unzipping of CNTs	6 nm	>100	~	1500
	Self-assembly with molecules	0.5 nm	~	~	~
	Growth with SiC step	~40 nm	10	~	2700
	Templated by Ni	23 nm	10^4	58.5	1000
	Epitaxy growth on h-BN	15 nm	~	~	4000

近年来，研究表明石墨烯与氮化硼异质结会形成超晶格周期势，超晶格周期势对石墨烯能带有很强的调控作用[7, 8, 51, 52]。石墨烯氮化硼异质结的制备主要有范德瓦尔斯转移和直接在氮化硼衬底上生长石墨烯两种技术手段。石墨烯与氮化硼异质结会产生与转角相关的莫尔超晶格周期势，超晶格周期势对石墨烯能

带的调控体现在产生新的狄拉克点。当石墨烯与氮化硼转角为零度时，莫尔超晶格周期最大，在较低的栅压调控下就可以观测到新的狄拉克点。转移技术的发展使得制备零转角的异质结成为可能并可以控制转角角度。另外一个有效制备零转角的方法是直接在氮化硼衬底上外延生长石墨烯。外延生长的石墨烯样品界面干净，为研究莫尔超晶格周期势带来的新物理提供了一个良好的平台。我们组杨威等在 2014 年发展了氮化硼衬底外延生长石墨烯的技术[53]。图 1-3 为在氮化硼上转移和外延生长石墨烯示意图以及输运测量超晶格周期势调控下石墨烯出现的新狄拉克点。

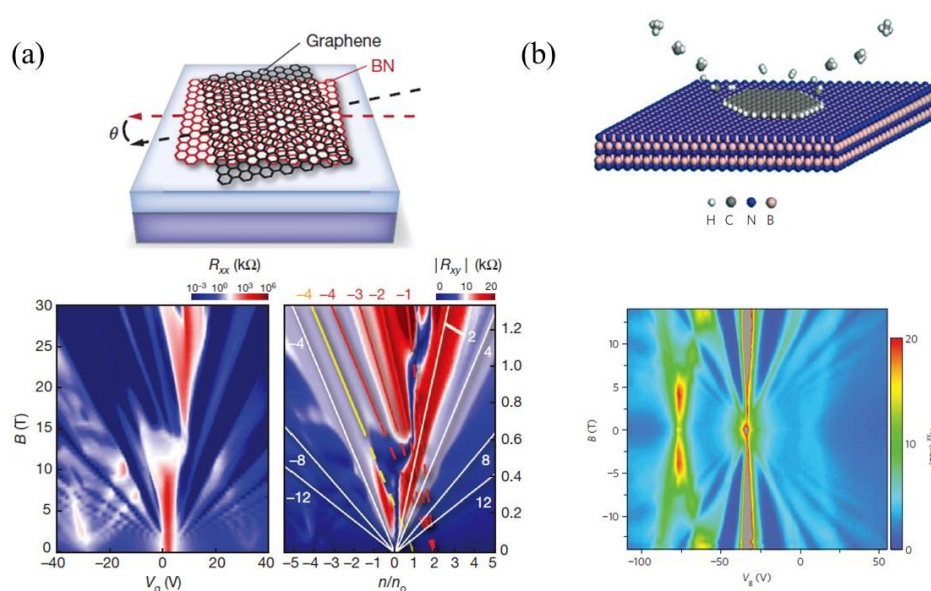


图 1-3 (a) 转移方法制备石墨烯/氮化硼超晶格及其输运测量 (b) 氮化硼上外延生长石墨烯及其输运测量。来源于文献[52, 53]

1.2 三维拓扑半金属

自石墨烯的发现以来，研究工作者发现一系列固体材料其能带色散呈现外尔/狄拉克型色散。拓扑半金属概念也从二维扩展到三维[9, 11]。根据能带交叉的简并度，三维拓扑半金属主要分为以下两大类：外尔半金属[54, 55]、狄拉克半金属[56, 57]。外尔半金属的能带交叉简并度为 2，狄拉克半金属能带交叉的简并度为 4。

1.2.1 外尔半金属

外尔半金属的导带和价带在三维布里渊区的一些孤立 $\mathbf{k}$ 点形成能带简并度为二度简并的线性交叉，其准粒子行为遵循的是外尔方程。具有相反手性的外尔点必须成对出现。描述三维空间中外尔点的有效哈密顿量如下：

$$H(\mathbf{k}) = \pm v \mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (1.14)$$

其中， $\mathbf{k}$ 为从外尔点处的波矢， v 为载流子有效速度， $\boldsymbol{\sigma}$ 为泡利矩阵。泡利矩阵代表的是两条交叉能带的自由度。外尔费米子具有手性特征，手性可以由式(1.14)的 $\pm$ 体现。在外尔点附近的微扰展开形式为： $\delta_0 I_{2 \times 2} + \boldsymbol{\delta} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 。这里 $\boldsymbol{\delta}$ 为在波矢 $\mathbf{k}$ 的泰勒展开， $I_{2 \times 2}$ 为 2×2 的单位矩阵。第一项 $\delta_0 I_{2 \times 2}$ 使得外尔点的能量位置发生位移，第二项 $\boldsymbol{\delta} \cdot \boldsymbol{\sigma}$ 使外尔点在 $\mathbf{k}$ 空间的位置发生位移。因此，三维外尔半金属的能带交叉是受保护的能带交叉，其在小的微扰作用下是具有“鲁棒”性的。

当体系同时具有时间反演对称性和空间反演对称性时，时间反演对称性操作使得 $E_{n,\uparrow}(\mathbf{k}) = E_{n,\downarrow}(-\mathbf{k})$ ，空间反演对称性操作使得 $E_{n,\sigma}(\mathbf{k}) = E_{n,\sigma}(-\mathbf{k})$ 。因此当体系同时具有时间反演对称性和空间反演对称性时，每条能带都是二度简并的。不满足外尔点的形成条件：两条能带形成的二度简并线性交叉。在材料宇宙中寻找三维外尔半金属，对材料的对称性要求是体系必须破坏时间反演对称性（ T ）或者空间反演对称性（ P ）。当体系具有时间反演对称性时，外尔点和它对应的时间反演不动点具有相同的手性，因此体系中存在其余两个具有相反手性的外尔点。具有时间反演对称性体系的外尔个数至少是四个。当体系破坏时间反演对称性后，材料中才可能实现最少为两个（一对）外尔点的情况[58, 59]。

2011 年，南京大学万贤刚教授研究组提出烧绿石结构的铌氧化物体系可以实现外尔半金属[55]。第一性原理计算表明磁性材料 $\text{Y}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 可以实现外尔电子态。外尔半金属最重要的一个特点是其表面存在具有拓扑保护的不封闭的费米弧，费米弧连接着每一对手性相反的外尔点在表面上的投影，这可与非平庸的体能带相对应。此后，理论研究预言了一系列材料为外尔半金属，例如 HgCr_2Se_4 [60]、 TaAs [61]等。更为振奋人心的是实验上已证实在非中心反演对称性 TaAs 材料中的外尔半金属态[62-64]。第一性原理计算表明 TaAs 中存在 12 对手性相反的外

尔点，如图 1-4 所示。通过角分辨光电子谱（ARPES），可以观测到体态的外尔点以及连接投影外尔点的费米弧。

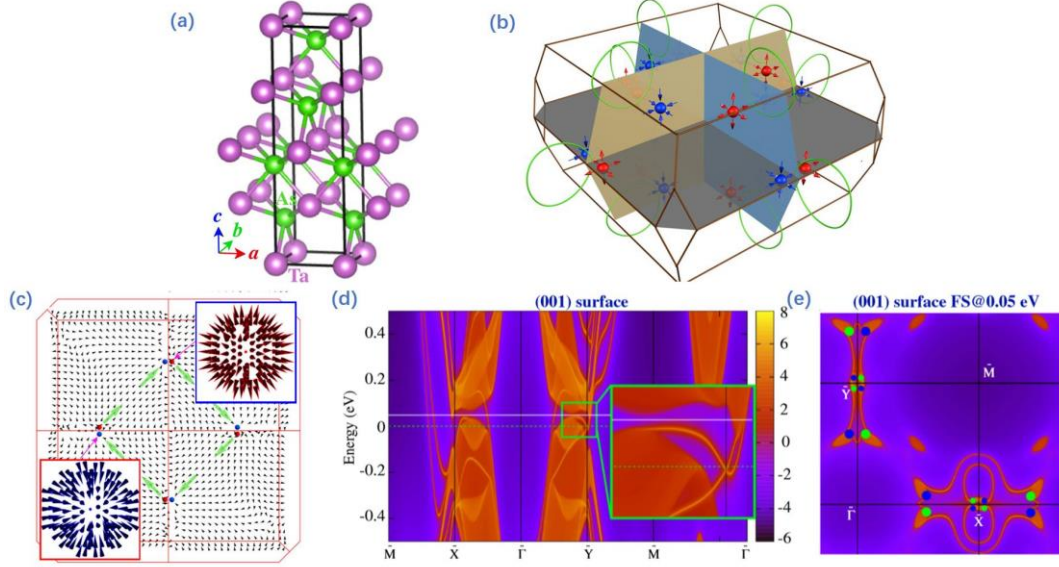


图 1-4 (a) TaAs 晶体结构 (b) TaAs 中的 Weyl 点在动量空间中的分布 (c) TaAs 中手性相反的两个 Weyl 费米子的贝里曲率分布 (d) TaAs 体系 (001) 面的表面态 (d) TaAs 体系 (001) 面费米弧连接方式。来源于文献[61]

1.2.2 狄拉克半金属

狄拉克半金属的导带和价带在三维布里渊区的特定 $\mathbf{k}$ 点会形成线性交叉，交叉点的简并度为 4。狄拉克半金属可看成是由一对手性相反的外尔锥所组成。三维狄拉克点的概念是由 Young 等人在 2012 年中提出[11]，他们的研究表明在特定的晶体对称性保护下，狄拉克点在三维材料中可以稳定存在。首先在实验上证实为三维狄拉克半金属材料是 Na_3Bi [57]和 Cd_3As_2 [56]材料体系。 Na_3Bi 和 Cd_3As_2 这两个体系的狄拉克点都位于 kz 轴上 Γ 附近，分别受各自的晶体对称性保护。

虽然 Na_3Bi 和 Cd_3As_2 它们的晶体结构和元素不同，但它们的低能物性可以用以下在 Γ 点展开的低能有效哈密顿量模型很好的描述[58]：

$$H(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{k})I_{4 \times 4} + \begin{bmatrix} M(\mathbf{k}) & Ak_+ & & \\ Ak_- & -M(\mathbf{k}) & & \\ & & M(\mathbf{k}) & -Ak_- \\ & & -Ak_+ & -M(\mathbf{k}) \end{bmatrix} \quad (1.15)$$

这里 $\varepsilon_0(k) = C_0 + C_1 k_z^2 + C_2(k_x^2 + k_y^2)$, $M(k) = M_0 - M_1 k_z^2 - M_2(k_x^2 + k_y^2)$, $k_{\pm} = k_x \pm ik_y$, C_i , A 和 M_i 这几个参数可通过对具体材料的第一性原理电子能带数据拟合得到。这里的哈密顿量忽略了高阶项以及破坏对称性项。参数 M_0 , M_1 , $M_2 < 0$, 两个狄拉克点的位置位于 $k_z = \pm k_D$ 处, $k_D = \sqrt{M_0/M_1}$ 。当确定 k_D 的值时, 哈密顿量 (1.15) 与在 HgTe 量子阱中实现的二维量子自旋霍尔态的哈密顿量有相同的形式。这有助于我们理解这些狄拉克材料中的非平庸拓扑态以及投影表面的费米弧。我们可以将三维布里渊区切分成一系列沿着 k_z 轴的二维布里渊区平面, 每一个二维布里渊区面可以定义 $\mathbb{Z}_2$ 拓扑数。沿着 k_z 轴的二维布里渊区连续经过两个狄拉克点时, $\mathbb{Z}_2$ 拓扑数从 0 变到 1 再变回 0。每一个 $\mathbb{Z}_2 = 1$ 的平面贡献一对拓扑态, 因此在投影表面上会有两个连接投影狄拉克点的费米弧, 如图 1-5 所示。

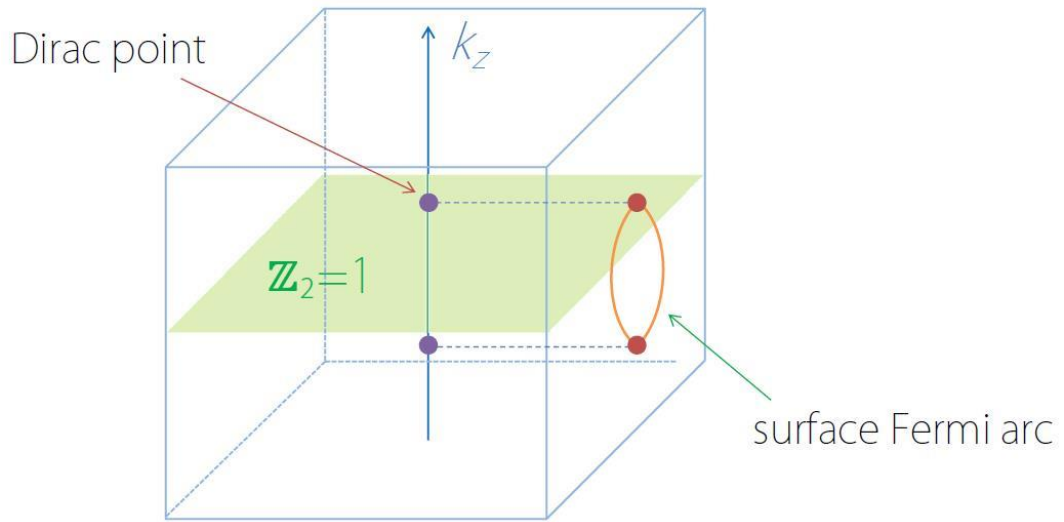


图 1-5 Na₃Bi 和 Cd₃As₂ 体系中狄拉克点示意图。在两个狄拉克点中间能带发生能带反转。因此在两个狄拉克点中间的平面可以看成是一个具有非平庸拓扑数 $\mathbb{Z}_2$ 的二维平面, 因此投影表面会有费米弧。来源于文献[58]

1.3 新型费米子--超越外尔和狄拉克费米子

上一节介绍的外尔/狄拉克半金属材料的准粒子可以用 Weyl/Dirac 方程描述, 在标准模型中有与其相对应的基本粒子。由于固体材料中不需要遵循高能

物理中的洛伦兹不变性（Lorentz invariance），因此材料宇宙中有可能存在超越外尔和狄拉克费米子的新型费米子[12]。接下来我们分别从能带色散、简并度以及能带交叉维度三方面介绍近年来新型费米子的研究进展。

1.3.1 第二类外尔半金属/狄拉克半金属

Soluyanov 等在 2015 年提出 WTe_2 体系中存在破坏洛伦兹不变性的新型外尔费米子[13]。一般而言，动量空间上外尔费米子的色散沿某一动量空间是倾斜的，当倾斜足够强的时候，导致过外尔点的费米面从一个点变成一条线或者一个面，如图 1-6 所示。此种情况称之为第二类(type II)外尔费米子，以区别于传统的第一类(type I)外尔费米子。尽管外尔点的手性并不受能带倾斜的影响，但固体物理中的许多物理性质都与费米面的形状密切相关。因此第二类外尔费米子在输运上具有与第一类外尔费米子完全不一样的性质，例如各向异性磁输运[65]、外加磁场达到临界角时会发生朗道能级坍塌[66]等。目前，理论上提出的第二类外尔半金属的体系主要有 WTe_2 [13]、Td 相的 MoTe_2 [14]等。2016 年，清华大学周树云研究小组在实验上证实 Td 相的 MoTe_2 中存在第二类外尔费米子[67]。第二类色散的概念近年来也从外尔费米子扩展到狄拉克费米子以及多重简并度新型费米子中。第二类狄拉克半金属在 PtTe_2 [68]、 VAl_3 [17]、 YPd_2Sn [69]等体系中预言并已在 PtTe_2 [15]体系中得到实验证实。

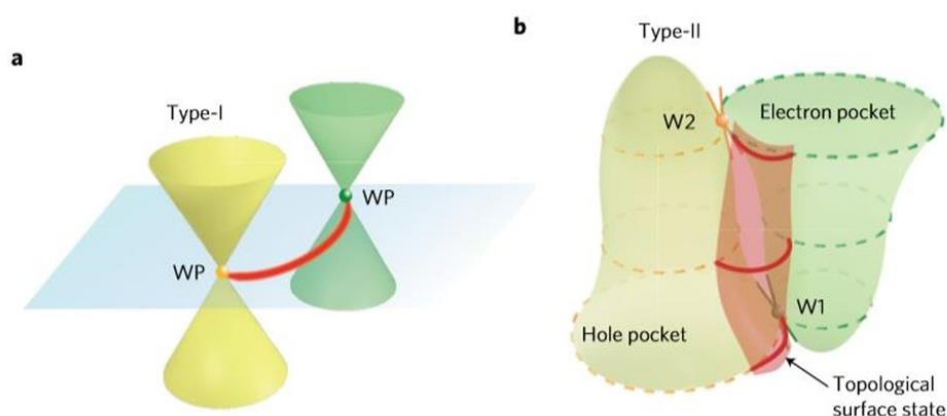


图 1-6 第一类和第二类外尔费米子 (a) 第一类外尔费米子能量色散关系图，手性相反的外尔费米子图中分别用绿色和黄色点标注。(b) 第二类外尔费米子能量色散关系。图中标注了费米面处的电子口袋和空穴口袋。来源于文献[67]

1.3.2 三重简并点

除二重简并、四重简并费米子外，在固体中的晶体对称性保护下还有可能存在其它简并度费米子，超越了标准模型下狄拉克费米子，外尔费米子以及马约拉纳费米子的分类。Bernevig 等在 2016 年提出在特定非点式空间群中的布里渊区高对称点上存在受非点式空间群保护的简并度为三度简并、六度简并、八度简并的费米子，称之为“new fermion” [12]。表 1.2 列出了文中所提到的可能存在新型费米子的非点式空间群号。随后，中科院物理所翁红明研究员等在 θ -

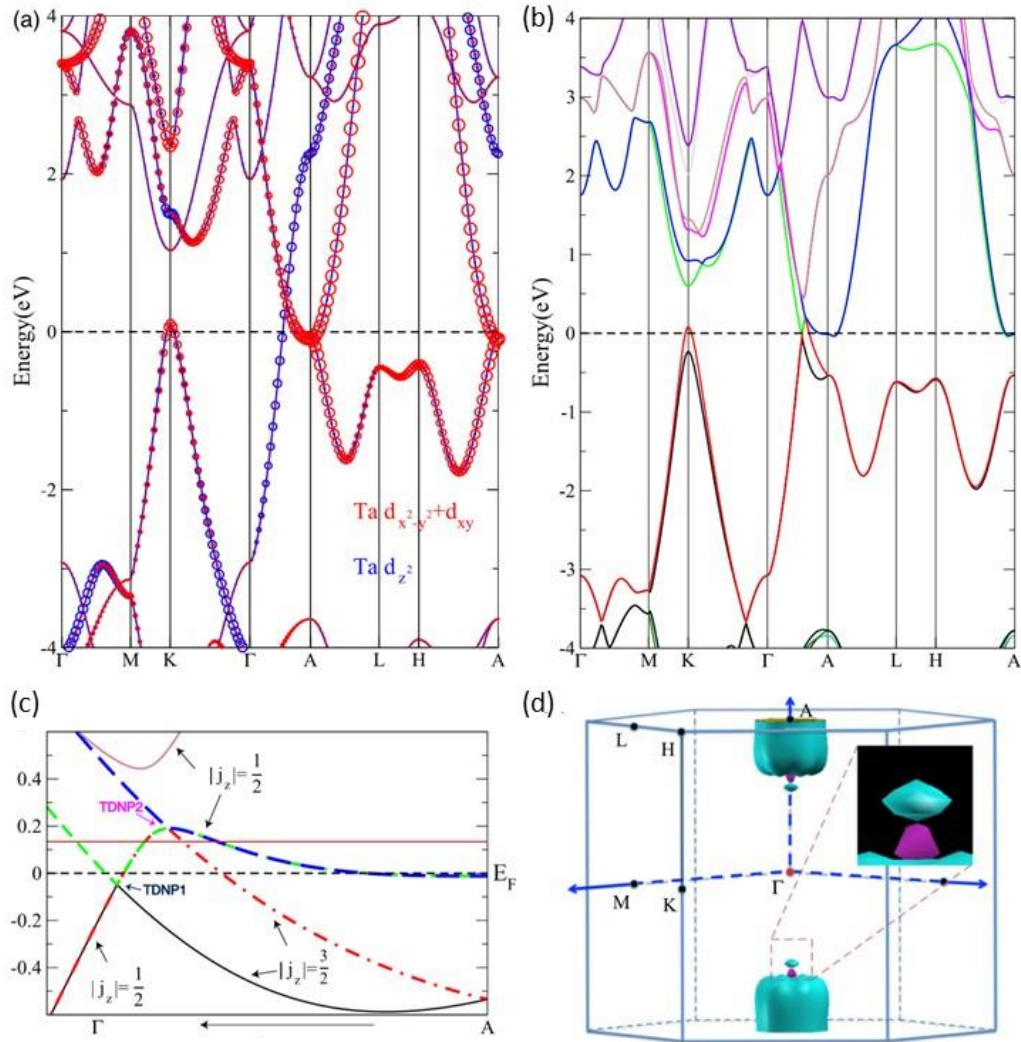


图 1-7 θ - TaN 的电子能带结构 (a) 未考虑自旋轨道耦合作用时的电子能带结构， Γ - A 路径 Ta 二度简并的 e_g 轨道 ($d_{x^2-y^2} + d_{xy}$) 和 d_{z^2} 轨道发生反带形成三重简并点。(b) 考虑自旋轨道耦合作用后电子能带结构。(c) 考虑 SOC 后， Γ - A 路径上两个三重简并点 TDNP1 和 TDNP2。

(d) 考虑 SOC 后，化学势为 110 meV 时的费米面。来源于文献[19]

TaN, ZrTe, MoP等材料中发现点式空间群中的高对称线上存在由晶体对称性—— C_3 旋转对称性和镜面对称性保护的三重简并点[19, 20, 70]。这一系列材料同属于空间群 $P\bar{6}m2$ (187 号)。如图 1-7 所示为 $\theta - \text{TaN}$ 的电子能带结构。Ta 二度简并的 e_g 轨道 ($d_{x^2-y^2} + d_{xy}$) 和 d_{z^2} 轨道在 $\Gamma - A$ 路径上形成的三重简并点。最近, 三重简并点在实验上取得了重大突破。2017 年中科院物理所研究团队在 MoP 首次观测到三重简并点电子态[20]。2018 年在 WC 单晶中观测到三重简并点及其费米弧, 实验上证实三重简并点的拓扑性质[18]。

表 1.2 点式空间群中的新型费米子。La 代表的是晶体结构 (cP 为简单立方, cB 为体心立方, tP 为四方结构), d 代表的是在具有时间反演对称性体系, 布里渊区高对称点 k 的能带简并度。来源于文献[12]

SG	La	k	d	Generators
198	cP	R	6	$\{C_{\bar{3},111}^- 010\}, \{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{3}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\}$
199	cB	P	3	$\{C_{\bar{3},111}^- 101\}, \{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
205	cP	R	6	$\{C_{\bar{3},111}^- 010\}, \{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{3}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{3}{2} \frac{1}{2}\}, \{I 000\}$
206	cB	P	6	$\{C_{\bar{3},111}^- 101\}, \{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
212	cP	R	6	$\{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{\bar{3},111}^- 000\}, \{C_{2,i\bar{1}0} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}\}$
213	cP	R	6	$\{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{\bar{3},111}^- 000\}, \{C_{2,i\bar{1}0} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}\}$
214	cB	P	3	$\{C_{\bar{3},111}^- 101\}, \{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
220	cB	P	3	$\{C_{\bar{3},\bar{1}\bar{1}1}^- 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{2x} \frac{3}{2} \frac{3}{2} 0\}, \{IC_{4x}^- \frac{1}{2} 11\}$
230	cB	P	6	$\{C_{\bar{3},\bar{1}\bar{1}1}^- 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{2x} \frac{3}{2} \frac{3}{2} 0\}, \{IC_{4x}^- \frac{1}{2} 11\}$
130	tP	A	8	$\{C_{4z} 000\}, \{\sigma_{\bar{y}y} 00 \frac{1}{2}\}, \{I \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
135	tP	A	8	$\{C_{4z} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{\sigma_{\bar{y}y} 00 \frac{1}{2}\}, \{I 000\}$
218	cP	R	8	$\{C_{2x} 001\}, \{C_{2y} 000\}, \{C_{\bar{3},111}^- 001\}, \{\sigma_{\bar{y}y} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
220	cB	H	8	$\{C_{2x} \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 0 \frac{1}{2} \frac{3}{2}\}, \{C_{\bar{3},111}^- 001\}, \{\sigma_{\bar{y}y} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
222	cP	R	8	$\{C_{4z}^- 000\}, \{C_{2x} 000\}, \{C_{\bar{3},111}^- 010\}, \{I \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}$
223	cP	R	8	$\{C_{4z}^- \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{2x} 000\}, \{C_{\bar{3},111}^- 010\}, \{I 000\}$
230	cB	H	8	$\{C_{4z} 0 \frac{1}{2} 0\}, \{C_{2y} 1 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\}, \{C_{\bar{3},111}^- 111\}, \{I 000\}$

1. 3. 3 Nodal-line 和 Nodal-surface 半金属

三维拓扑半金属的分类还可以从能带交叉的维度进行划分，能带交叉在三维布里渊区可以为一维的点，如前面所述的外尔/狄拉克半金属、多重简并费米子。此外，能带交叉在三维布里渊区中还可以形成一维的线和二维的平面，分别称为 Nodal-line 半金属和 Nodal-surface 半金属。

Burkov 等在 2011 年提出在破坏时间反演对称性的普通绝缘体和拓扑绝缘体超晶格体系中有可能实现拓扑 Nodal-line 电子态[71]，这近乎是一个理论模型。寻求真实材料体系中可实现的 Nodal-line 电子态是近年来凝聚态的一个热点问题。自 2015 年以来，Nodal-line 半金属的研究取得了重大突破。根据对称性保护机制，Nodal-line 半金属主要可以分为三大类。一类是受镜面对称性保护的 Nodal-line 半金属，称之为 type A Nodal-line 半金属。主要材料体系有考虑自旋轨道耦合下的 XTaSe_2 ($\text{X}=\text{Tl}, \text{Pb}$)[72]和忽略自旋轨道耦合作用的 TaAs [61, 73]、 ZrTe [70]、 CaAgX ($\text{X}=\text{P}, \text{As}$)[74]等；第二类是无自旋系统中受时间反演和空间反演保护的 Nodal-line 半金属，称之为 type B Nodal-line 半金属。主要材料体系有忽略自旋轨道耦合全碳结构 MTC [75]、 Ca_3P_2 [76, 77]、 Cu_3PdN [78]、 CaP_3 [79]、 BCO-C16 [80]等。第三类是考虑自旋轨道耦合作用时，受非点式空间群对称性、时间反演和空间反演对称性保护的 double Nodal-line 半金属，称之为 type C Nodal-line 半金属。主要实现的材料体系有 SrIrO_3 [81]、 BaMX_3 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}$)[82]。

Weyl/Dirac 半金属可以依据其能带色散划分为第一类和第二类 Weyl/Dirac 半金属。Nodal-line 半金属中同样可以依据节线上点的色散对其进行分类。对于传统的 Nodal-line 半金属材料，节线上的点的色散遵循第一类色散关系，称之为第一类(type I)Nodal-line 半金属材料。当节线上所有的点的色散都倾斜成第二类色散时，称之为第二类(type II)Nodal-line 材料。第二类 Nodal-line 材料体系主要有 K_4P_3 [83]、 Mg_3Bi_2 [84]等。如图 1-8 示，第一类和第二类 Nodal-line 可以从它们的等能面区分，第一类 Nodal-line 的等能面为封闭的椭圆而第二类 Nodal-line 的等能面为开放的双曲线，且当等能面能量取为 Nodal-line 节点能量时，其等能面为双曲线的两条渐近线。第一类和第二类 Nodal-line 等能面的差异将会带来许多新奇的物理现象。例如第一类和第二类 Nodal-line 中的电子在磁场中的运动轨道不同，会产生不同的磁震荡信号。在第二类 Nodal-line 材料中调节磁场方

向,会出现朗道能级坍塌现象等。此外材料宇宙中还存在物理性质介于第一类和第二类 Nodal-line 之间的 Nodal-line,称之为杂化 Nodal-line (hybrid Nodal line)。最近,张小明等在 Ca_2As 材料体系中实现了杂化 Nodal-line 并对它的基本物性展开研究[85]。结果表明与第一类和第二类 Nodal-line 相比,杂化 Nodal-line 有特殊的磁量子震荡信号、各向异性的回旋共振等。图 1-9 示了三种类型 Nodal-line 的三维能带示意图和费米面。

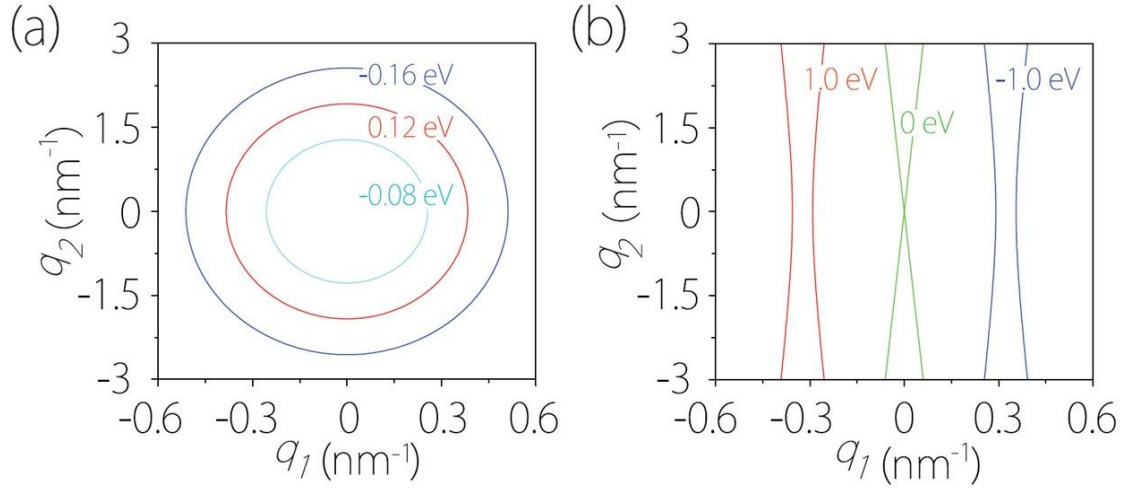


图 1-8 (a) 第一类 Nodal-line 等能面图 (b) 第二类 Nodal-line 等能面图。来源于文献[83]

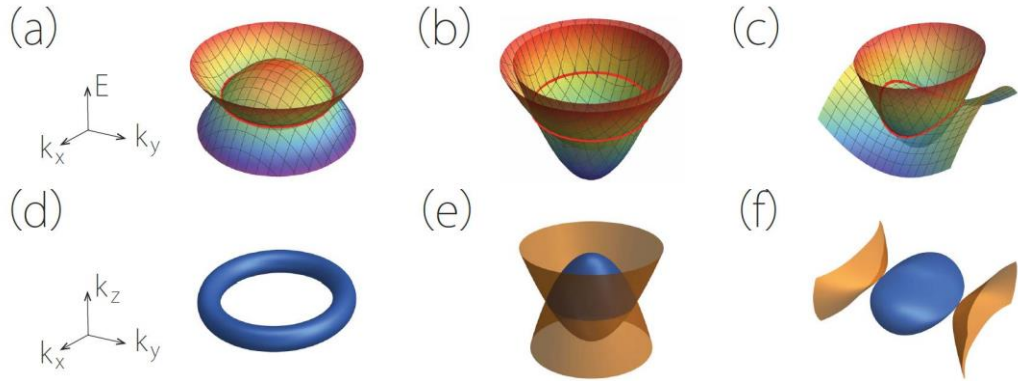


图 1-9 (a-c) 第一类/第二类/杂化 Nodal-line 三维示意图 (d-f) 第一类/第二类/杂化 Nodal-line 费米面示意图。图中示意的 Nodal-line 在 k_x - k_y 平面。(d-f) 中蓝色(橙色)分别代表费米面的电子(空穴)。来源于文献[85]

对于节线上的点都是二重简并的 Nodal-line 而言，一般两带模型足以描述它们的低能物性。最近，张小明等研究表明 TiB_2 中的 Nodal-line 与传统的两带模型的 Nodal-line 不同[86]。描述 TiB_2 中的低能物性需要用到四带模型，因此称之为四带 Nodal-line。如图 1-10，构成 Nodal-line 的两条能带在 K 点处与其他两条能带强烈耦合在一起的缘故，导致其低能物性需用 4×4 哈密顿量描述。四带 Nodal-line 和传统的两带 Nodal-line 相比，还具有狄拉克锥表面态，区别于两带 Nodal-line 的“鼓膜”表面态，如图 1-11 示。

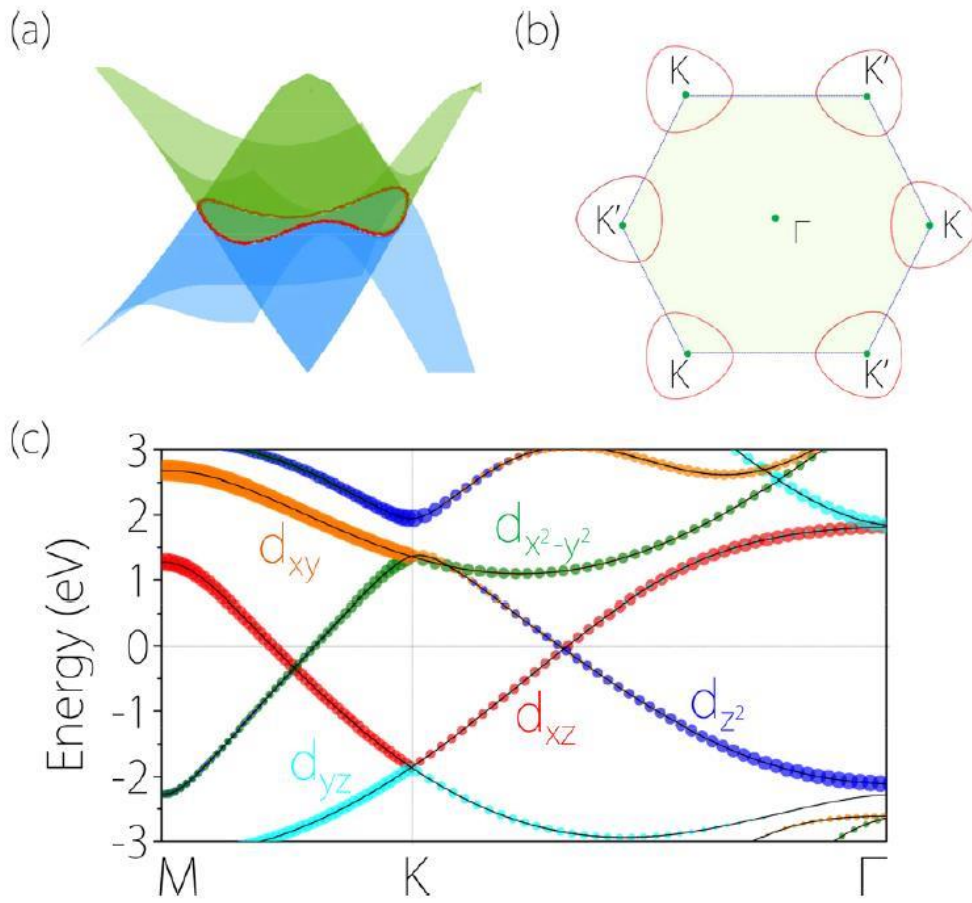


图 1-10 (a) TiB_2 中 $k_z=0$ 平面绕着 K 点的 Nodal-line 三维能带图。(b) Nodal-line 在倒空间分布示意图。(c) 电子能带图，图中圆圈大小代表轨道权重。来源于文献[86]

在三维材料中还存在能带交叉形成二维节面，该二维节面上的每一点在垂直于节面的色散都是线性色散的，我们称这种材料为 Nodal-surface[82, 87]。

Nodal-surface 材料中节面上的准粒子具有固有的赝自旋自由度，在垂直与节面上行为类似于二维无质量狄拉克费米子，这导致 Nodal-surface 半金属具有有趣的物理性质。

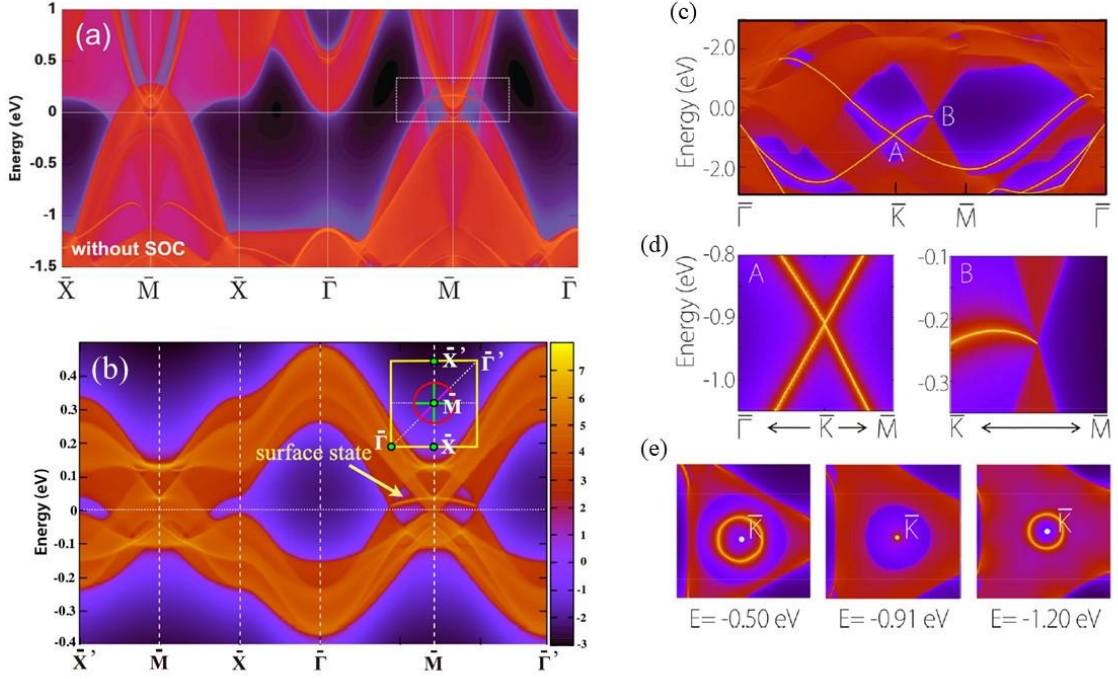


图 1-11 (a)Cu₃PdN 中两带 Nodal-line (001) 面的“鼓膜”表面态。(b)全碳结构 MTC 中两带 Nodal-line “鼓膜”表面态。(c-e)TiB₂ 中四带 Nodal-line 的表面态。(c) (001) 面狄拉克锥表面态。(d)狄拉克锥表面态放大图。(e)一系列等能面图。来源于文献[75, 78, 86]

1.4 本论文的研究内容和各章节安排

如前所述，随着拓扑半金属研究不断深入，研究表明材料宇宙中可以实现超越 Weyl 半金属和 Dirac 半金属的新型费米子。新型费米子物理概念的提出随后并得到实验证实，这为拓扑半金属的研究注入了新的活力。理想的新型费米子材料应该满足能带交叉位于费米面附近且线性区域应当尽可能大。然而，目前关于理想新型费米子的材料体系还比较少。通过基于密度泛函理论的第一性原理计算方法预言理想型的新型费米子具有重大的研究意义。二维石墨烯是理想半金属材料

料的典范，如何在实验上可控地制备特定边界的石墨烯周期性纳米结构，对其能带和电子性质进行调控，目前还是一个挑战性的课题。

本论文基于理想拓扑半金属的电子性质研究展开。主要分为两大部分工作，第一部分是通过基于密度泛函理论的第一性原理计算，理论上预言了两种相对理想的拓扑半金属材料。在中心反演体系 ZrO 中证实为第二类色散的三重简并点和三带 Nodal Rings(第三章)。在非点式空间群 BaTiS_3 体系中实现 Crossing Nodal line(第四章)。第二部分则是实验研究二维理想拓扑半金属石墨烯的电子性质随着外加周期势能调控的变化(第六章)。

论文章节安排如下：

第一章主要介绍了二维半金属石墨烯的电子结构和电子能带调控方面的实验进展以及三维拓扑半金属、新型费米子的研究进展。

第二章主要介绍了密度泛函理论、Wannier 函数以及相关计算软件。

第三章主要介绍了 ZrO 中的第二类色散三重简并点以及三带 Nodal Rings。

第四章主要介绍了 BaTiS_3 体系中的 Crossing Nodal Line。

第五章主要介绍了锯齿形边界石墨烯使用到的实验技术手段和原理。

第六章主要介绍了氮化硼上锯齿形边界石墨烯反点网络的制备以及输运性质的研究。

第七章是本论文的总结和展望。

第 2 章 第一性原理计算方法和理论

凝聚态物理和材料科学需要解决的核心问题是固体材料的基本物理性质。自从量子力学理论发展以来,原则上对材料的所有物理性质都可以通过解薛定谔方程得到。然而实际固体材料是包含 10^{23} 数量级的多粒子系统,数值求解该多体问题基本不可行。密度泛函理论可以说是凝聚态物理发展的一个里程碑,它成功地将多体问题转化成单体问题,并指出材料的性质只依赖于密度函数。基于密度泛函理论的第一性原理计算在物理、材料等领域有着重要推进作用。特别是近年来在拓扑半金属的研究中,通过第一性原理计算预言的 MoTe_2 、 MoP 等材料并随后在实验中得以证实,足以体现第一性原理计算在凝聚态物理和材料科学中举足轻重的地位。本章主要介绍第一性原理计算方法和基本理论。

2.1 绝热近似

实际的材料体系是包含非常多的电子和原子核,描述固体系统中多粒子薛定谔方程为:

$$H\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

这里, $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{R}$ 分别代表所有电子坐标的集合 $\{\mathbf{r}_i\}(i=1,2,\dots,N_e, N_e$ 是系统中总的电子数)和所有原子核坐标的集合 $\{\mathbf{R}_j\}(j=1,2,\dots,N_N, N_N$ 是系统中总的原子核数)。

如果不考虑其他外场,体系的哈密顿量可以写成以下形式:

$$H = H_e + H_N + H_{e-N} \quad (2.2)$$

式(2.2)中 H_e 、 H_N 和 H_{e-N} 分别描述电子、核以及电子-核相互作用。 H_e 、 H_N 和 H_{e-N} 表达形式如下:

$$H_e = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.3)$$

H_e 中第一项代表电子动能项,第二项代表电子-电子相互作用项。

$$H_N = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (2.4)$$

H_N 中第一项代表原子核动能项，第二项代表原子核-原子核相互作用项。

$$H_{e-N} = - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} \quad (2.5)$$

H_{e-N} 代表电子-原子核库仑相互作用项。在固体材料中电子和原子核的数目可达 10^{23} 数量级。对于固体中复杂的多体系统，要想精确求解是非常困难的。因此需要对上述多粒子系统进行近似求解。

1927 年，奥本海默和他的导师波恩共同提出了绝热近似（又称为 Born-Oppenheimer 近似），其核心思想是考虑核的大质量效应而将电子运动和核的运动分开处理。在固体材料中，原子核的质量远大于电子质量（为 10^3 的数量级），因此电子的运动速度要远快于核的运动速度。电子处于高速运动时，原子核只是在核的平衡位置附近振动。而当核发生运动时，电子能迅速跟上原子核的运动达到电子瞬时基态。因此，在考虑电子运动时，可以近似认为核的位置是不变的；而考虑核的运动时，可以不用考虑电子在空间的具体分布。这样就可以将电子的运动和核的运动分开处理。

采用绝热近似后，体系的波函数 $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 可以写成电子波函数和原子核波函数分离的形式：

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\chi(\mathbf{R}) \quad (2.6)$$

其中 $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 和 $\chi(\mathbf{R})$ 分别描述电子波函数和原子核的波函数。当我们关注电子的运动时，由于原子核质量非常大跟不上电子运动，因此可以认为 $\mathbf{R}$ 是不变的。电子的运动方程可写成如下形式：

$$\left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right] \varphi(\{\mathbf{r}_i\}) = E \varphi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.7)$$

上式哈密顿量中的第三项 $V_{ext}(\mathbf{r}_i)$ 代表的是近似静止的原子核对电子的作用。对于更复杂的系统，还包括外场势对电子的作用。考虑绝热近似将电子和原子核的运动分离，已将多粒子体系的哈密顿量（2.1）转化为多电子体系的哈密顿量（2.7）。多电子体系哈密顿量（2.7）中哈密顿量的第一项和第三项是电子的单体项，第二项是电子与电子之间的相互作用多体项，不可以直接转化成单体项。因此式（2.7）仍是一个多体哈密顿量方程，我们仍无法求解。接下来需要考虑各种近似，将多体问题转化成单体问题。

2.2 Hartree-Fock 近似

经过绝热近似，我们已经将多粒子问题转化为多电子问题。但是固体材料中电子的数量级为 10^{23} ，这种多体问题是很难求解的。需要进一步近似将多体问题转化成单体问题。本节主要平均场近似的 Hartree-Fock (HF) 近似。

绝热近似后的多电子薛定谔方程 (2.7) 可以写成一下形式：

$$\left[\sum_i H_i + \sum_{i \neq j} H_{ij} \right] \varphi\{r_i\} = E \varphi\{r_i\} \quad (2.8)$$

上式中 H_{ij} 代表的是电子与电子相互作用项。假如没有 H_{ij} 项，多电子问题即可变成单电子问题。不考虑电子间相互作用时，上述方程可以简化为：

$$\sum_i H_i \varphi\{r_i\} = E \varphi\{r_i\} \quad (2.9)$$

此时多电子波函数可看成单电子波函数的乘积，称之为 Hartree 波函数：

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \quad (2.10)$$

由于电子间相互作用的存在，Hartree 波函数并不是多电子薛定谔方程 (2.8) 的解，Hartree 波函数是一个近似解，称之为 Hartree 近似[88, 89]。假设单电子波函数 $\varphi_i(r_i)$ 满足正交归一条件 $\langle \varphi_i | \varphi_i \rangle = \delta_{ij}$ 。根据变分原理，上述近似下的单电子方程如下：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i \neq j} d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.11)$$

这就是单电子方程，称之为 Hartree 方程。其中 $e^2 \sum_{i \neq j} d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$ 表示的是单电子受到其他电子的库伦平均相互作用。所以 Hartree 方程描述了处于 $\mathbf{r}$ 的单个电子在晶格势 $V(\mathbf{r})$ 和其他所有电子平均势场中的运动， E_i 为单电子能量。从 Hartree 方程中可以看到，其他所有电子的平均势能一项包含单电子波函数。因此求解 Hartree 方程需要自洽求解。

Hartree 近似里考虑的泡利不相容原理，但没有考虑电子波函数交换反对称性。1930 年时，Fock 引入 Slater 行列式来构造考虑自旋后的多体波函数[90, 91]：

$$\varphi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1, \sigma_1) & \varphi_1(r_2, \sigma_2) & \varphi_1(r_3, \sigma_3) & \dots & \varphi_1(r_N, \sigma_N) \\ \varphi_2(r_1, \sigma_1) & \varphi_2(r_2, \sigma_2) & \varphi_2(r_3, \sigma_3) & \dots & \varphi_2(r_N, \sigma_N) \\ \varphi_3(r_1, \sigma_1) & \varphi_3(r_2, \sigma_2) & \varphi_3(r_3, \sigma_3) & \dots & \varphi_3(r_N, \sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(r_1, \sigma_1) & \varphi_N(r_2, \sigma_2) & \varphi_N(r_3, \sigma_3) & \dots & \varphi_N(r_N, \sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

上式 Slater 行列式中, $\mathbf{r}$ 和 σ 分别代表位置指标和自旋指标, 可取上自旋 $\uparrow$ 或下自旋 $\downarrow$ 。交换任意两个电子相当于交换对应 Slater 行列式的两行。通过变分原理, 我们可以得到以下考虑电子波函数交换反对称性后的 Hartree-Fock 方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{j, \sigma_j} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j^{\sigma_j}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) - e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' \varphi_j^{\sigma*}(\mathbf{r}') \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \varphi_j^\sigma(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^\sigma \varphi_i^\sigma(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

HF方程同Hartree方程一样需要通过自洽求解。通过对比HF方程(2.13)和Hartree方程(2.11)可知, HF方程比Hartree方程多了一项, 即交换相互作用项。在HF近似中, 包含了自旋平行电子间的交换作用, 但是没有考虑自旋反平行的电子间的排斥相互作用。此外, HF近似是一个没有考虑关联的近似方法。后来发展了一系列基于HF近似的方法, 称之为POST-HF方法。POST-HF方法先进行HF计算, 随后对电子的瞬时相关进行修正。降低的能量称之为关联能。目前已经发展的POST-HF方法包括CI (configuration interaction)、CC (coupled cluster)、Møller–Plesset perturbation theory等。但这些方法存在普遍的问题: 计算耗时, 计算能力有限且其精度提高不明显。后来发展的基于体系电子密度分布就可以确定体系基态的理论应运而生, 就是接下来要介绍单电子理论——密度泛函理论。

2.3 密度泛函理论

上面介绍的方法关注点都是电子的波函数。在不考虑电子自旋情形下, N 个电子体系对应的空间变量为 $3N$ 个。固体物理中 N 是 10^{23} 数量级, 计算量非常之巨大可以说是一个不可解的难题。密度泛函理论的核心思想是用体系的电荷密度作为自变量描述体系的基本性质, 因而可大大减小计算量。将不可解的

3N 维度问题化解为可解的三个空间自由度的电荷密度 $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 问题。接下来的章节中将对密度泛函理论进行介绍。

2.3.1 Thomas-Fermi-Dirac 模型

密度泛函理论的发展可以追溯到 1927 年 Thomas 和 Fermi 提出的用电荷密度代替电子波函数来描述体系性质，被称为 Thomas-Fermi 模型[92, 93]。在他们的模型中，体系的真实动能用无相互作用的均匀电子气的动能替代，为电子密度的泛函。原子核-电子以及电子-电子的相互作用都可以通过电子密度表示。Thomas-Fermi 模型是很重要的一步，但该模型没有考虑交换关联项。在 1930 年时，Dirac 在该模型基础上加上了交换能泛函，称之为 Thomas-Fermi-Dirac 模型[94]。在 Thomas-Fermi-Dirac 下，体系的能量可以写成如下电荷密度的形式：

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int d^3r n(\mathbf{r})^{\frac{5}{3}} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int d^3r n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.14)$$

上式中，第一项代表电子动能项，第二项为外势场项，第三项表示电子交换能，第四项代表的是库伦相互作用项。然而，在大多数应用中 Thomas-Fermi-Dirac 理论表现得不准确。其中最大的误差来源于动能项，其次是交换能带来的误差。且该理论没有考虑关联效应。Thomas-Fermi-Dirac 框架下并没有给出电子密度描述体系物理性质的理论基础，但他们的思想是现代密度泛函理论的雏形。

2.3.2 Hohenberg-Kohn 定理

1964 年，Hohenberg 和 Kohn 提出并证明了两个著名的 Hohenberg-Kohn 定理，这两个定理是密度泛函理论的基础[95]。

定理一：处于外势场 $V_{ext}(\mathbf{r})$ 下的任意多粒子相互作用系统，外势场 $V_{ext}(\mathbf{r})$ 的形式由体系的基态粒子数密度分布函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 唯一确定（最多差一个常数）。

推论一：除了相差一个常数外，体系的哈密顿量已经完全确定。那么体系多体波函数的所有态（包含基态和激发态）都可唯一确定。因此，给定体系基态电荷密度 $\rho_0(\mathbf{r})$ ，体系所有性质可以确定下来。

定理二：对处于任意外势场 $V_{ext}(\mathbf{r})$ 下的体系，系统的总能可以写成关于粒子数密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 的泛函。在粒子数不变的条件下，能量泛函对密度变分极小就是体系的基态能量。变分极小的密度则为体系的基态密度分布函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 。

推论二：体系的总能泛函 $E(\rho)$ 可以确定体系的基态能量和基态密度分布函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 。一般而言，激发态的性质需要其它方法来确定。

接下来我们证明这两个定理。首先用反证法证明定理一。

假设两个不同的外势场（相差不止一个常数） $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ 具有相同的基态粒子数密度分布函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 。外势场 $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ 的哈密顿量分别为 $\hat{H}^{(1)}$ 和 $\hat{H}^{(2)}$ 。 $\hat{H}^{(1)}$ 和 $\hat{H}^{(2)}$ 的基态波函数分别为 $\Psi^{(1)}$ 和 $\Psi^{(2)}$ 。因为 $\Psi^{(2)}$ 不是 $\hat{H}^{(1)}$ 的基态，因此有：

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle \quad (2.15)$$

上式子不等号成立的严格条件是基态属于非简并情形。为方便讨论，我们这里假设基态是非简并。简并的情况定理一同样成立，Levy 和 Lieb 对其进行了详细的证明，本论文中不做详细讨论。

上述方程（2.15）的最后一项可以写成以下形式：

$$\begin{aligned} \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle &= \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle + \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \Psi^{(2)} \rangle \\ &= E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.16)$$

因此，我们可以得到：

$$E^{(1)} < E^{(2)} + \int d^3r [V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

同理，对 $E^{(2)}$ 做同样的讨论，我们可以得到以下不等式：

$$E^{(2)} < E^{(1)} + \int d^3r [V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r}) - V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

结合公式（4.17）和公式（4.18），我们可以得到以下不等式：

$$E^{(1)} + E^{(2)} < E^{(2)} + E^{(1)} \quad (2.19)$$

上述式子明显不成立。也就是说相差不止一个常数的两个不同的外势场 $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ 和 $V_{ext}^{(2)}(\mathbf{r})$ ，它们不可能具有相同的基态粒子数密度分布函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 。体系

的基态粒子数密度函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ 唯一决定了外势场（最多相差一个常数）。由定理一可知，当给定体系的粒子数密度分布函数 $\rho_0(\mathbf{r})$ ，那么体系的所有性质我们都可以得到。

下面我们来证明定理二。既然体系的所有性质例如动能等都可以有密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 唯一确定，那么体系所有性质都可以看成是密度的泛函。我们可以将总能写成密度泛函的形式（称之为 Hohenberg-Kohn 泛函），具体形式如下：

$$\begin{aligned} E_{HK}(\rho) &= T(\rho) + E_{int}(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \\ &= F_{HK}(\rho) + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2.20)$$

$F_{HK}(\rho)$ 包含了相互作用电子体系的所有动能和势能， $F_{HK}(\rho)$ 的构造对于所有系统而言形式都是一样的，因为其涉及的电子动能项和势能项仅仅依赖于密度，而不依赖于外势场 $V_{ext}(\mathbf{r})$ 的具体形式。

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + E_{int}(\rho) \quad (2.21)$$

$$E_{int}(\rho) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + E_{xc}(\rho) \quad (2.22)$$

电子系统中的相互作用势能总的可分为两项，第一项为经典的电子库仑相互作用项 $E_H(\rho)$ ，第二项为交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 。

现在我们考虑一个基态密度分布为 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ 的体系，该体系具有唯一确定的外势场 $V_{ext}^{(1)}(\mathbf{r})$ 和波函数 $\Psi^{(1)}$ 。由以上讨论可知，Hohenberg-Kohn 泛函等于哈密顿量在基态波函数下的期望值：

$$E^{(1)} = E_{HK}[\rho^{(1)}] = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle \quad (2.23)$$

另一个密度分布 $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ 对应的波函数为 $\Psi^{(2)}$ 。由于体系处在 $\Psi^{(2)}$ 态的能量 $E^{(2)}$ 一定高于处于 $\Psi^{(1)}$ 态的能量 $E^{(1)}$ ，满足如下关系式：

$$E^{(1)} = \langle \Psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle < \langle \Psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \Psi^{(2)} \rangle = E^{(2)} \quad (2.24)$$

因此我们证明了当体系处于基态密度时对应的总能最小。当粒子数保持不变时，通过 Hohenberg-Kohn 泛函 $E_{HK}(\rho)$ 对粒子数密度分布函数变分求极小值的方法可以得到体系的基态能量和基态密度分布。

Hohenberg-Kohn 定理指出了粒子数密度函数是确定系统基态性质的基本物理量以及通过能量泛函对粒子数密度函数的变分取得极小值获得体系的基态能量和基态粒子数密度函数。但存在三个问题没有解决：1.如何确定粒子数密度

函数 $\rho(\mathbf{r})$ 。2.如何确定能量泛函中电子动能项 $T(\rho)$ 。3.如何确定能量泛函中的交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 。Hohenberg-Kohn 定理对三个问题并没有提出可行的解决方法，因此仍是一个不可解的问题。

2.3.3 Kohn-Sham 方程

Hohenberg-Kohn 定理给出了以粒子数密度求解体系基本性质的可行性，但并没有给出具体的实施方法，能量泛函中待确定的有动能泛函 $T(\rho)$ 和交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 。1965 年，W.Kohn 和 L.J.Sham（沈吕九）提出用辅助的无相互作用的动能泛函 $T_s(\rho)$ 代替真实的有相互作用的动能泛函 $T(\rho)$ ，保证辅助的无相互作用系统的密度和真实系统的密度一样[96]。将真实系统动能泛函 $T(\rho)$ 与辅助系统 $T_s(\rho)$ 差别归入交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ ，交换关联能 $E_{xc}(\rho)$ 的形式仍是未知的。使得不可解的 Hohenberg-Kohn 定理化为可解的 Kohn-Sham 方程。

由 Hohenberg-Kohn 定理可知，体系基态能量和基态粒子数密度分布函数可以由能量泛函对密度函数变分得到，即为以下式子：

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) \left[\frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right] = 0 \quad (2.25)$$

加上体系中粒子数守恒条件：

$$\int d\mathbf{r} \delta\rho(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.26)$$

我们可以得到以下方程：

$$\frac{\delta T[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} + v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \mu \quad (2.27)$$

上式表示粒子在有效势场中的运动方程，其中有效势 $V_{eff}(\mathbf{r})$ 的形式为：

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta\rho(\mathbf{r})} \quad (2.28)$$

W.Kohn 和 L.J.Sham 提出（2.27）中的动能泛函 $T(\rho)$ 可以用无相互作用体系的辅助泛函 $T_s(\rho)$ 代替。考虑辅助的无相互作用体系，其密度函数可以用 N 个单粒子波函数表示：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.29)$$

则辅助的动能泛函可以写成以下形式：

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

将真实动能泛函和辅助动能泛函差归于交换关联泛函 $E_{xc}(\rho)$ 中。则交换关联泛函的形式如下：

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + [E_{int}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (2.31)$$

最终体系的总能可以表示为：

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ext}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (2.32)$$

将能量泛函对密度的变分转换成能量泛函对波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ 的变分，将拉格朗日因子用 ε_i 代替，可以得到 Kohn-Sham 方程：

$$\{-\nabla^2 + V_{KS}[\rho(\mathbf{r})]\} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

其中，有效势 $V_{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ 主要由以下三部分的贡献：

$$\begin{aligned} V_{KS}[\rho(\mathbf{r})] &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Kohn-Sham 方程的核心是将辅助的无相互作用体系哈密顿量代替有相互作用的真实体系中哈密顿量的相应项，真实体系中复杂的相互作用全都归于交换关联泛函 $E_{xc}(\rho)$ 中，给出了形式简单的单电子方程（2.33）。与 Hartree-Fock 方程相比较，Kohn-Sham 方程不存在近似，原则上将是严格的精确的方程。然而，方程中有一不确定的项交换关联泛函 $E_{xc}(\rho)$ 。如果 $E_{xc}(\rho)$ 可以精确写出，在满足 Kohn-Sham 猜测下，Kohn-Sham 方程仍是精确的方程。然而遗憾的是， $E_{xc}(\rho)$ 不可精确写出，故现在起要对交换关联泛函引入近似。对 $E_{xc}(\rho)$ 引入近似后的 Kohn-Sham 方程不再是精确的方程。

2.3.4 交换关联泛函

Kohn-Sham 方程里唯一需要确定的交换关联泛函包含三部分，分别是动能修正项、交换相互作用项和关联相互作用项。一般而言，粒子数密度分布函数 $\rho(\mathbf{r})$ 与交换关联泛函 $E_{xc}(\rho)$ 是相关的，也就是说交换关联泛函 $E_{xc}(\rho)$ 它并不是局域的，取决于密度在空间分布，要精确表述交换关联泛函 $E_{xc}(\rho)$ 非常困难。在实际计算中，Kohn 和 Sham 提出了局域密度近似（Local Density Approximation, LDA）方法[96-98]，该方法是一个简单可行又有效的近似。它的核心思想是用均匀电子

气的粒子数密度函数 $\rho(\mathbf{r})$ 来得到均匀电子气的交换关联泛函 $\varepsilon_{xc}^{uniform}[\rho(\mathbf{r})]$,进而得到非均匀电子气的交换关联泛函 $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{uniform}[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.35)$$

由此局域密度近似下, 交换关联势可以写成以下形式:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.36)$$

交换关联能 $\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ 可以分解成两部分, 一部分 $\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})]$ 称之为交换能, 另一部分 $\varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})]$ 称之为关联能, 亦即:

$$\varepsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c[\rho(\mathbf{r})] \quad (2.37)$$

均匀电子气的交换部分可以表示为:

$$\varepsilon_x[\rho(\mathbf{r})] = C \rho^{\frac{1}{3}}, \quad C = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \quad (2.38)$$

对于均匀电子气的关联部分(非强关联作用), 通过量子蒙特卡洛的方法得到其具体形式, 例如现今最常用的均匀电子气关联项就是由 D.M.Ceperley 和 Alder 两人在 1980 年时通过量子蒙特卡洛方法模拟得到的[97]。

定义电子半径(Wigner-Seitz-Radius)表征多体系统中的电荷密度:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho(r)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.39)$$

则均匀电子气的交换能和关联能的具体参数化形式如下:

$$\varepsilon_c^{LDA}(r_s) = \begin{cases} -\frac{0.2846}{1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.333r_s} & (r_s \geq 1) \\ -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232r_s + 0.0040r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \end{cases} \quad (2.40)$$

局域密度近似在大多数材料计算中都取得了成功。对于简单金属和半导体晶体, LDA 的计算结果比较可靠。例如对晶格常数的预测, 误差的经验值在 1% 左右。但 LDA 存在以下几个局限性: 1、由于 LDA 是局域近似, 对于长程关联体系, 它无法给出满意的结果。2、LDA 没有考虑电荷密度梯度, 所以对于较大电荷密度梯度变化的体系, 它也无法给出满意结果。3、LDA 只适用于基态物理特性的计算。4、对半导体的禁带宽度计算存在较大偏差等。

LDA 基于均匀电子气模型未考虑电荷密度变化, 对于电荷密度变化剧烈的体系不能很好的描述。在 LDA 基础上, 发展了电荷密度梯度对总的交换关联能

的影响, 这种近似方法称之为广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) [99]。广义梯度近似下的交换关联泛函写成如下形式:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{uniform}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] \quad (2.41)$$

Perdew 和 Wang 提出的 PW91[100]以及 Perdew、Burke 和 Enzerhof 提出的 PBE 泛函[101]是目前广义梯度近似下应用最广的两大泛函。对于有较大电荷密度梯度变化的体系, GGA 给出的结果比 LDA 要好。对于半导体能隙的预测相较于 LDA 亦有改进。但是 GGA 并不总是优于 LDA, 例如对晶格常数的计算, GGA 的结果往往偏大。交换关联泛函还可以采取更高阶的近似方法, 例如考虑密度的二阶近似项时的 Meta-GGA 泛函[102], 其形式如下:

$$E_{xc}^{Meta-GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{uniform}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r}), \nabla^2 \rho(\mathbf{r})] \quad (2.42)$$

另外还有一种将精确的 Hartree-Fock 形式的交换能和密度泛函理论中的交换关联能混合的交换关联势, 即杂化泛函。目前常用的杂化泛函常见形式主要有 B3LYP[103, 104]、HSE[105, 106]等。在多数情况下, 杂化泛函能得到比 LDA 和 GGA 更为精确的计算结果, 例如对半导体带隙的预测。

有了交换关联势, 我们就可以求解 Kohn-Sham 方程了。这里要注意的是因为交换关联势中用到了近似, 所以 Kohn-Sham 方程已是近似方程。LDA、GGA、HSE 泛函在实际材料计算中得到了很好的应用, 为解释材料的基本物理性质预测新材料发面做出了很大贡献。

2.3.5 自洽求解 Kohn-Sham 方程

如前面小节介绍, 基于 Hohenberg-Kohn 定理结合 Kohn-Sham 提出的方法我们得到了单电子 Kohn-Sham 方程。LDA、GGA、HSE 近似方法得到了交换关联势, 将多体问题真正转化成可以求解的单体问题。接下来就可以利用自洽的方法求解 Kohn-Sham 方程, 自洽迭代流程图如图 2-1 所示[107]。首先我们设定一个初始的粒子数密度函数 ρ_0 作为输入。有了初始的密度函数 ρ_0 后, 可以构造有效势

V^{KS} 。然后求解 Kohn-Sham 方程，得到体系的波函数。新的密度函数 ρ^{out} 可以用波函数构造。然后对比新的密度函数 ρ^{out} 和初始密度函数 ρ_0 的差值，是否达到收

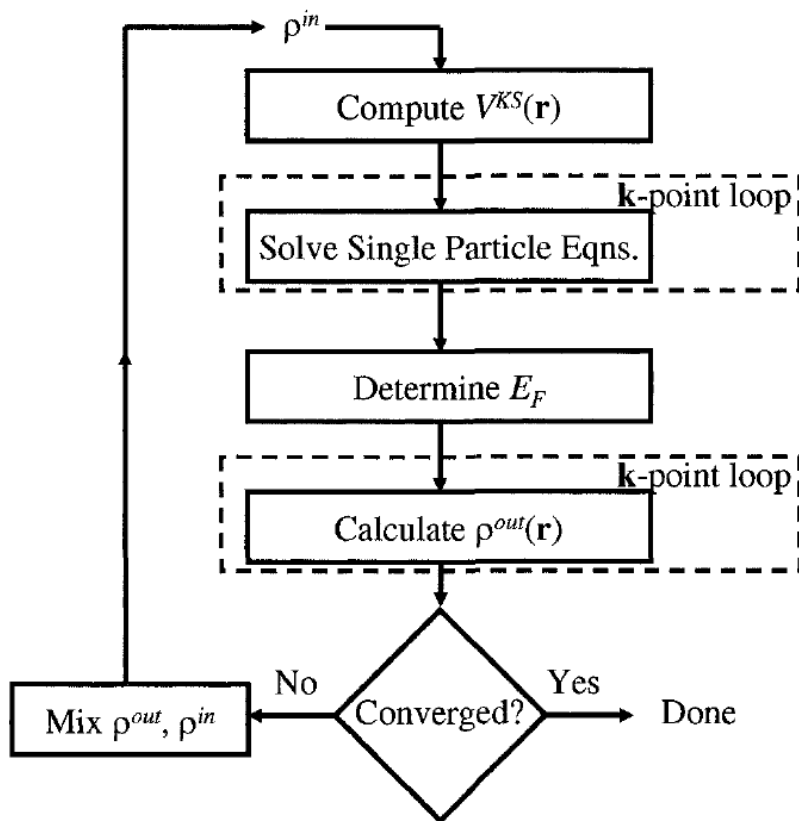


图 2-1 Kohn-Sham 方程自洽迭代求解流程图。来源于文献[107]

敛条件。如果未到达收敛条件，将输出密度与输入密度函数以一定的算法混合得到新的输入密度函数，再进行自洽。直到达到收敛条件才可退出自洽求解循环。自洽结束后，我们得到体系局域最小的密度函数 ρ_{min} 。由此局域最小的密度函数可以得到体系的哈密顿量、波函数等，体系的基本物理性质也可得出。

2.4 赝势法

Kohn-Sham 方程的自洽框架都是一样的，但是在具体求解过程中可以使用不同的计算方法实现，如图 2-2 为求解发展 Kohn-Sham 方程可用的一系列技术方案[108]。利用密度泛函理论将系统哈密顿量确定后，需要选择适当的基函数。将单粒子态展开成选取基函数的线性组合。这就将求解 Kohn-Sham 方程变换成求解哈密顿量矩阵本征值的线性代数方程。

最简单的基函数就是平面波基，在固体材料计算中，周期性体系选用平面波作为基组具有很大的优势。在周期势场中运动的电子，根据布洛赫定理，其波函数的解可以写成以下形式：

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

上式中， $u_{n,k}(\mathbf{r})$ 具有与晶格相同的周期。由此可见，在晶格周期势场中运动的电子波函数可以看成是周期调幅的平面波表示。若 $\mathbf{G}_m$ 是倒格矢，由倒空间平移对称性则有：

$$\psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{G}_m, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (2.44)$$

因此求解薛定谔方程时只需要求解所有不等价 $\mathbf{k}$ 点区域即可（第一布里渊区）。由晶体中的周期性条件，波函数可以展开成以下形式：

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{n,k+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (2.45)$$

将(2.45)代入 Kohn-Sham 方程求解即可以得到展开系数 $C_{n,k+\mathbf{G}}$ 。值得注意的是平面波具有正交完备性，当选取的平面波数量越多时，其完备性越好。

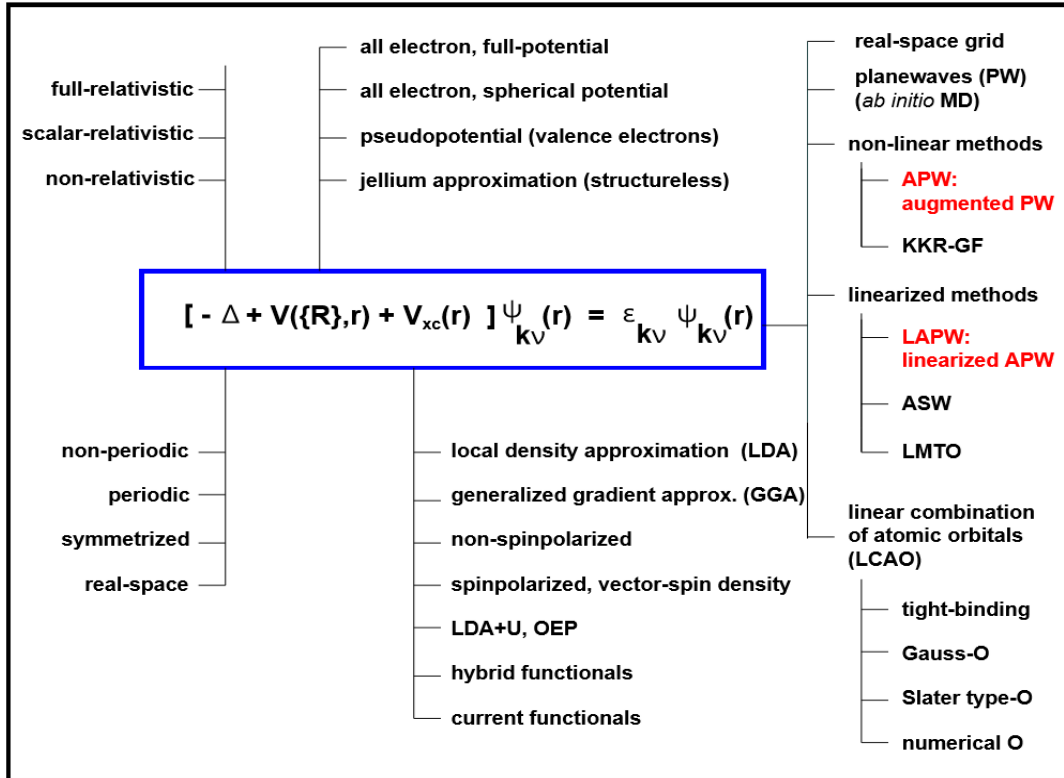


图 2-2 求解 Kohn-Sham 方程发展的各种计算方法。来源于文献[108]

在实际问题中，原子核产生的势场可描述为 $v(r) \sim 1/r$ 。可见原子核附近势场是发散的。波函数在原子核附近震荡非常剧烈，如果要用平面波作为基函数进行展开，所需要平面波基组非常大，这无疑会增加很多的计算量。针对这一问题，发展了许多方法来解决，赝势就是其中一个常用且成熟的解决方案。赝势理论的核心思想是用假想的平坦的赝势能取代真实原子核发散势能。定义一个截断半径 r_c ，在截断半径 r_c 内的势函数用赝势表示，截断半径 r_c 以上的势函数为真实的势函数。这种近似把内层电子作用隐去了，只考虑了价电子。这一近似的合理性在于影响材料物理性质的是价电子。赝势的构造需要满足一定条件，例如赝波函数得到的本征值要和真实波函数得到的本征值一样。通过赝势理论构造赝波函数，可以有效减少平面波基组以及需要处理的电子数量，因而大大减小了计算量。接下来简单介绍下赝波函数的基本形式。

假设体系中真实的芯电子态和价电子态的波函数分别为 ψ_c 和 ψ_v ，对应的本征能量为 E_c 和 E_v 。那么芯电子和价电子对应的本征方程如下：

$$H|\psi_c\rangle = E_c|\psi_c\rangle, \quad H|\psi_v\rangle = E_v|\psi_v\rangle \quad (2.46)$$

根据波函数正交化条件 $\langle\psi_c|\psi_v\rangle = 0$ ，我们可以构造出如下的赝波函数：

$$\psi_v^{ps} = |\psi_v\rangle + \sum_c \langle\psi_c|\psi_v^{ps}|\psi_c\rangle \quad (2.47)$$

将 $H - E_v$ 作用到 (2.47) 方程两边可得：

$$\begin{aligned} (H - E_v)|\psi_v^{ps}\rangle &= (H - E_v)(|\psi_v\rangle + \sum_c \langle\psi_c|\psi_v^{ps}|\psi_c\rangle) \\ &= (H - E_v) \sum_c \langle\psi_c|\psi_v^{ps}|\psi_c\rangle \\ &= \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle\psi_c|\psi_v^{ps}\rangle \end{aligned} \quad (2.48)$$

因此有：

$$(H + \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle\psi_c|)|\psi_v^{ps}\rangle = E_v|\psi_v^{ps}\rangle \quad (2.49)$$

上述方程即是本征方程，对应的哈密顿量：

$$H' = H + \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle\psi_c| = T + V + \sum_c (E_c - E_v)|\psi_c\rangle \langle\psi_c| \quad (2.50)$$

得到赝势形式如下：

$$V^{ps} = V + \sum_c (E_c - E_v) |\psi_c\rangle \langle \psi_c| \quad (2.51)$$

目前常用的赝势主要有模守恒赝势 (Norm-conserving Pseudopotential, NCPP)[109-112]、超软赝势 (Ultra-soft Pseudopotential, USPP)[113]、投影缀加平面波 (Projected Augmented wave, PAW)[114] 等。

2.5 瓦尼尔(Wannier)函数

对于晶体周期性的电子结构计算，解 Kohn-Sham 方程得到的一般是用布洛赫表象下的波函数 $\psi_{nk}(\mathbf{r})$ 来描述。布洛赫波函数 $\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$ ，其中 n 为能带指标， $\mathbf{k}$ 为倒空间指标。布洛赫波函数可以看成是一个周期调制的平面波函数，因此它是扩展函数。布洛赫表象是在固体能带计算中经常用到的，但我们也可以在其他表象描述电子结构，一个常用的表象就是局域的瓦尼尔(Wannier)表象。布洛赫表象和 Wannier 表象可以通过么正变换相互转化。Wannier 函数是实空间的局域函数，与原子轨道函数类似。

虽然 Wannier 函数在 1937 年就已经提出来了，但长久以来它都没有真正运用于具体的材料计算中[115]。其中一个重要的原因就是由于布洛赫波函数具有任意的相位因子，虽然该相位因子没有任何物理意义不会导致可观测物理量的不同。但是这个任意的相位因子会导致么正变换后的 Wannier 函数它是不唯一的，在形状和扩展性方面具有任意性。对于 Wannier 函数不唯一的问题，Marzari 和 Vanderbilt 在 1997 年时提出 MV 方法构造最局域化 Wannier 函数[116-118]，目前已广泛应用在第一性原理计算中。

2.5.1 布洛赫表象和 Wannier 表象

晶体具有平移不变性，因此体系中的哈密顿量 H 与晶体平移操作算符 T_R 对易。根据布洛赫定理，电子在周期晶格中运动其波函数的形式如下：

$$[H, T_R] = 0 \Rightarrow \psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

其中 $u_{n,k}(\mathbf{r})$ 具有与晶体一样的周期。可以看出，布洛赫函数不同的动量空间 $\mathbf{k}$ 点处有不同的包络 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ ，将布洛赫函数在动量空间积分可以得到局域函数，亦就是 Wannier 函数：

$$\omega_n(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.53)$$

V 表示原胞体积。当对 (4.51) 式子加上相位因子 $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ ，其中 $\mathbf{R}$ 为实空间晶格失量，加上这个相位因子的效果是使 Wannier 函数在实空间平移晶格矢 $\mathbf{R}$ 。因此在实空间 $\mathbf{R}$ 处的 Wannier 函数可以写成以下形式：

$$\omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.54)$$

我们亦可以用 $|\mathbf{R}, n\rangle$ 来表示 $\omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ 。同样的，从 Wannier 表象也可以构建布洛赫表象：

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \quad (2.55)$$

由此可见，Wannier 表象和布洛赫表象是等价的，它们是同一个希尔伯特空间的不同表象。布洛赫表象和 Wannier 表象的等价性可用能带投影算子 P 来描述：

$$P = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \langle \Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})| = \sum_{\mathbf{R}} |\mathbf{R}, n\rangle \langle \mathbf{R}, n| \quad (2.56)$$

2.5.2 最局域化 wannier 函数

然而，从布洛赫波函数出发构建的 Wannier 函数是不唯一的，这是因为布洛赫波函数具有规范自由度：

$$|\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = e^{i\varphi_n(\mathbf{k})} |\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.57)$$

或等价如下：

$$|u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = e^{i\varphi_n(\mathbf{k})} |u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle \quad (2.58)$$

$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 为布洛赫函数 $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 的周期部分。布洛赫函数前的任意相位 $e^{i\varphi_n(\mathbf{k})}$ 的引入不会对体系的物理性质发生改变。但是该随机相位会导致从布洛赫态到 Wannier 态的非唯一性。选择不同的相位变换得到的 Wannier 函数的展宽和形状都是不一样的。这个任意相位的自由度可以用么正变化的自由度表示：

$$|\mathbf{R}, n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_m U_{mn}^{(\mathbf{k})} \Psi_{m\mathbf{k}} \quad (2.59)$$

其中， $U_{mn}(\mathbf{k})$ 是多带维度的么正变换矩阵，为多带的相位。为了消除 $U_{mn}(\mathbf{k})$ 的不唯一性，Marzari 和 Vanderbilt 提出了最局域化 Wannier 函数的概念，通过引入如下函数来表征 Wannier 函数的扩展性[116-118]：

$$\Omega = \sum_n [\langle \mathbf{0}n | r^2 | \mathbf{0}n \rangle - \langle \mathbf{0}n | r | \mathbf{0}n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - (\langle r \rangle_n)^2] \quad (2.60)$$

上式中 $\langle r \rangle_n = \langle \mathbf{0}n | r | \mathbf{0}n \rangle$ 代表 Wannier 函数的中心。通过对展宽函数 Ω 进行最小化，进而唯一确定相位 $U_{mn}(\mathbf{k})$ ，从而得到最局域的 Wannier 函数。展宽函数 Ω 可以进一步分解成规范不变项 Ω_I 和与所选择规范 $U_{mn}(\mathbf{k})$ 相关项 $\tilde{\Omega}$ ， $\tilde{\Omega}$ 可以进一步分成对角项 Ω_D 和非对角项 Ω_{0D} ：

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega} = \Omega_I + \Omega_D + \Omega_{0D} \quad (2.61)$$

规范不变项 Ω_I 、对角项 Ω_D 和非对角项 Ω_{0D} 的表达式分别如下：

$$\Omega_I = \sum_n \left[\langle \omega_{n0}(\mathbf{r}) | r^2 | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle - \sum_{Rm} |\langle \omega_{nR}(\mathbf{r}) | r | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \right] \quad (2.62)$$

$$\Omega_D = \sum_n \sum_{R \neq 0} |\langle \omega_{nR}(\mathbf{r}) | r | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (2.63)$$

$$\Omega_{0D} = \sum_{m \neq n} \sum_R |\langle \omega_{mR}(\mathbf{r}) | r | \omega_{n0}(\mathbf{r}) \rangle|^2 \quad (2.64)$$

展宽函数 Ω 是相位 $U_{mn}(\mathbf{k})$ 的函数。Marzari 和 Vanderbilt 提出的 MV 方法通过最小化规范变换的 $\tilde{\Omega}$ 来获得最局域化的 Wannier 函数。第一性原理计算需要离散布里渊区将积分变成求和。定义一个交叠矩阵：

$$M_{mn}^{(k,b)} = \langle u_{mk} | u_{n,k+b} \rangle \quad (2.65)$$

展宽函数中的规范不变项 Ω_I 、对角项 Ω_D 和非对角项 Ω_{0D} 都可以表示成交叠矩阵 $M_{mn}^{(k,b)}$ 的函数：

$$\Omega_I = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \left(U - \sum_{mn} |M_{mn}^{(k,b)}|^2 \right) = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \text{tr}[P^k Q^{k+b}] \quad (2.66)$$

$$\Omega_D = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \sum_n (-\text{Im} \ln M_{nn}^{(k,b)} - \mathbf{b} \cdot \langle \mathbf{r} \rangle_n)^2 \quad (2.67)$$

$$\Omega_{0D} = \frac{1}{N} \sum_{k,b} w_b \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{(k,b)}|^2 \quad (2.68)$$

这里 $P^k = \sum_n |\Psi_{nk}\rangle \langle \Psi_{nk}|$ ， $Q^k = 1 - P^k$ 。其中 P^k 表示 k 点多带的能带投影子空间。 $k + b$ 表示的是 k 点相邻的点。 Ω_I 可用能带投影算子表示，而投影算子是不依赖于相位的。所以 Ω_I 与规范无关，因此称之为规范不变项。 $\text{tr}[P^k Q^{k+b}]$ 的物理意义是描述 k 点的能带子空间和相邻 $k + b$ 点的能带子空间的匹配情况，当两个子空间匹配得越好时，其值越小。极限情况是相邻 k 点之间的能带子空间完全

一致，这时候满足 $\text{tr}[P^k Q^{k+b}] = 0$ 。当规范不变项 Ω_l 越小，能带越光滑。对于复合能带， Ω_l 是不变的，在最局域化过程不起作用。只需要最小化 $\tilde{\Omega}$ 。而对于纠缠能带，则需要最小化 Ω_l 来得到一组最平滑的能带。参与解纠缠的能带数为 N_k ，最终需要解纠缠提取出来的目标能带数目是 N 。解纠缠过程通过最小化 Ω_l 。之后就可以通过最速下降法等算法实现最小化 $\tilde{\Omega}$ 得到最局域化 **wannier** 函数。通过对 Ω 优化，我们得到么正旋转矩阵 $U(\mathbf{k})$ ，对应的最优化的相位因子，则有：

$$u_{nk}^W = \sum_{m=1}^{N_k} U_{mn}(\mathbf{k}) u_{mk} \quad (2.69)$$

上式中， $n = 1, 2, 3 \dots N$ 。 u_{nk}^W 是在满足 Ω 极小时得到的，因此将它对应的布洛赫函数经过到 **wannier** 表象就可以得到最局域的 **wannier** 函数。

哈密顿量 $H_{mn}(\mathbf{k}) = \delta_{mn} E_m(\mathbf{k})$ 进行相应的旋转可得：

$$H^W(\mathbf{k}) = U^\dagger H(\mathbf{k}) U \quad (2.70)$$

再对上述式子做傅里叶变换，得到最局域 **wannier** 函数的哈密顿量表达式：

$$H_{mn}^W(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_0} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} H_{mn}^W(\mathbf{k}) = \langle \omega_{m0}(\mathbf{r}) | \hat{H} | \omega_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.71)$$

再经过傅里叶反变换将实空间哈密顿量变换到倒空间任一 $\mathbf{k}$ 点处：

$$H_{mn}^W(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} H_{mn}^W(\mathbf{R}) \quad (2.72)$$

将上述哈密顿量对角化后，我们可以得到任何一个 $\mathbf{k}$ 点的本征能量。

最局域 **Wannier** 函数的方法已经在程序 **wannier90** 上得以实现[119]，目前已经广泛应用于第一性原理计算中。

2.5.3 Wannier 函数的应用

Wannier 函数广泛应用于材料的能带计算和电子结构分析，尤其是对拓扑材料的研究起了非常重要的作用。从体系的布洛赫态得到 **Wannier** 哈密顿量后，可以通过 **Wannier** 能带差值的方法得到体系的能带。**Wannier** 差值得到的能带可以和第一性原理得到的能带相媲美，且其计算量大大降低。对于研究需要精细 $\mathbf{K}$ 点的电子能带计算而言，可大大提高计算效率。此外，**Wannier** 函数对于拓扑材料方面起了非常重大的作用。当得到体系的 **Wannier** 哈密顿量后，可以计算体系的拓扑数来分析体系的拓扑性质，例如贝利曲率、 Z_2 拓扑数等。通过 **Wannier** 函数

构造的紧束缚哈密顿量还常用来计算体系的表面态，最常用的方法是通过表面格林函数的方法。在本文中，对拓扑半金属的表面态的计算也是基于 Wannier 哈密顿量运用表面格林函数方法计算所得。所用到的计算软件是吴泉生开发的开源 Wanniertools 软件包[120]。该软件是基于紧束缚模型框架，紧束缚哈密顿量由 wannier90 可得。wannier90 与许多第一性原理计算软件，如 VASP，WIEN2K、PWscf 等都有接口。因此紧束缚模型的哈密顿量通过 wannier90 可以直接从第一性原理计算可得。基于 Wanniertools 软件包，通过计算 Wilson Loop 可以判定体系拓扑性质，计算体系的表面态以及计算确定 Weyl/Dirac 点在倒空间的位置和确定 Nodal line 半金属的节线形貌等等。

2.5.4 第一性原理计算软件和材料数据库

在本文的计算中，主要运用的第一性原理计算软件包括 VASP、WIEN2K 以及 Quantum Espresso。我们主要使用 VASP 软件包进行电子结构的计算，使用 WIEN2K 和 Quantum Espresso 计算能带表示。

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 是由维也纳大学开发的基于密度泛函理论进行电子结构计算和分子动力学模拟的软件包。VASP 是目前应用最为广泛的第一性原理计算商用软件包。VASP 软件包采用的是平面波基组，赝势主要有投影缀加平面波 (PAW) 和超软赝势 (USPP) 的方法，因此可以极大减少所需平面波基组数量，从而提高计算效率。在本文中利用 VASP 软件包进行电子能带结构计算，所选用的赝势为 PAW 赝势。主要使用 WIEN2K 和 Quantum Espresso 进行能带表示计算。WIEN2K 采用的是全势线性缀加平面波的方法 (Full Potential-Linearized Augmented Plane-wave, FP-LAPW)，由于它是全电子的方法所以计算精度很高。Quantum Espresso 是意大利理论计算研究中心开发的一款基于密度泛函理论的第一性原理计算包，主要包含两大模块，为 PWscf 和 CPMD。在电子结构计算中，使用的是 PWscf 模块。Quantum Espresso 采用的是平面波基组的赝势方法，使用的赝势有模守恒赝势、超软赝势以及投影缀加平面波。

利用基于密度泛函理论的第一性原理方法对拓扑材料进行预言，首先根据理论分析，找出需要符合研究体系的点群和空间群等指标，然后在相应的电子结构数据库上搜索相关点群下的材料体系，找到合适的材料进行系统研究。在本文工作中，用到的材料数据库有 Aflow 数据库以及 Materials Project 数据库。

第 3 章 ZrO 中的第二类三重简并点和三带 Nodal Rings

3.1 研究背景

近年来,对拓扑材料的研究已经从拓扑绝缘体[121, 122]扩展到拓扑半金属,例如 Dirac 半金属[56, 57, 123]和 Weyl 半金属[55, 60, 61]。在 Weyl (Dirac) 半金属中, Weyl (Dirac)点附近的低能电子遵循的是相对论方程,为固体中模拟高能物理提供了可能性[58, 124]。Type II 型 Weyl 半金属[13, 67]的发现表明固体中的准粒子相对于高能物理中的粒子更为丰富,固体中存在着高能中由于对称性限制而无法存在的粒子。不久之后, Type II 型 Dirac 半金属和多重简并点的概念相继提出并在固体中实现[12, 19, 68-70, 125, 126]。这些新型费米子具有新型的物理现象[66, 127]区别于传统的 Weyl 费米子和 Dirac 费米子。许多材料被预言存在这些新型费米子,有一些并已经得到实验的证实。例如 MoTe₂[67]、PtTe₂[15]分别被实验证实为 type II 型 Weyl 费米子和 type II 型 Dirac 费米子, MoP 被实验上证实为是 type I 型三重简并点材料[20]。然而,寻找新型能带交叉位于费米面附近且线性区域非常大的理想型半金属[128]仍然是非常重要的研究课题。

除了上面提到的具有零维能带交叉的拓扑半金属,能带交叉在倒空间形成一维节线的 Nodal ring (NR) 半金属也引起了研究者的广泛兴趣[75, 77, 78, 83, 84, 129-134]。一般而言,类似于两重简并的 Weyl 费米子,两带模型已经足够描述(二重简并)NR 的低能物理。两带模型对于已报道的大部分 NR 材料是适用的。然而,最近的研究表明, TiB₂[86]中的 NR 区别于传统的二带 NR 描述其低能物理需要四带模型。这是因为 TiB₂ 中组成 NR 的两条带与其他两条带是纠缠在一起的,将 TiB₂ 中的 NR 称为四带 NR。此外,二带 NR 和四带 NR 在应力下的演变不同的[86, 135]。我们可以预想和传统的两带 NR 相比,其他多带 NR 会有许多新奇的现象。多带 NR 可以认为是一种尚未被研究的新型拓扑半金属量子态。

在这个工作中,通过第一性原理计算和对称性分析,我们预言当不考虑自旋轨道耦合作用时, ZrO 是三对 type II 三重简并点和三个 NRs 共存的拓扑金属。type II 三重简并点位于三条高对称线上,它们是受 C_{4v} 点群保护的。虽然三重简并点已在许多材料中被预言存在[19, 70, 126],但是, type II 三重简并点

具体材料非常少[136]。对比之前研究的三重简并点半金属，ZrO 中的三重简并点费米子有以下几个优点。例如它的色散关系是 type II 型的并且位于费米能级附近，另一方面，ZrO 中三重简并点的线性区域非常大。ZrO 中的三个 NRs，他们分别躺在三个镜面内。因此，ZrO 中的 NRs 是受镜面对称性和时间反演、空间反演对称性双重保护的。有趣的是，因为这里 NRs 的形成需要三条能带而不是两条带，因此这里我们将这里的 NRs 称作为三带 NRs。更为重要的是，我们发现形成三带 NRs 的三条能带恰为组成三重简并点的三条能带。在接下来的讨论中，我们可以知道三重简并点存在和三带 NRs 密切相关，在许多材料中都存在三重简并点和三带 NRs 共存的情形。特别的，在对称性保持的应力下（例如静水压），这里的每个 NR 在消失前会演化成四个小水滴，与以往 NR 随应力的演化情形不同。考虑自旋轨道耦合作用时，由于体系具有时间反演对称性和空间反演对称性，三对 type II 三重简并点会变成三对 type II Dirac 点。所有的 TNRs 都会打开带隙。特别地，所有的 type II Dirac 点基本位于费米能级附近并具有很大的线性色散区间。因此，ZrO 是研究 type II 色散所导致新奇物理的理想平台。

3.2 计算方法及晶体结构

本文中材料的电子结构计算主要是用第一性原理软件包 Vienna ab initio simulation package (VASP) 完成[137]。通过投影缀加平面的方法产生赝势[114]，交换关联势采用的是广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 PBE 交换关联势[101]。在自洽计算中，我们选取的截断能量为 520 eV，三维材料 K 点点阵以 Γ 点为中心的 $21 \times 21 \times 21$ 三维网格。能量收敛精度设置为 10^{-6} eV。在进行电子结构计算前，对材料的晶体结构进行完全弛豫直到每个原子受到的最大力全都小于 0.01 eV/Å。

元素锆 (Zr) 和氧 (O) 可以形成不同类型的锆氧化物[138, 139]，在合适的氧气氛围下可以合成一氧化锆 (ZrO) [139]。如图 3-1 所示，ZrO 的晶体结构是面心立方结构，其空间群为 Fm-3m (225 号空间群)。Zr 和 O 分别占据 (0,0,0) 和 (0.5,0.5,0.5) 的 Wyckoff 位置。ZrO 理论优化后的晶格常数 $a=b=c=3.271 \text{ \AA}$ 与实验晶格常数 $a=b=c=3.254 \text{ \AA}$ 相比十分接近，相比实验值大概高估 0.5%。接下来

电子结构的计算都是基于理论优化的晶格常数基础上。图 3-1 (c) 为面心立方 ZrO 的布里渊区示意图。

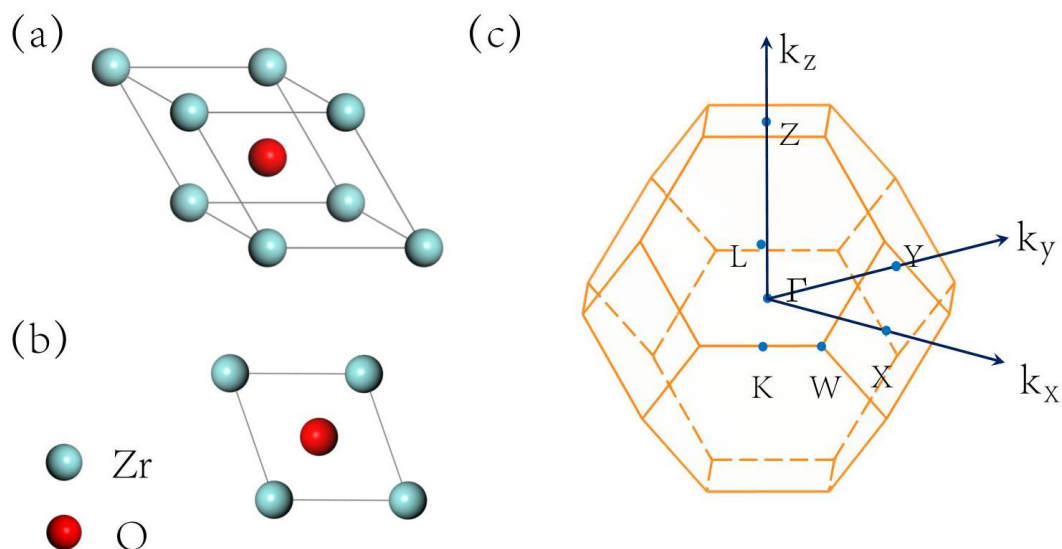


图 3-1 (a) ZrO 晶体结构侧视图 (b) ZrO 晶体结构俯视图 (c) 面心立方 ZrO 的布里渊区示意图

3.3 ZrO 能带结构和分析

忽略自旋轨道耦合作用时, ZrO 的电子结构如图 3-2 (a) 所示, 从能带图中我们可知 ZrO 具有很强的金属性且其色散关系非常强。在高对称路径 Γ -X 的能带交叉点 T 非常值得注意, 因为此能带交叉能量位置非常接近费米能级且其具有非常大的线性色散区域 ($>1\text{eV}$)。通过晶体对称性分析可知高对称路径 Γ -X 上的小群是 C_{4v} , 构成 T 点能带交叉的两条能带分别属于小群 C_{4v} 中的两个不

表 3-1 在 Γ -X 路径上 C_{4v} 点群中 B_1 和 E 两个不可约表示的特征标表

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v(\mathcal{M}_{xy})$	$2\sigma_d$
B_1	1	-1	1	1	-1
E	2	0	-2	0	0

同的不可约表示，分别为一维不可约表示 B_1 和二维不可约表示 E 。小群 C_{4v} 的特征标表如表 3-1 所示。

因此，在 Γ -X 路径上能带交叉点 T 是三重简并点且其受 C_{4v} 对称性保护。从能带的色散可以看出，两条交叉能带的倾斜方向是相同的，亦能带倾斜斜率同号。因此，能带交叉点 T 点是 type II 三重简并点。因为 k_x 、 k_y 、 k_z 三个坐标轴都具备 C_{4v} 对称性，因此 ZrO 材料中在这三个坐标轴上可以实现三对 type II 三重简并点。这三对 type II 三重简并点可以通过对称操作联系，因此在关于

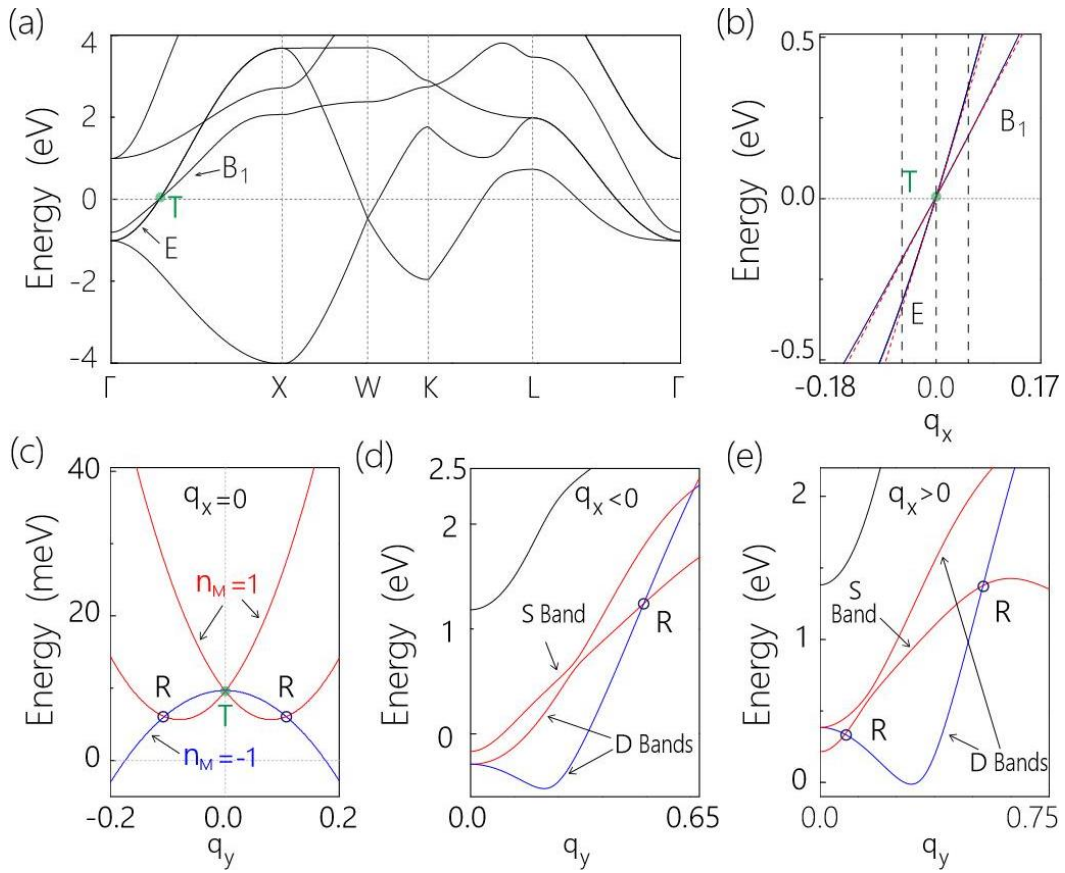


图 3-2 (a) 忽略自旋轨道耦合时，ZrO 的电子能带结构。在高对称路径 Γ -X 路径上的能带交叉 T 点是三重简并点。交叉能带属于小群 C_{4v} 的两个不同的不可约表示： E 和 B_1 (b) 三重简并点 T 附近的能带色散关系。黑色实线和红色虚线分别表示第一性原理计算结果和 k 、 p 模型拟合结果。(c-e) 在如图 (b) 黑色虚线标注的三个不同 q_x 下 $q_z=0$ 平面沿着 q_y 方向的能带色散关系。构成 Γ -X 路径上三重简并点 T 的三条能带的在镜面 M_{xy} 下的镜面本征值分别用红色（镜面本征值 $n_M=1$ ）和蓝色标注（镜面本征值 $n_M=-1$ ）在图中显示。构成三带 NR 的能带交叉点图中表示为 R 点。这里， $q_{x(y)}$ 是以 $\pi/a(\pi/b)$ 为单位。

type II 三重简并点的讨论中，我们将以 T 点为例。此外，能带图上可以清晰看到在 W 点位置，费米面以下约 0.47eV 处亦存在一个能带交叉点。通过分析 W 点对称性，我们可知交叉点的不可约表示是小群 D_{2d} 的一个二维表示 E，因此 W 点处的能带交叉是两重简并的且其是必然的能带交叉。

为了更好的描述 type II 三重简并点的低能物理，我们以不可约表示 B1 和 E 为基，在三重简并点 T 附近构建 kp 模型。在 T 点附近的哈密顿量线性展开如下：

$$H_T = C_1 q_x + \begin{pmatrix} C_2 q_x & D q_z & -D q_y \\ D q_z & -C_2 q_x & 0 \\ -D q_y & 0 & -C_2 q_x \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

哈密顿量中的参数 $C_{1(2)}$ 和 D 都是实数，第一项 $C_1 q_x$ 代表的是倾斜项。在 q_x 轴上（路径 Γ -X），哈密顿量模型满足的色散关系是 $\varepsilon = (C_1 \pm C_2) q_x$ ，从哈密顿量模型给出的色散关系可知在 $q_x = 0$ 存在三重简并点。如图 3-2（b）所示，通过第一性原理能带结构拟合 kp 模型参数，拟合得到模型参数 $C_1 = 6.607 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, $C_2 = 3.827 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ 以及 $D = 0.114 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ 。从拟合的模型参数可知 $|C_1| > |C_2|$ ，这是典型的第二类色散节点的特征。从图 3-2（b）中我们可以看到 kp 模型与第一性原理计算能带在不小于 1eV 能量范围内拟合得非常好。在 $q_z = 0$ 平面，通过三重简并点 T 沿着 q_y 方向（ $q_z = 0$ 平面垂直于 Γ -X 路径）的色散关系如图 3-2（c）所示。可以看到，三重简并点沿着 q_y 方向的色散并没有倾斜项，因为受到了 x-z 平面的镜面对称性 M_{xz} 保护。由于沿着 Γ -X 路径具有 C_{4x} 旋转对称性。因此 q_z 方向的色散与 q_y 方向的色散是完全相同的。哈密顿量中同时可以体现该体系的 C_{4x} 旋转对称性，例如体系哈密顿量模型中 q_y 和 q_z 前系数是相同的（至多相差一个符号）。

在图 3-2（c）能带结构中，我们可以看到在三重简并点 T 点附近有两个受镜面对称性 M_{xy} 保护（对称性具体分析讨论见后）的二度简并的能带交叉点 R。由于 ZrO 体系同时存在空间反演对称性和时间反演对称性，表明二度简并的能带交叉点 R 它并不是孤立而独立存在的能带交叉，预示着 Nodal ring (NR) 的存在。

接下来我们探讨固定 q_x 的值，体系沿着 q_y 方向的能带色散关系。

图 3-2 (d)(e) 分别显示了在三重简并点以下 ($q_x < 0$) 和以上 ($q_x > 0$) 体系的色散关系。沿着 q_y 方向在 $q_x < 0$ 和 $q_x > 0$ 这两种情况下都存在能带交叉点 (图 3-2 (d)(e) 中同样用 R 点标注)，因此可以判定 Nodal Ring 是位于 $q_z = 0$ 平面内的。通过仔细地计算 $q_z = 0$ 平面的能带色散关系，我们可以看到 $q_z = 0$ 平面确实存在着以 Γ 点为中心的，四叶草形状的 Nodal Ring，如图 3-3 (a) 所示。特别需要注意的是，这里 Nodal Ring 的形成涉及三条能带。因此，我们将其称之为三带 Nodal Ring。在以往的研究工作中，并未研究过三带 Nodal Rings。

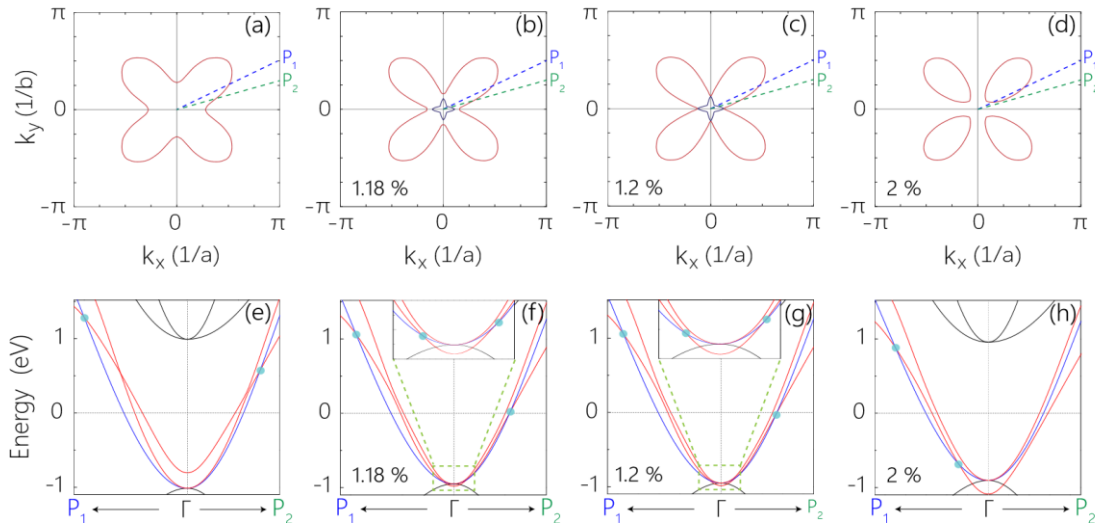


图 3-3 (a-d) ZrO 体系中三带 Nodal Ring 在不同静水压下的形状，静水压的大小分别为 0%，1.18%，1.2% 和 2%。(e-h) 在不同静水压下，ZrO 沿着两个路径 $\Gamma-P_1$ 和 $\Gamma-P_2$ 的电子能带结构。图 (e-h) 中，构成三带 Nodal Ring 的三条能带用红色或者蓝色标明。红色标注的能带和蓝色标注的能带分别代表其镜面本征值为 1 和 -1。能带交叉点在图中用蓝绿色标明。

接下来我们从对称性角度分析三带 Nodal Ring 的形成。为了描述上的方便，我们将构成三带 Nodal Ring 的三条能带进行分组，如图 3-2 (d)(e) 所示，分组为 D 带和 S 带。D 带是 $\Gamma-X$ 路径上保持简并的两条能带 (包括 $q_y = 0$)，而 S 带是剩余的那条能带。通过对称性分析，我们可以得出以下几点：(i) 在 $q_y = 0$ 处二度简并的 D 带在 $q_z = 0$ 平面处的其他任意动量空间点会分裂成两条非简并的能带，这是因为任意动量空间点并不具有 C_{4v} 对称性。(ii) D 和 S 带在 $q_z = 0$ 镜面 (包

含 Γ -X 路径），因此具有确定的镜面本征值，为+1 或-1。我们已知道 S 带和 D 带的不可约表示在 Γ -X 路径上分别为 B_1 和 E。此外，从表 3-1 所示 C_{4v} 点群中， B_1 和 E 特征标表中我们可以得知， B_1 和 E 在 M_{xy} 镜面对称性下的特征标分别为 1 和 0。因此，S 带和 D 带的镜面 M_{xy} 的镜面本征值 n_M 分别为 1 和 ± 1 。由镜面本征值可知，能带交叉可以发生在具有不同镜面本征值 n_M 的能带中，且发生在这三条带的能带交叉点的简并度为二重简并而不是像 Γ -X 路径上的三重简并。通过计算分析 S 带和 D 带的镜面本征值，我们发现 D 带上支和下支的镜面本征值分别为 $n_M = 1$ 和 $n_M = -1$ ，而 S 带的镜面本征值为 $n_M = 1$ 。这与我们根据不可约表示的特征标表的对称性分析一致。接下来我们具体分析三带 Nodal Ring 的形成。

从图 3-2 (d) 可知，当 $q_x < 0$ 时（位于三重简并点以下），在 $q_y = 0$ 点 S 带的能量高于 D 带。由于 S 带和 D 带上支具有相同的镜面本征值 $n_M = 1$ ，所以 S 带和 D 带上支并不会形成能带交叉。此外，因为 D 带的上支和下支的镜面本征值不同，所以 D 带的两条带之间会形成能带交叉。 $q_x > 0$ （位于三重简并点以上）的情形如图 3-2 (e) 所示，在 $q_y = 0$ 点 S 带的能量低于 D 带，S 带和 D 带下支具有不同的镜面本征值，因此它们可以形成能带交叉。在 $q_z = 0$ 面形成的三带 Nodal Ring 在 $q_x < 0$ 时是由 D 带上支和下支能带交叉所得，而当 $q_x > 0$ 时是交叉节点是由 S 带和 D 带下支交叉所得。这也预示着在 $q_x = 0$ 点处 S 带和 D 带形成反带对其三带 Nodal Ring 有很重要的贡献。从图 3-2 (a) 可知，三重简并点 T 的存在导致 $q_x = 0$ 处不可避免的会发生反带。因此，对于具有类似于图 3-2 (c) 色散的三重简并点体系，我们可以预测在这些体系中三带 Nodal Ring 会与三重简并点共存。我们在 ZrO 家族中发现很多实验上合成的材料具有图 3-2 (c) 型的色散关系，具体我们将会 3.4 节进行讨论。

因为两带和四带的 Nodal Rings 在应力下的演化不同，三带 Nodal Rings 在应力下演化也应该会有区别于两带和四带 Nodal Rings 的特性。图 3-3(a-d) 显示了三带 Nodal Rings 在四个特征静水压下的形貌图，静水压力分别为 0%，1.18%，1.2% 和 2%。图 3-3(e-h) 分别表示在相对应静水压下沿着 Γ - $P_{1(2)}$ 的能带色散关系。在图 3-3(e-h) 中，构成三带 Nodal Rings 的三条能带根据它们的镜面本征值用红色或者蓝色标明，其中标红的能带对应的镜面本征值为 1，标蓝的能带对应

的镜面本征值为-1。这里我们只关注构成三带 Nodal Rings 的三条能带之间所形成的能带交叉，图 3-3(e-h)中用蓝绿色标明了能带交叉点。从图 3-3(e,f)可以看出，在拉伸静水压作用下， Γ 点处的能带会发生反带。反带会导致形成一个新的 Nodal Ring, 如图 3-3(b)所示。在拉伸静水压作用下 $\Gamma - P_{1(2)}$ 的能带交叉点个数从未施加应力时只有一个能带交叉点变化为施加 1.18% 静水压后有两个能带交叉点。不断增加拉伸静水压力，新产生的 Nodal Ring 会逐渐变大，当到达临界静水压力 1.2% 时，新产生的 Nodal Ring 会与原先就有的 Nodal Ring 接触。值得注意的是，在这个临界点处两个 Nodal Rings 接触并不是形成文献报道的 Nodal Chain[140-142]，因为这里的两个 Nodal Rings 它们位于同一个镜面中且它们的接触是偶然产生的。有趣的是，当施加的拉伸静水压力超过临界值时，两个 Nodal Rings 会合并成一个，形成如图 3-3(d)所示的四个小水滴状的 Nodal Rings. 继续增加拉伸静水压力，四个小水滴状 Nodal Rings 会消失。ZrO 中三带 Nodal Rings 在静水压力下特殊的演化是由于构成三带 Nodal Rings 的三条能带非常强的耦合作用，这种特殊的应力演化并不存在于两带 Nodal Rings 中。

考虑自旋轨道耦合作用后 ZrO 的能带色散关系如图 3-4 所示。由于体系同时具有空间反演对称性和时间反演对称性，图 3-4 中每条能带都是二重简并的。考虑自旋轨道耦合后，在 $\Gamma - X$ 路径上的 type II 三重简并点变成了 type II 狄拉克点，构成 type II 狄拉克点的能带表示是 C_{4v} 双群中的两个二维不可约表示 Γ_6 和 Γ_7 。在 $q_z=0$ 平面上沿着 q_y 方向狄拉克点的色散关系如图 3-4(b)所示。由于体系具有 C_{4x} 旋转对称性，沿着 q_z 方向的色散和 q_y 方向完全一样。以 Γ_6 和 Γ_7 为基矢，在狄拉克点附近线性展开得到低能 $k.p$ 哈密顿模型：

$$H_D = \begin{pmatrix} h_+ & 0 \\ 0 & h_- \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

上述哈密顿量中每一个块都是 2×2 的矩阵，其中 $h_{\pm}$ 的值如下：

$$h_{\pm} = wq_x + v_1(q_z\sigma_x \pm q_y\sigma_y) + v_2q_x\sigma_z \quad (3.3)$$

其中， σ 是泡利矩阵。从 $h_{\pm}$ 的表达式可以看出此哈密顿量模型具有 ± 1 手性倾斜的 Weyl 哈密顿量，直接地表明该能带交叉是 Dirac 型能带交叉。哈密顿量模型中的参数 $v_{1(2)}$ 和 w 分别表示费米速度和能量倾斜。将哈密顿模型与第一性原理

计算能带进行拟合，拟合的模型参数为 $w = 6.607 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, $v_1 = 0.343 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$, $v_2 = 3.925 \text{ eV} \cdot \text{\AA}$ 。可知 $|w| > |v_2|$ ，表明了狄拉克点附近的能带色散具有 type II 型。考虑自旋轨道耦合后，三带 Nodal Rings 和 W 点处全都打开一个带隙。如图 3-5 所示。

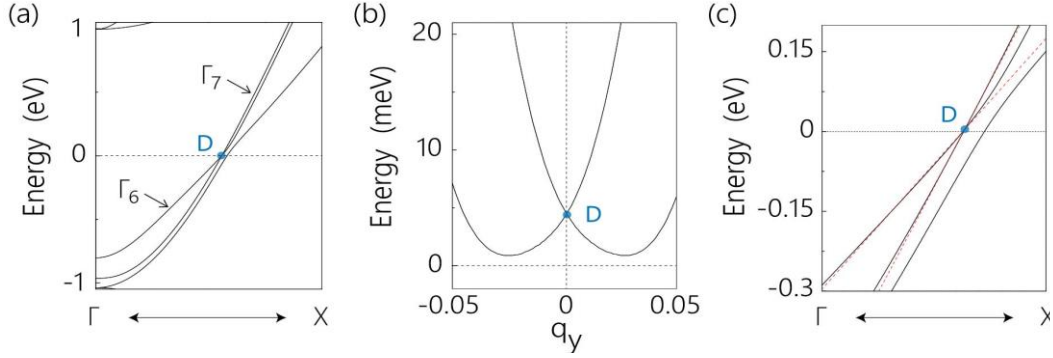


图 3-4 (a) 考虑自旋轨道耦合作用后，沿着 Γ -X 路径上的电子能带结构。图中标示了相应能带的不可约表示。(b) 沿着 q_y 方向狄拉克点的能带色散。(c) 狄拉克点附近放大能带图。黑色实现是第一性原理计算的结果，红色虚线是 k. p 模型拟合的结果。狄拉克点的位置在图中用 D 点标注。

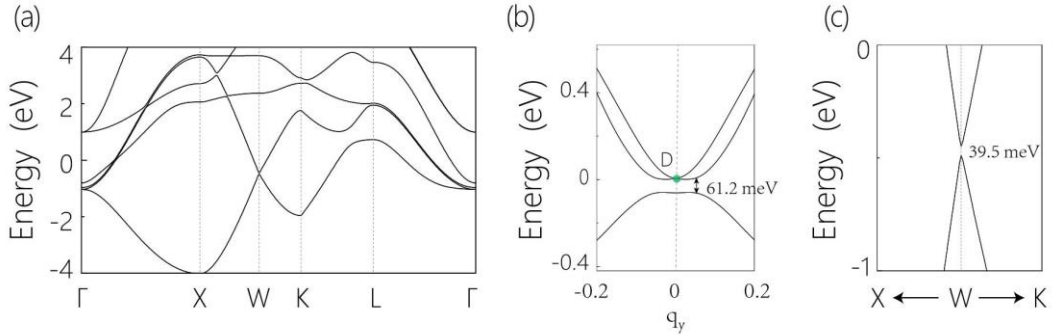


图 3-5 (a) 考虑自旋轨道耦合作用后，ZrO 的电子能带结构。(b) 沿着 q_y 方向狄拉克点的能带色散放大图。与文中图 3.4(b) 相比，可知考虑自旋轨道耦合作用后，三带 Nodal Rings 打开带隙。(c) 考虑自旋轨道耦合作用后，在 W 点处打开带隙约为 39.5 meV。

与之前研究的 type II 狄拉克材料相比, ZrO 中的 type II 狄拉克点有以下几个优势: (i) 狄拉克点的能量位置几乎位于费米面附近 ($<5 \text{ meV}$), 这有利于实验上观测; (ii) 倾斜方向上狄拉克点的线性区域非常大, 特别是对于价带而言, 线性区域达到大约 0.3 eV 的能量区域, 大的线性区域为实验上研究 type II 色散相关的新奇输运现象提供了可能。(iii) 由于体系所具有的对称性使得三对狄拉克点都位于费米面附近相同的能量上, 有利于实验标定 ZrO 中的狄拉克点。

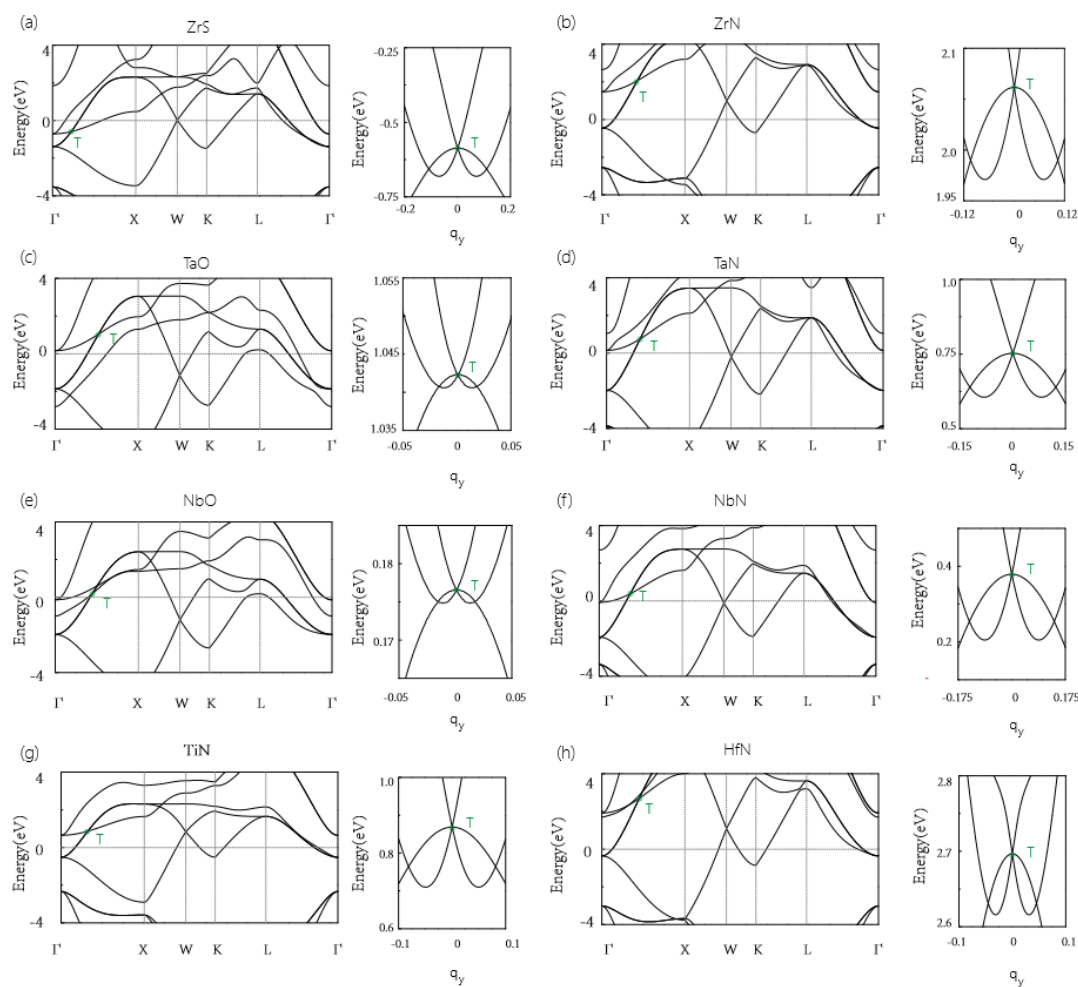


图 3-6 (a-h) ZrO 家族材料 MB ($M=\text{Ti, Zr, Hf, Ta, Nb}$; $B=\text{S, O, N}$) 的电子能带结构。

3.4 ZrO 家族

我们对 ZrO 家族的其他化合物 MB ($M=\text{Ti, Zr, Hf, Ta, Nb}$, $B=\text{S, O, N}$) 进行了电子能带结构进行计算。未考虑自旋轨道耦合作用的电子能带结构图 3-6 所示。这

里列举的 ZrO 家族化合物在合适的实验条件下是可以合成的。它们与 ZrO 同属于 225 号空间群，对称性分析与 ZrO 一致。如电子能带结构图可以看出 ZrO 家族中其他化合物的能带色散关系与 ZrO 类似，由前面讨论分析可知，type II 三重简并点和三带 Nodal Rings 在这些材料里亦可实现。

3.5 讨论分析

未考虑自旋轨道耦合作用时，从 C_{3v}, C_{4v}, C_{6v} 的点群特征标表可知，它们同时存在一维不可约表示和二维不可约表示，且这三个点群所有的二维不可约表示在镜面对称性下具有相反的镜面本征值。因此，由以上对 ZrO 材料的分析可知，在具有 C_{3v}, C_{4v}, C_{6v} 点群对称性的材料里，广泛存在着三重简并点和三带 Nodal Rings 共存的材料。

考虑自旋轨道耦合作用时，三重简并点和三带 Nodal Rings 在材料中的实现需要材料至少破坏空间反演对称性或时间反演对称性。接下来我们对体系具有时间反演对称性的情况进行讨论。 C_{4v} 和 C_{6v} 双群中，只有二维不可约表示，所以考虑自旋轨道耦合作用时，三重简并点不可能在具有 C_{4v}, C_{6v} 旋转对称性的材料体系中实现。而对于 C_{3v} 旋转对称性而言，其不可约表示中同时存在一维和二维不可约表示，且其二维不可约表示的镜面本征值相反。因此，考虑自旋轨道耦合作用时，在空间反演对称性破缺且具有 C_{3v} 旋转对称性的材料体系中，三重简并点有可能存在于旋转轴上且在镜面上有可能存在三带 Nodal Rings。

材料中存在丰富的非平庸的能带交叉，这些非平庸的能带交叉会产生有趣的磁输运现象，磁输运特性与能带交叉的种类密切相关。首先，我们对具备 type I 和 type II 色散关系的三重简并点的磁输运性质简要分析。由于 type II 色散关系具有能量倾斜，导致 type II 三重简并点的朗道能级谱线密切地依赖于磁场与能量倾斜方向所形成的夹角。当夹角超过一个特定临界值时，朗道能级会发生坍塌。朗道能级的坍塌是 type II 半金属材料独特的特性，并不存在于 type I 半金属材料体系。其次，我们对具有 type II 色散的 Weyl, Dirac 和三重简并点进行对比分析。type II 色散的 Weyl, Dirac 点连接的是一个空穴口袋和一个电子口袋，或者两个相同的电子（空穴）口袋。而对于 type II 色散的三重简并点而言，由于组成三重简并点需要三条能带，所以它连接的是三个口袋，为两个电子口袋和一个空穴口袋

或者一个电子口袋和两个空穴口袋。例如，对于我们所讨论的 ZrO 体系而言，从图 3-2(a)电子能带结构可知，该三重简并点连接的是两个电子口袋和一个空穴口袋。

由于 type II 色散的 Weyl, Dirac 和三重简并点附近的磁响应主要是由电子和空穴口袋之间的磁隧穿所决定的，因此我们可以预测 type II 三重简并点的磁量子震荡与 type II 色散的 Weyl (Dirac) 具有不同的特性。

我们在 ZrO 材料体系预言的能带特性在实验上可以通过角分辨光电子能谱 (Angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 和输运测量手段进行探测。ZrO 非常强的金属性导致其拓扑表面态深深掩盖在体能带里，实验上很难探测到其拓扑表面态。计算的拓扑表面态在不同晶面上的投影如图 3-7 所示。然而，体材料的 type II 色散可以通过 ARPES 手段直接探测。

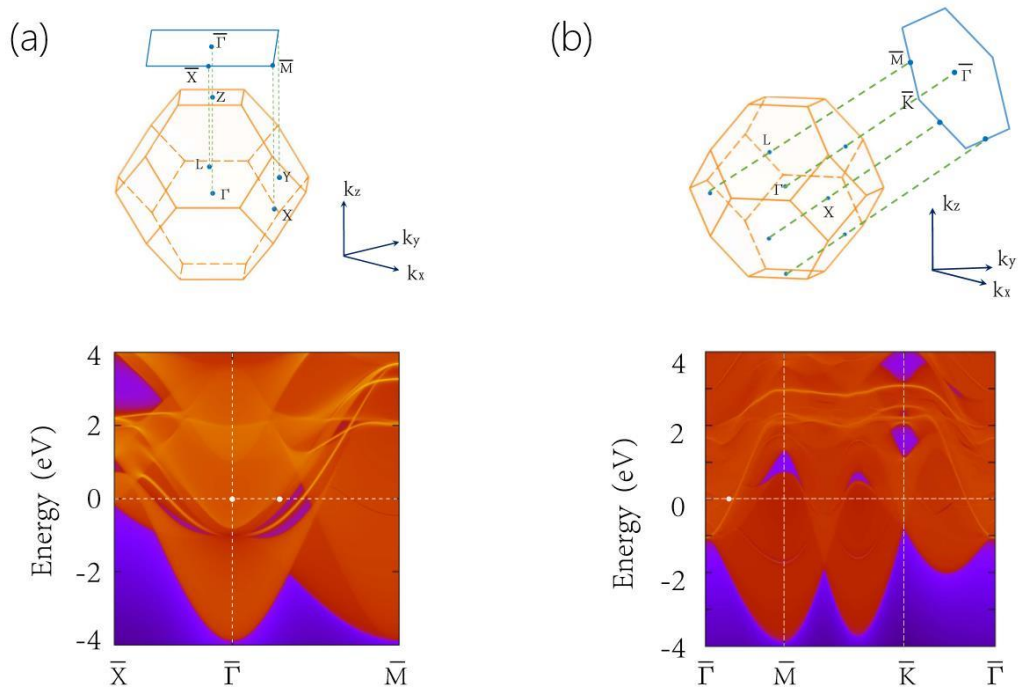


图 3-7 考虑自旋轨道耦合后 ZrO 表面态。(a) 001 表面 (b) 111 表面。狄拉克点在表面的投影已用白色实心点在图中标示出来。

此外，由于 ZrO 中的 type II 狄拉克点基本位于费米能级附近，其能带特征可以用磁输运实验手段探测。type II 色散与 type I 色散的朗道能级形式是不一样的，具有 type II 色散的材料的朗道能级与磁场的角度密切相关，当达到临界角以上时，

会发生朗道能级坍塌。对于 type II 狄拉克点和 type II 外尔点而言，它们的手性朗道能级的形式也不一样，type II 狄拉克点会产生反常手性朗道能级。type II 狄拉克点与 type II 三重简并点的磁响应差别体现在磁隧穿的行为。通过这些磁输运信号，在实验中可以探测出材料的电子结构所对应的简并度和色散关系。

3.6 本章小结

在本章中，通过第一性原理计算和对称性分析的方法，我们预测了一种新型的拓扑金属材料 ZrO。忽略体系的自旋轨道耦合作用时，三对 type II 三重简并点和三带 Nodal Rings 在 ZrO 中共存。三带 Nodal Rings 的形成需要三条能带，且其在保持晶体对称性的应力（静水压）作用下随应力的演化与传统的二带 Nodal Rings 不同。考虑体系的自旋轨道耦合作用时，每对 type II 三重简并点变为 type II 狄拉克点。因为三对狄拉克点可通过体系对称性操作联系，所以它们位于同一个能量位置。这三对狄拉克点在能量倾斜方向具有很大的线性色散区域。因此，ZrO 是一个研究 type II 色散的良好材料平台。

第4章 BaTiS₃体系中的 Crossing Nodal Line

4.1 研究背景

对于 Nodal line 半金属而言，还可以根据 Nodal line 半金属的能隙闭合点在倒空间形成的形貌来区分。一般而言，Nodal line 半金属的形貌分为以下几种形式：单节线半金属（Single）[76]、螺旋形节线半金属（Spiral）[143]、分离的多节线半金属（Separate multiple）[86]、节链型半金属（Nodal Chain）[140-142]、交叉型节线半金属（Crossing Nodal line）[75, 78]等。上述几种 Nodal Line 形貌示意图如图 4-1 所示。在本章节中，我们关注的是在具体材料中实现的交叉节线半金属态。值得一提的是第五章所述的 ZrO 体系亦属于交叉节线半金属，如图 4-2 所示。ZrO 中的交叉节线是受体系的三个镜面（ $k_x = 0, k_y = 0, k_z = 0$ ）保护且每一个环为四叶草形状。

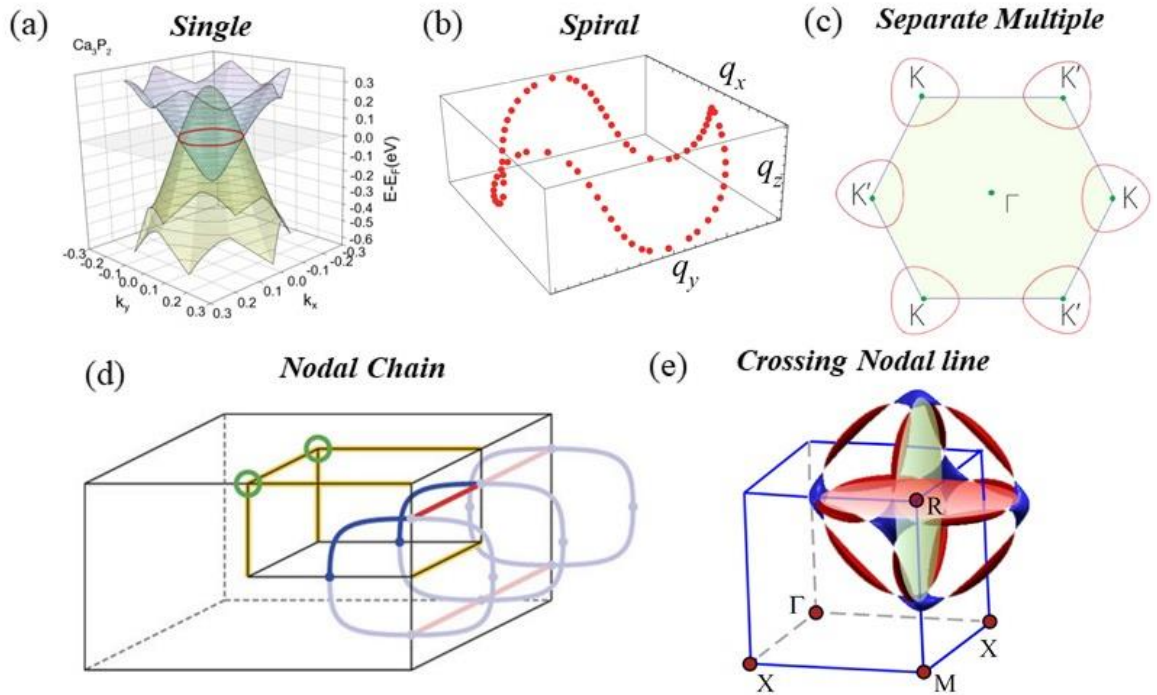


图 4-1 各种形貌的 Nodal line 半金属 (a) 单个节线半金属 (b) 螺旋形节线半金属 (c) 多个分离节线半金属 (d) 节链半金属 (e) 交叉半金属。来源于文献[75, 76, 86, 140, 143]

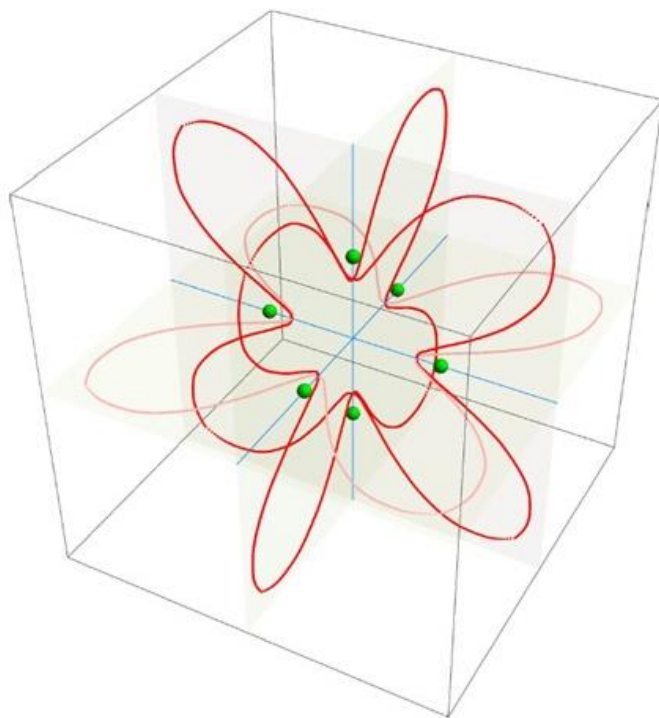


图 4-2 ZrO 中的 Crossing Nodal line 在动量空间形貌三维图

Shingo Kobayashi 等根据晶体中点群对称性理论分析了具体哪些点群中可以实现交叉型节线半金属态,并细致讨论了不同点群下的交叉型节线半金属当考虑自旋轨道耦合作用后,体系是演变成狄拉克半金属、拓扑绝缘体还是普通绝缘体[144]。材料体系中可以实现的交叉型节线半金属态的形貌如图 4-3,考虑自旋轨道耦合作用后体系的演变如表 4-1 所示。他们在 YH_3 体系中实现三个环的交叉型节线半金属。三个环的交叉型半金属在材料体系中比较常见,例如在 2015 年提出的 Cu_3PdN [78]、MTC 碳结构[75] ($\text{SG}\#221, O_h^1$) 体系,都是由三个环所组成的交叉型半金属。然而其他形貌的交叉型节线半金属,如六个环、七个环以及九个环的 Crossing Nodal line 在材料体系较少预言。David Vanderbilt 等研究发现通过外加应力可以调控交叉型节线半金属到节链型半金属的转变[145]。由此可见在真实材料体系中实现不同形貌的交叉型节线半金属并探索其不同于其他类型节线半金属的拓扑输运以及磁响应等性质具有重要的研究意义。在本章中,通过第一性原理计算我们在非点式空间群的链状材料 BaTiS_3 体系中预言其在不考虑自旋轨道耦合作用下为六个环的 Crossing Nodal line。考虑自旋轨道耦合作用后会打开一个非常小的带隙,为普通绝缘体。

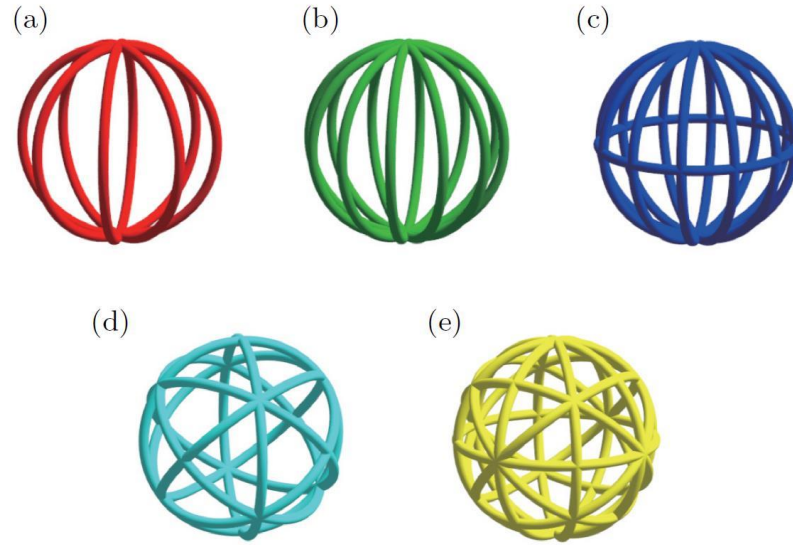


图 4-3 (a-c)在双面群 (Dihedral point group) 中可以实现三个环、六个环 以及七个环的交叉型节线半金属。(d-e) 在立方点群中可以实现六个环、九个环的交叉型节线半金属。来源于文献[144]

表 4-1 在点群中可能存在的交叉型节线半金属情况以及在考虑自旋轨道耦合作用后体系的拓扑相。来源于文献[144]

PG	Line nodes	SOI
C_s, C_{nh}	h	TI
D_{3d}	d^3	TI
$D_{nd} (n = 2, 4, 6)$	d^n	I
C_{2v}	$v(zx), v(zy)$	TI
	v^2	I
C_{3v}	v^3	TI
$C_{nv} (n = 4, 6)$	$v^{n/2}, d^{n/2}$	DP
	$v^{n/2}d^{n/2}$	I
D_{2h}	$h(zx), h(zy), h(xy), h^3$	TI
	h^2	NI
D_{3h}	h, v^3	TI
	hv^3	I
$D_{nh} (n = 4, 6)$	$v^{n/2}, d^{n/2}, hv^{n/2}, hd^{n/2}$	DP
	$v^{n/2}d^{n/2}$	NI
	$h, hv^{n/2}d^{n/2}$	TI
T_d	d^6	I
T_h	h^3	TI
O_h	h^3, d^6	DP
	h^3d^6	TI

4.2 计算方法和晶体结构

BaTiS₃ 系列材料是六角晶系下的非点式空间群 194 ($D_{6h}^4, P6_3/mmc$) 的准一维链状材料[146, 147]。钛 (Ti) 原子被硫 (S) 原子通过八面体配位方式包围着, 在 z 方向形成链状。从 xy 平面看的话链在水平面形成三角形阵列的链, 链之间是钡 (Ba) 原子。因为 xy 平面链与链之间的间距远远大于 z 方向的间距, 所以这个材料体系可以看成是准一维的链状材料。BaTiS₃ 的原胞如图 4-4 所示, 每个原胞有两个 BaTiS₃ 单元, 因此一个原胞中包含两个钛原子, 两个钡原子以及六个硫原子。

本章中 BaTiS₃ 系列材料的电子结构计算采用的是基于密度泛函理论的第一性原理软件包 Vienna ab initio simulation package (VASP) [137]。通过投影缀加平面波方法产生赝势[114], 计算中采用的交换关联势为广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) [101]。这里过渡族金属的关联效应 Hubbard U 项通过 Dudarev 的方法在第一性原理中实现[148]。在具体计算中设置 $(U-J)_{Ti}=4.4\text{eV}$ 。微小变化 $(U-J)_{Ti}$ 数值对本文结论没有影响。紧束缚模型哈密顿量通过最局域化 Wannier 函数构建[119]。得到紧束缚模型哈密顿量后, 我们用基于表面格林函数的方法通过 wanniertools 软件计算体系的表面态[120]。

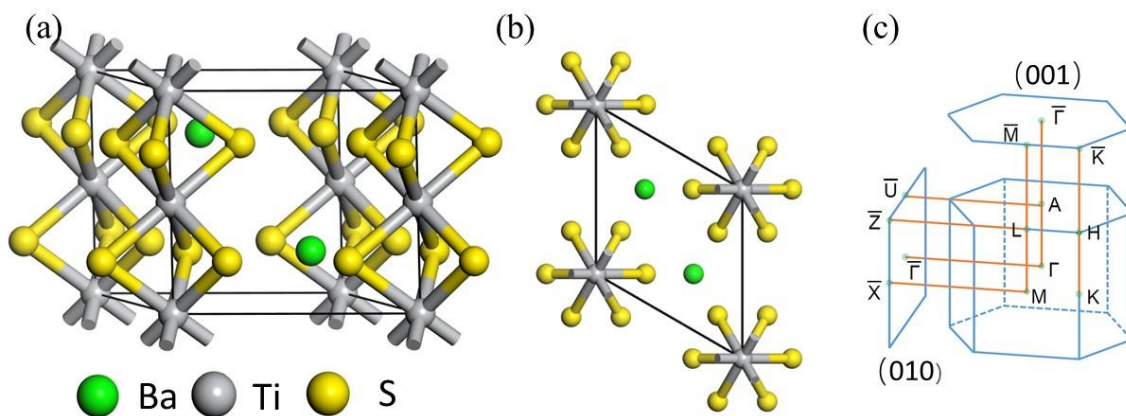


图 4-4 BaTiS₃ 系列材料的晶体结构图 (a) 侧视图 (b) 俯视图 (c) 布里渊区示意图

4.3 BaTiS₃ 中的 Crossing Nodal Line

当不考虑自旋轨道耦合作用时，BaTiS₃ 的电子能带结构如图 4-5 所示。费米面附近主要是由钛原子和硫原子的贡献。由能带投影轨道分析可知，在费米面附近形成能带交叉的两条能带主要是由钛原子的 d_{z^2} 轨道和硫原子的 p 轨道贡献。从能带图上我们可以清楚看到 Γ A、 Γ M 和 Γ K 路径上存在能带交叉点，由于体系同时存在时间反演和空间反演对称性，所以能带交叉点并不是孤立存在而是会形成环。由图 4-5 可知，BaTiS₃ 在 Γ A、 Γ M 和 Γ K 路径的能带交叉基本位于费米能级。 Γ A 路径的能带交叉位于费米能级以上 1.4meV， Γ M 和 Γ K 路径的能带交叉能量位置分别位于费米面以下 11.9meV 和 11.2meV。

接下来我们从对称性的角度分析 BaTiS₃ 体系中节线环。通过计算相交能带在 $k_z = 0$ 镜面和 $k_y = 0$ 的镜面本征值，得到 $k_z = 0$ 镜面两条能带的镜面本征值都为 1，这就表明在 $k_z = 0$ 并不存在受镜面保护的节线环。这也可以从高对称线上能带的不可约表示的镜面本征值得以验证。通过晶体对称性分析可知，在高对称线 Γ K 和 Γ M 路径上的小群为 C_{2v} 。构成能带交叉的两条能带的不可约表示分别是 A1 和 B2。小群 C_{2v} 的特征标表如表 4-2 所示。由特征标表可知， C_{2v} 小群

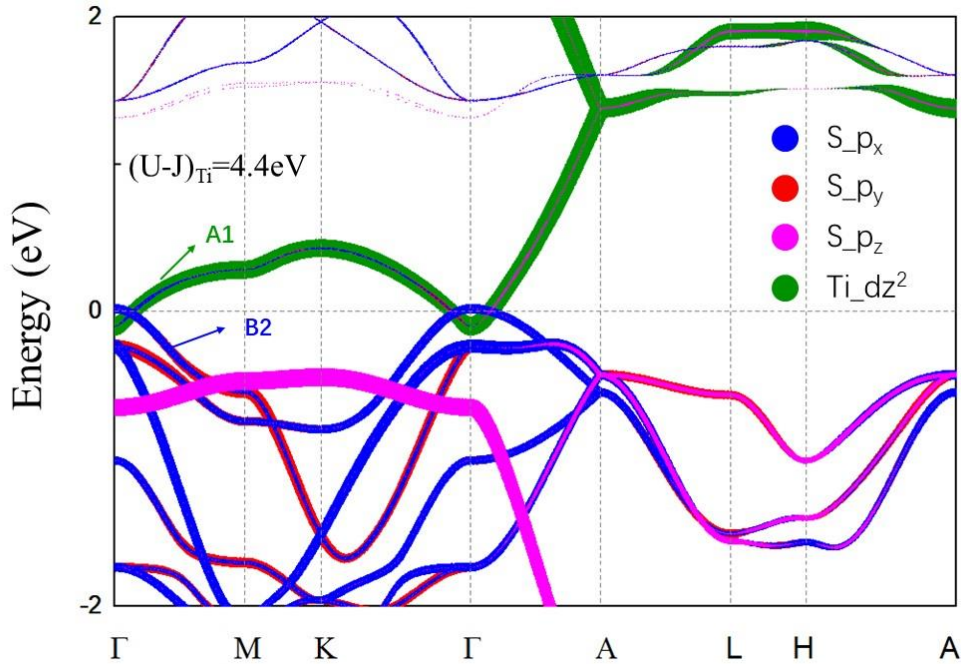


图 4-5 未考虑自旋轨道耦合作用时，当 $(U-J)_{\text{Ti}}=4.4\text{eV}$ 时 BaTiS₃ 的电子能带

中不可约表示 A1 和 B2 在镜面对称性操作 M_{xy} 下的镜面本征值都为+1，因此该体系在 $kz=0$ 镜面不存在受镜面保护的 Nodal Ring。

表 4-2 小群 C_{2v} 中四个不可约表示的特征标表

C_{2v}	E	C_2	M_{xy}	M_{xz}
A1	1	1	1	1
B2	1	-1	1	-1
A2	1	1	-1	-1
B1	1	-1	-1	1

表 4-3 小群 C_s 中两个不可约表示的特征标表

C_s	E	M_{xz}
A'	1	1
A''	1	-1

表 4-4 小群 C_{6v} 中六个不可约表示的特征标表

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$
A1	1	1	1	1	1	1
A2	1	1	1	1	-1	-1
B1	1	-1	1	-1	1	-1
B2	1	-1	1	-1	-1	1
E1	2	1	-1	-2	0	0
E2	2	-1	-1	2	0	0

对于 $k_y = 0$ 的镜面这两条能带的镜面本征值分别为+1/-1。因此在 $k_y = 0$ 镜面存在镜面对称性保护的环。同样可以从高对称线上能带的不可约表示的镜面本征值得以验证。 $k_y = 0$ 镜面即为 Γ ALM面，在高对称线 Γ M、 Γ L、 Γ A的小群分别是 C_{2v} 、 C_s 和 C_{6v} 。 $k_y = 0$ 镜面高对称线 Γ A、 Γ L和 Γ M的能带图如图4-6所示，图中标示了能带的不可约表示。高对称线 Γ M的小群为 C_{2v} ，相交能带的不可约表示分别是A1和B2，由表4-2可知A1和B2在 M_{xz} 镜面操作下的本征值分别为+1和-1。高对称线 Γ L的小群为 C_s ，相交能带的不可约表示分别是 A' 和 A'' 。由表4-3可知 A' 和 A'' 在 M_{xz} 镜面操作下的本征值分别为+1和-1。高对称线 Γ A的小群为 C_{6v} ，相交能带的不可约表示分别为A1和A2，由表4-4可知A1和A2在 M_{xz} 镜面操作下的本征值分别为+1和-1。由此可知在 $k_y = 0$ 镜面存在受镜面保护的节线环。BaTiS₃属于194号($D_{6h}^4, P6_3/mmc$)非点式空间群，体系具有 S_6 旋转对称性，由体系的对称性可知BaTiS₃中形成的是在六个镜面上以 Γ 点为中心的交叉节线环。交叉环在布里渊区的分布示意图如图4-3(b)所示。通过计算以 Γ 点出发的任意方向的能带色散，我们可知虽然体系严格来讲是由镜面保护的六个环，但其他方向

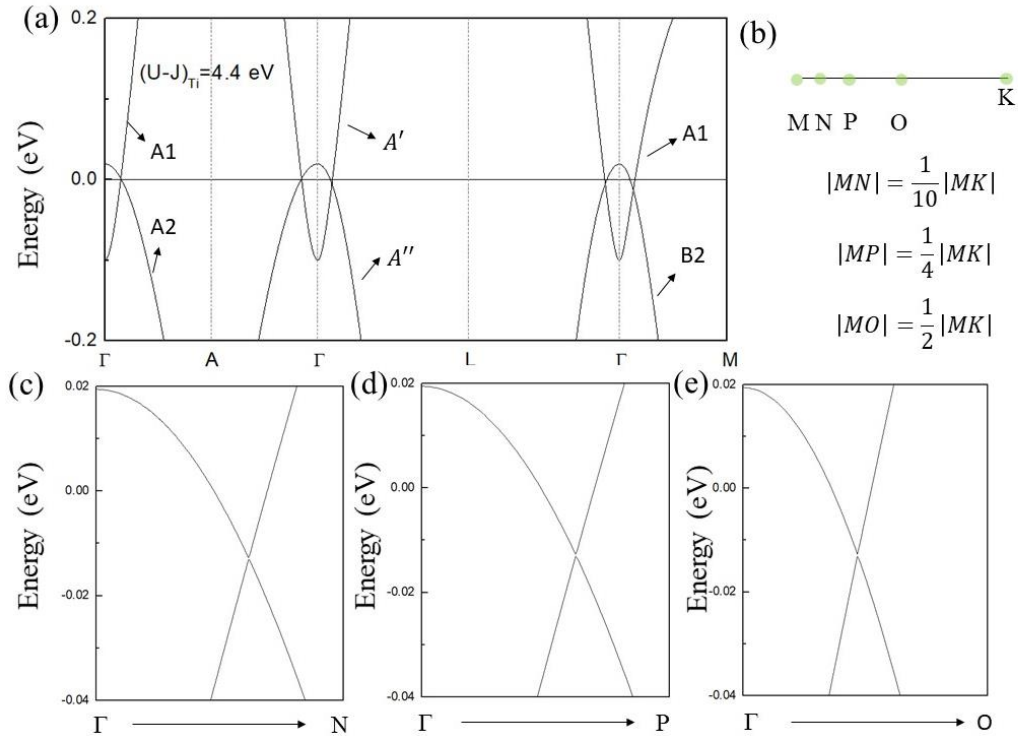


图4-6 (a) Γ A、 Γ L和 Γ M路径电子能带结构图 (b) $k_z=0$ 面上非高对称线点定义
(c) Γ N路径电子能带 (d) Γ P路径电子能带结构 (e) Γ O路径电子能带结构

上的带隙打开的也很小，近似地可以看成是Nodal sphere。图 4-6(c-d)分别展示了以 Γ 点出发到 N,P 和 O 点的电子能带结构，打开带隙的大小为 0.4meV 。

此外，我们还验证了 Hubbard U 对 BaTiS_3 电子能带结构的影响。可以看出细微调整 Hubbard U 对其电子能带结构影响较小。图 4-7 (a)-(d)分别展示了 $(U-J)_{\text{Ti}}$ 取为 2eV 、 3eV 、 4eV 和 5eV 的电子能带结构。从 Hubbard U 调控能带图上我们可以看出，当外加较小的 Hubbard U 时，以 Γ 点为中心的交叉节线环较大，逐渐增大 Hubbard U 项时，以 Γ 点为中心的交叉节线环逐渐减小。物理上等同于当关联效应增强时，交叉环会变小；而当关联效应减弱时，交叉环会变大。

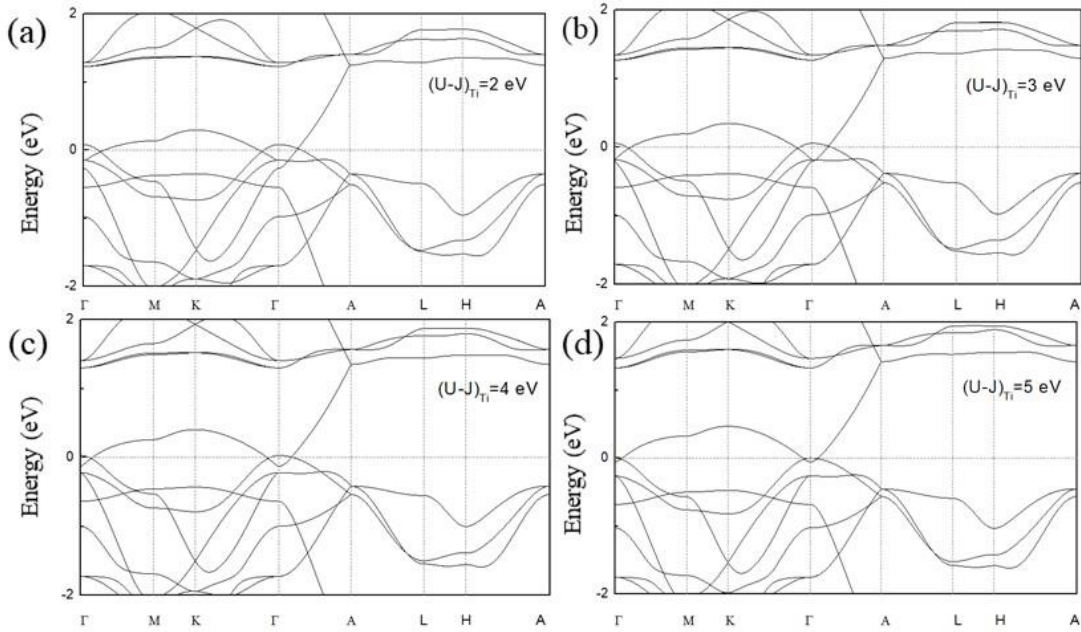


图 4-7 未考虑自旋轨道耦合作用时 BaTiS_3 电子结构。(a) $(U-J)_{\text{Ti}}=2\text{eV}$

(b) $(U-J)_{\text{Ti}}=3\text{eV}$ (c) $(U-J)_{\text{Ti}}=4\text{eV}$ (d) $(U-J)_{\text{Ti}}=5\text{eV}$

Hubbard U 对能带的调控效果类似于应力对能带的调控作用。从图 4-8 中一系列固定 Hubbard U 项 $(U-J)_{\text{Ti}}=4.4\text{eV}$ 双轴应力调控下的电子能带图可知，当对体系施加双轴压缩应力时，绕着 Γ 点的节线环的大小逐渐减小。如图 4-8(a)为体系施加 5%双轴压缩应力的电子能带结构图。继续施加更大的双轴压缩应力，

绕着 Γ 点的节线环会消失(这里没有展示出来)。当对体系施加双轴拉伸应力时,绕着 Γ 点的节线环的大小逐渐增大。

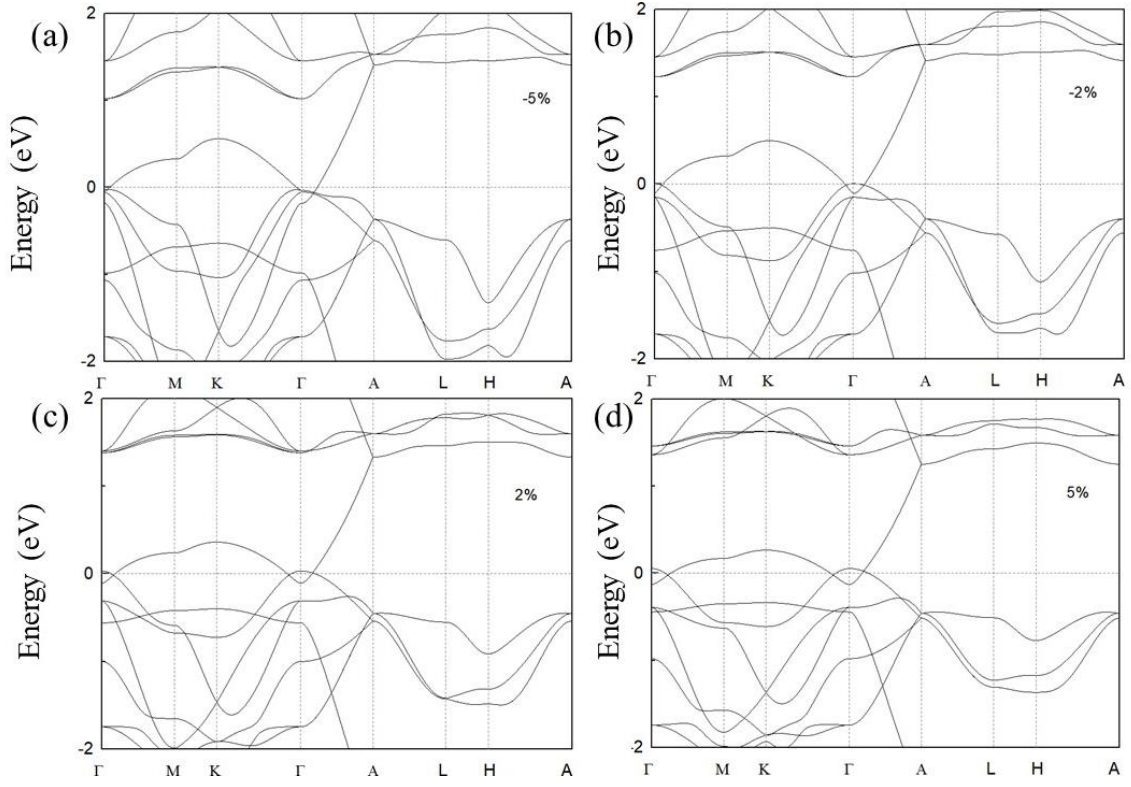
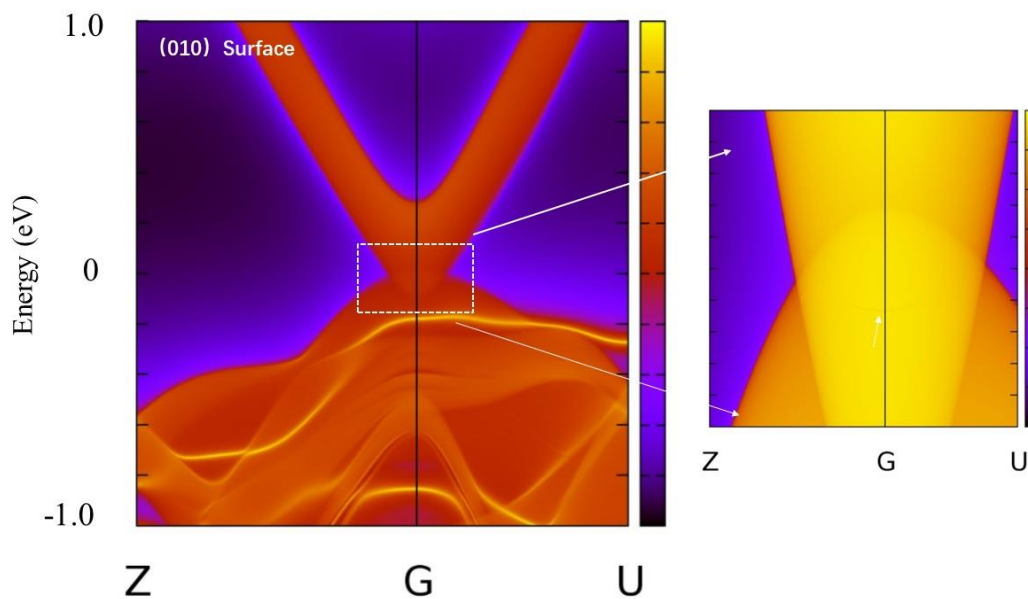
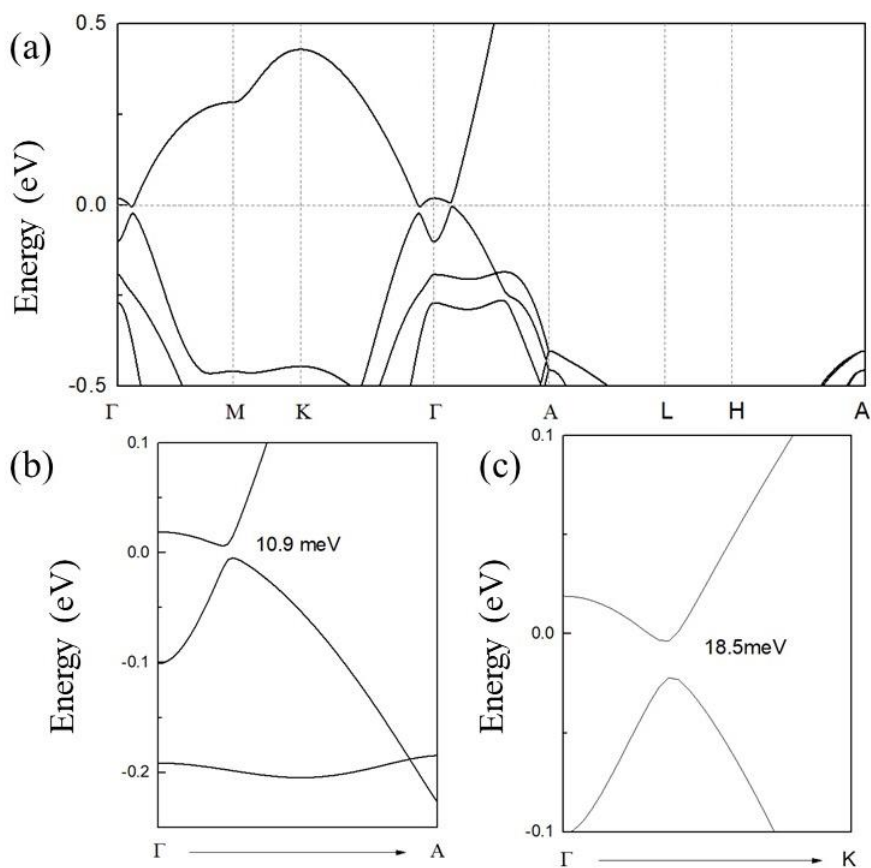


图 4-8 BaTiS₃ 电子结构随外加双轴应力的演化 (a)5%压缩 (b)2%压缩 (c)2%拉伸 (d)5%拉伸

研究表明节线半金属会有“鼓膜状”的表面态,我们通过第一性原理构建紧束缚模型哈密顿量,通过 wanniertools 软件基于表面格林函数的方法计算该体系的表面态,如图 4-9 所示。隐约可以看到“鼓膜状”的表面态(如图白色箭头所指)。该体系的节线是由六个较小的环交叉而成的,六个环外打开的带隙很小,所以在动量空间上看起来像是一个球形,因此“鼓膜态”被掩盖在体态里了。

当考虑自旋轨道耦合作用后, BaTiS₃ 中的交叉节线环会打开一个带隙,变成普通绝缘体,如图 4-10(a)所示。BaTiS₃ 中的自旋轨道耦合作用比较小,打开的带隙为 10meV 数量级。如图 4-10(b)(c)所示, Γ A 路径打开的带隙 10.9meV, 在 Γ K 路径打开的带隙为 18.5meV。


 图 4-9 BaTiS₃(010) 面表面态

 图 4-10 考虑自旋轨道耦合作用后 BaTiS₃ 能带图 (a)电子能带结构 (b)ΓA 路径打开带隙 10.9meV (c) ΓK 路径打开带隙 18.5meV

4.4 BaTiS₃ 体系

如图 4-11 所示, 在 BaTiSe₃、BaZrS₃ 和 SrTiS₃ 中也存在着上述所讨论的六个环的交叉节线半金属的电子能带结构特征。它们与 BaTiS₃ 一样都是属于 194 号空间群的准一维链状材料。

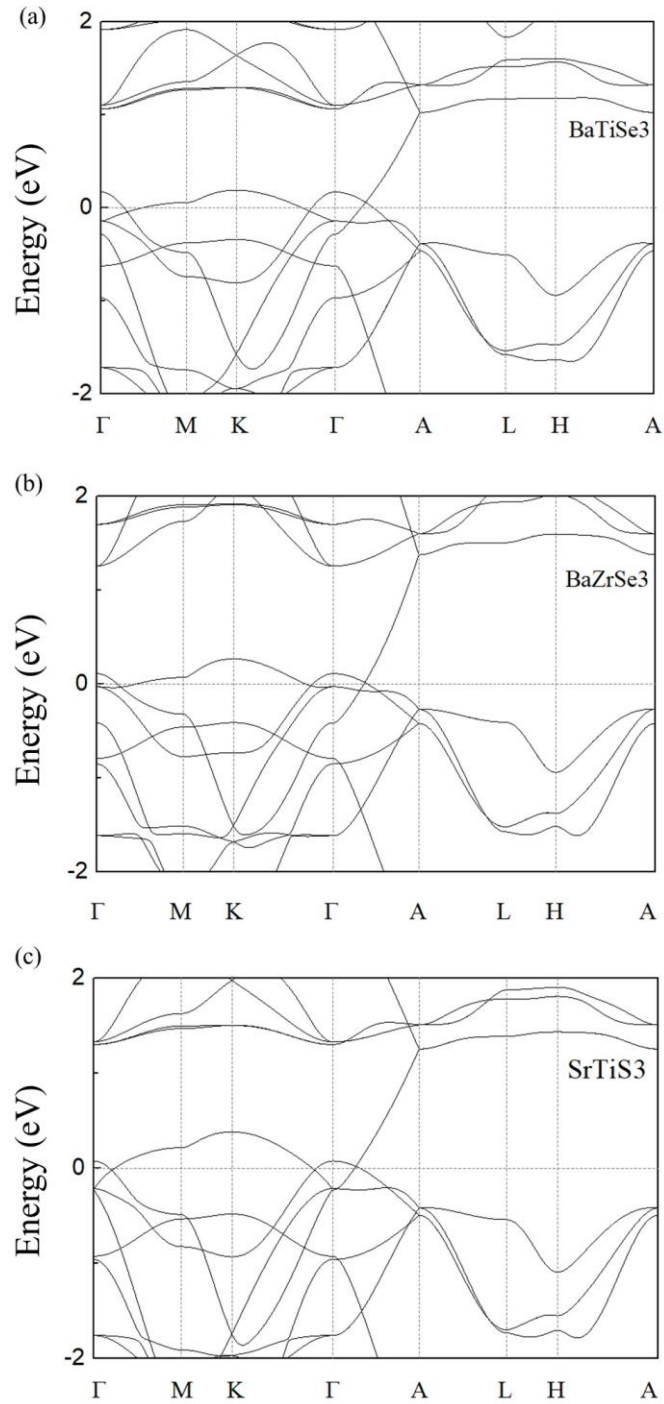


图 4-11 未考虑自旋轨道耦合作用下 (a)BaTiSe₃ (b)BaZrS₃ (c)SrTiS₃ 的电子结构

4.5 本章小结

在本章中通过基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，我们在非点式空间群 194 号空间群中预言了一类六环交叉的交叉型节线半金属体系 BaTiS_3 。以往研究的交叉型节线半金属大多是三环交叉的，我们这里提出的是六环交叉的节线半金属。交叉型节线环的大小可以通过外加应力调控。当考虑自旋轨道耦合作用， BaTiS_3 体系转变成普通绝缘体。

第5章 锯齿形边界石墨烯的实验制备和测量手段

本章节主要介绍本文使用到的实验技术和测量手段，主要介绍实验中使用的样品制备技术（机械剥离法和干法转移技术）、样品表征手段、微纳器件加工方法以及器件的电学输运系统等。

5.1 样品制备技术

本论文涉及的样品包括单/双层石墨烯样品、合适厚度六方氮化硼衬底（10-50 nm）、石墨烯/氮化硼异质结、锯齿形边界石墨烯。接下来我们分别介绍相应的样品制备技术。

5.1.1 机械剥离法

本文中的石墨烯样品以及合适厚度（10-50 nm）六方氮化硼都是从相应块体材料中通过机械剥离方法得到[4]。商用的块体石墨材料根据其缺陷密度分为以下几种：高定向热解石墨（再细分为A和B两个等级）、Kish石墨、天然石墨等。在这些石墨中，本征缺陷密度最少的为A级高定向热解石墨。高质量单晶六方氮化硼样品则是由日本先进材料实验室生长。

二维层状材料的一个显著特征是它们的面内相互作用非常强，层间作用则是弱的范德瓦尔斯力，因此可以通过机械剥离的方法很容易得到薄层以及单层样品。剥离的难易程度取决于它们的层间相互作用强弱。各种二维层状材料的机械剥离步骤一样，在本文中以石墨烯为例。具体操作如下：

（1）用氧气等离子体预处理衬底，研究表明处理衬底后能有效提高样品尺寸[149]。

（2）选取一块高结晶度高质量的石墨，将胶带贴在石墨表面。再从石墨上撕下胶带，带下来少层石墨。

（3）通过反复多次粘黏胶带，每次胶带上得到的石墨烯越来越薄。

(4) 当胶带上的石墨烯样品足够薄时, 选取胶带上颜色比较透明且晶粒看着比较大的区域, 通过按压的方法将石墨烯转移到衬底上。在揭下胶带前, 将覆有胶带的衬底放在 100 度热板上烘烤 2-5 分钟, 然后慢慢降至室温。

如图 5-1 所示, 为预处理衬底和后处理衬底上样品的原理示意图。转移到衬底上的石墨烯样品可以通过光学显微镜、原子力显微镜、拉曼光谱等方法表征其样品层数。

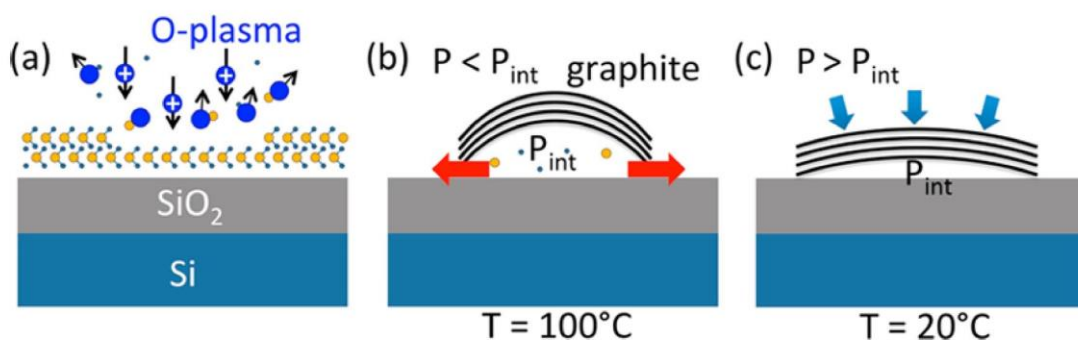


图 5-1 机械剥离二维材料改进的几个工艺步骤 (a) 氧等离子处理衬底, 去除衬底上吸附物。(b) 按压后, 将附有石墨胶带的衬底在 100°C 热板上加热 2-5 分钟。温度升高过程导致石墨和衬底界面的压强增大。(c) 慢慢降至室温, 降温过程石墨和衬底界面间的压强变小。降温过程的压强变化, 使石墨和衬底之间的相互作用增强。来源于文献[149]

5.1.2 二维范德瓦尔斯异质结转移技术

范德瓦尔斯转移技术的发展, 大大促进了二维材料异质结的物性研究。转移技术的难点在于精确控制待转移样品角度及保持异质结界面干净。本文中样品的转移是在课题组自行搭建的转移操作平台中完成的。

首先简单介绍一下我们课题组的转移操作平台, 其实物图如图 5-2 所示。主要包含以下四个部分。(1) 温度控制器主要用于控制变温位移台的温度, 它可以使变温位移台快速升至所需要的温度。最高可以加衬底温度加热至 150°C。(2) 变温位移台主要用于放置衬底/下层样品。变温位移台可以控制 X/Y 两个方向的位置且可以通过旋转变温位移台粗略控制角度。(3) 体式显微镜用于转移中样品的定位。待转移的二维样品一般都在微米级别, 需借助显微镜完成对准定位。(4) 夹具位移台用于夹放待转移的样品。夹具位移台可以调控 X/Y/Z 三个方向

的自由度。在实际操作中,我们根据实际情况,不断调整各个位移台的相对位置,做到精确构筑二维范德瓦尔斯异质结。

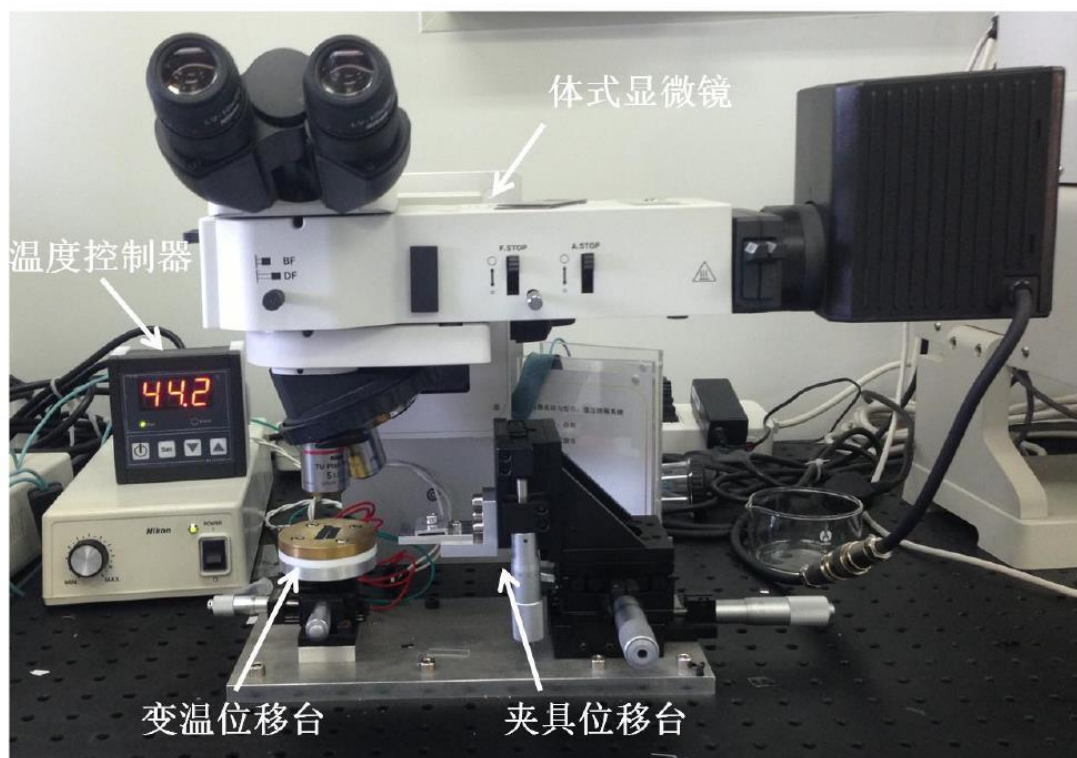


图 5-2 实验室自行搭建的范德瓦尔斯转移操作平台

目前常用的转移技术为以 PVA/PMMA 或 PC/PDMS 辅助的转移技术,本文中石墨烯/氮化硼异质结的构筑就是基于上述两种方法,接下来将详细介绍这两种方法的具体步骤及其优缺点。

5.1.2.1 转移试剂

PVA (Polyvinyl alcohol, 聚乙烯醇) 是一种白色粉末状有机物,它溶于水和乙醇。转移中所用的 PVA 试剂是用 Alfa Aesar 公司购买的聚乙烯醇粉末,配制成质量分数为 5% 的 PVA 试剂。PVA 旋涂在衬底上会形成一定机械强度的透明薄膜,可以作为转移过程中的载体,有利于将膜从衬底上揭开。

PMMA (Polymethyl-methacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯) 根据分子量大小,实验室中常用的有两种型号: 495 PMMA 和 950 PMMA。旋涂可以形成良好的薄

膜。PMMA 溶于有机溶剂，如苯甲醚、丙酮等。二维材料在合适厚度的 PMMA 薄膜衬度较好，所以常用 PMMA 薄膜作转移。

PC (Polycarbonate, 聚碳酸酯) 是一种不溶于水但溶于丙酮的高分子聚合物。PC 溶液的制备是以 PC 为溶质，苯甲醚为溶剂，制备质量分数为 10% 的 PC 溶液。它具有较强的韧性，旋涂成薄膜的 PC 可以用作样品载体。近年来基于 PC 薄膜发展的转移技术可以实现二维材料的“捡起来”和“放下去”。

PDMS (Polydimethylsiloxane, 聚二甲基硅氧烷) 是一种疏水性材料，在 PC/PDMS 转移方法中，它用于作 PC 薄膜的支撑物。

5.1.2.2 PVA/PMMA 辅助的范德瓦尔斯转移技术

PVA/PMMA 转移技术是由 Dean 等人在 2010 年提出来的，广泛应用于石墨烯转移到氮化硼衬底中[150]。图 5-3 展示了该技术的基本流程。这里以石墨烯/氮化硼异质结为例，具体操作步骤如下：

(1) 在 SiO_2/Si 衬底上以 3000-5000 转/分的速度旋涂 PVA，旋涂时间为 1 分钟。旋涂后将覆有 PVA 膜的衬底放在 60°C 热板上烘烤 1 分钟。

(2) 在 PVA 薄膜上旋涂 PMMA 薄膜，转速为 3000-5000 转/分，旋涂时间为 1 分钟。随后将 PVA/PMMA 膜放在 60°C 热板上烘烤 1 分钟。

(3) 在胶带上机械剥离准备石墨烯，将胶带上的石墨烯样品转移到 PVA/PMMA 薄膜上。这里需要注意的是从胶带转移到 PVA/PMMA 膜上时，需要选取胶带区域石墨烯质量较高且胶带中胶要尽可能少，不然胶带容易将 PVA/PMMA 直接揭起。

(4) 用小刀小心的在 PVA/PMMA 薄膜边缘划线。

(5) 准备一个开窗口的 3M 胶带。窗口的大小要小于 PVA/PMMA 薄膜，且不可过小。

(6) 利用开窗口的胶带将 SiO_2/Si 衬底上的覆有石墨烯的 PVA/PMMA 薄膜揭起，然后黏在开大窗口的铁片上。至此已完成图 5-3 中的(iii)步骤，准备好要转移的石墨烯材料。

(7) 机械剥离法将氮化硼剥离到 SiO_2/Si 衬底上。合适厚度的氮化硼衬底可以通过光学显微镜判定。将氮化硼衬底放于转移设备的变温位移台中，尽量使氮化硼衬底位于变温位移台中心。

(8) 将铁片上覆有石墨烯的 PVA/PMMA 膜夹在夹具位移台上。通过光学显微镜系统找到 PVA/PMMA 膜上的单层石墨烯样品。将其通过夹具位移台调控，使石墨烯样品位于视角中心。

(9) 不断调节夹具位移台的 Z 方向，使石墨烯样品与氮化硼衬底不断靠近。在快要接触时一定要通过光学显微系统判定是否对准。

(10) 对准后将氮气枪吹薄膜，使石墨烯与氮化硼完全接触。通过光学显微镜判定样品接触好后，用刀片小心的将 PVA/PMMA 膜从铁片上割开，抬起铁片。这样石墨烯就转移到氮化硼上了。

(11) 接着通过去离子水小心冲洗，去掉 PVA 薄膜。然后将整个样品放在丙酮里煮，去除 PMMA 薄膜。

(12) 最后将样品放在 400℃ 氩气（氢气）气氛中进行高温退火处理，去除样品表面的残胶。

上述 PVA/PMMA 方法的技术难点在于最后氮气枪吹薄膜，使石墨烯完全贴合衬底。该方法制备的异质结界面并没有接触任何有机试剂，因此界面是干净的。

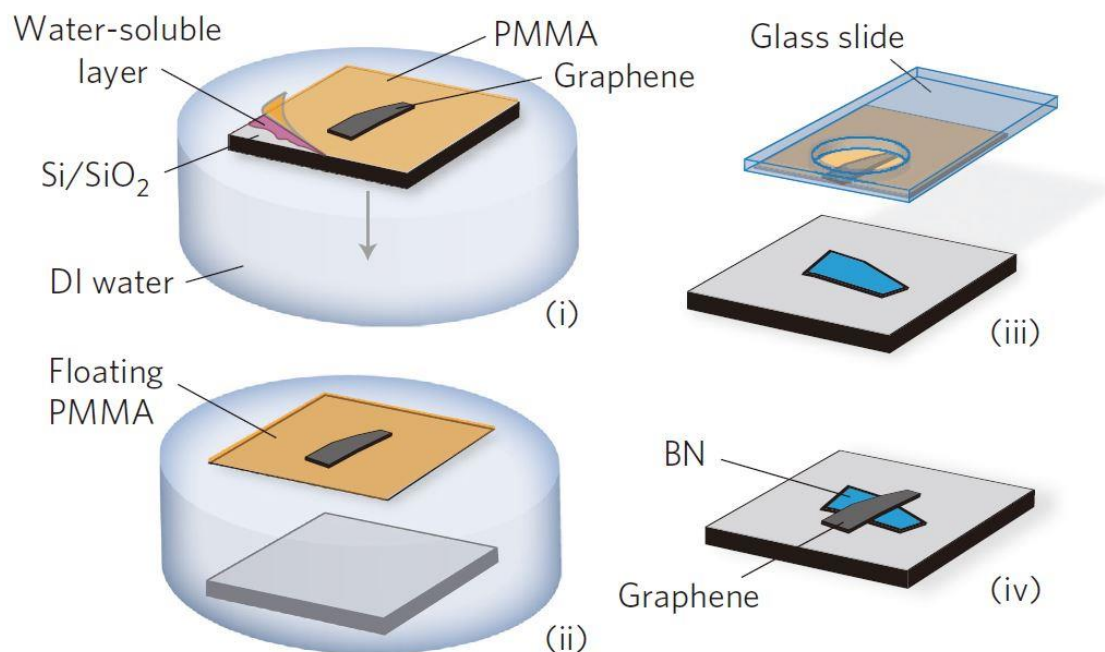


图 5-3 PVA/PMMA 辅助转移流程图。来源于文献[150]

5.1.2.3 PC/PDMS 辅助的范德瓦尔斯转移技术

因为 PC/PDMS 辅助的转移技术与 PVA/PMMA 转移技术操作过程大同小异，这里不再累赘叙述。该方法一个最大的优势它可以通过控制温度实现二维材料的“捡起来”和“放下去” [151]，如图 5-4 所示。通过转移系统温度控制器对衬底温度的控制，我们可以有效的实现转移样品的“捡起来”和“放下去”。

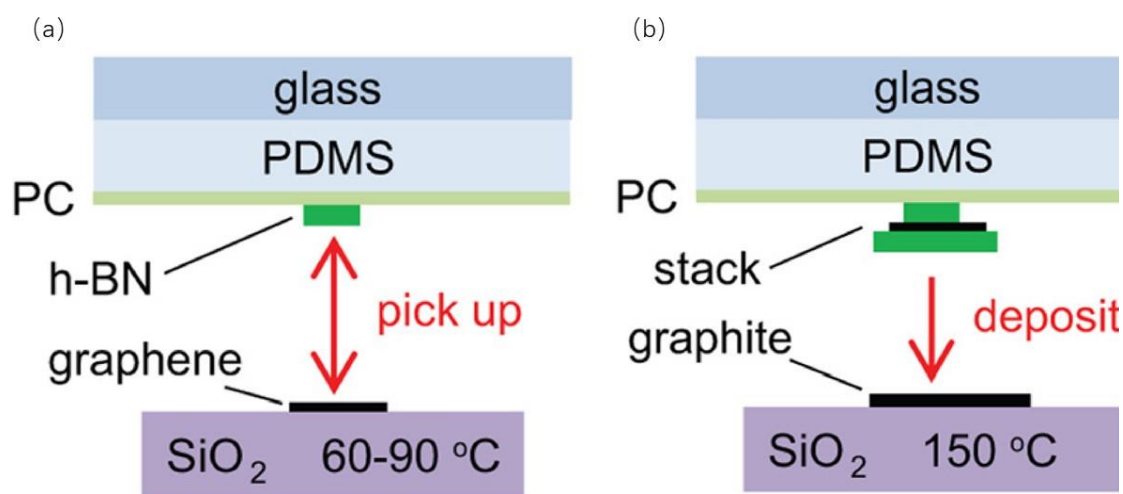


图 5-4 PC/PDMS 辅助转移。来源于文献[151]

(a) 60-90℃可以实现二维材料“捡起来” (b) 150℃下可以实现二维材料“放下去”

5.1.3 锯齿形边界石墨烯制备方法--氢等离子体刻蚀

我们组杨蓉、史志文、王国乐等发展了一种基于氢等离子体对石墨烯各向异性刻蚀的技术[48-50]。这项基于氢等离子各向异性刻蚀技术是在我们组自行搭建的远程等离子增强化学气相沉积系统中完成。通过调节系统中反应气体流量、气压大小、等离子功率、反应温度等因素，可以实现对石墨烯样品的可控刻蚀。在我们的系统中，可以实现氧化硅衬底上的石墨、多层石墨烯的各向异性刻蚀。氧化硅衬底粗糙以及其电荷积累导致难以实现单层石墨烯的各向异性刻蚀。我们组王国乐等通过改进衬底，在氮化硼上实现了单层石墨烯的各向异性刻蚀。本文中锯齿形石墨烯反点网络的加工就是基于在氮化硼上单层石墨烯各向异性刻蚀的技术。

远程等离子体增强化学气相沉积系统的实物图如图 5-5 所示。主要包括以下四个部分：

(1) 气路部分。实验室配备的气路有氢气、氩气、氧气、氮气以及甲烷等气体。这几种气体可适用于不同的样品加工要求。例如氢气主要用于石墨烯刻蚀，退火等；甲烷主要用于石墨烯样品的生长；氩气主要用于样品退火。

(2) 气体流量和气压控制部分。首先通过流量控制器设定所需的气体流量和气压大小。气体通过反应区后，系统中的质量流量计会控制气体流量，气压传感器实时控制反应区内的气压。反应区内的气体流量和气压大小会影响刻蚀速率。

(3) 等离子体发生器。这里主要包含三个部分：射频信号发生器、射频适配器、电感耦合线圈。实验中，通入不同气体，设置不同等离子功率都需要调节射频适配器，使反射功率为零。射频信号发生器产生的信号加载与电感耦合线圈，高频电流通过电感耦合线圈会产生磁场，使得通入的气体被激发成等离

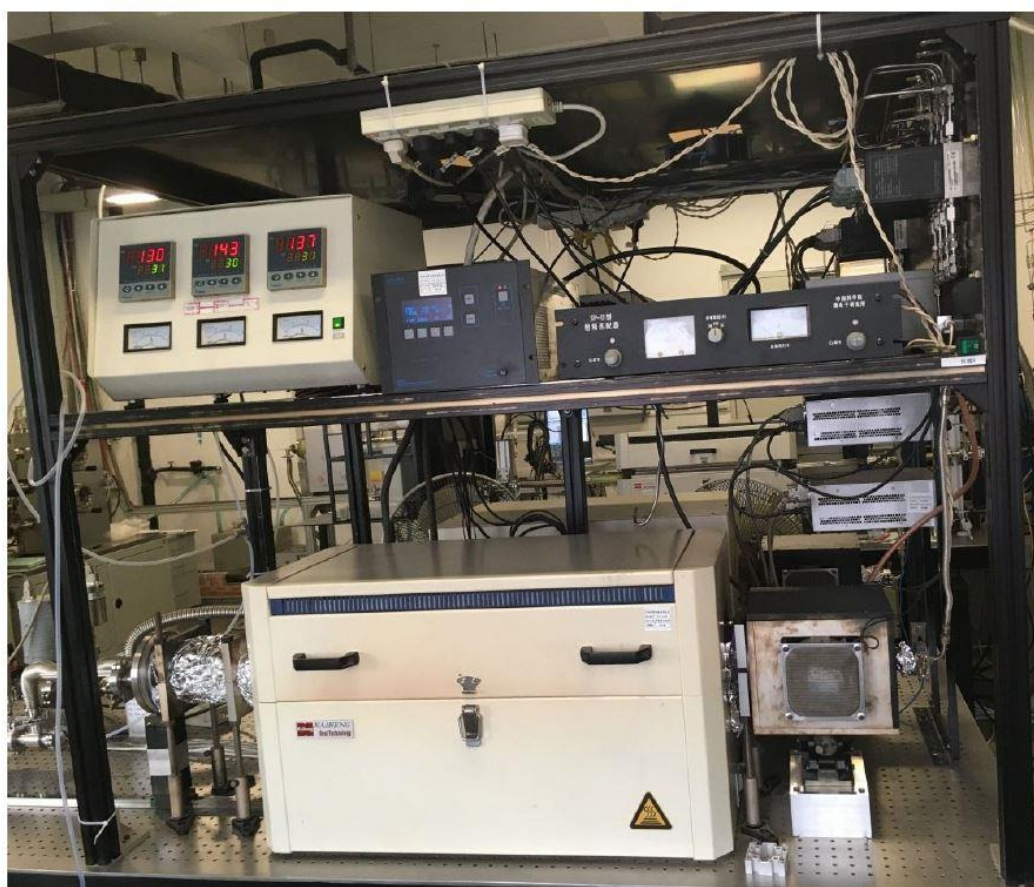


图 5-5 实验组自行搭建远程等离子化学气相沉积系统实物图

子体。每一种气体在相应气体流量下，都对应着一个最小功率，称之为等离子体起辉功率。只有当设置的等离子功率大于起辉功率，气体才会被电离形成等离子体。

(4) 三温区管式炉。三温区管式炉是样品反应腔体，配有温度控制器。温度可以控制升温速度以及恒温保持时间等。为保证每次实验结果的可重复性，将样品放置于三温管式炉样品托的中间。

5.2 样品表征方法

制作石墨烯反点网络样品，我们需要用光学显微镜表征样品层数和样品的大小。虽然我们所用的光学显微镜的分辨率可以达到百纳米级别。但实验中需要表征反点网络的点之间的间距（一般为几十纳米）以及其边界形貌，光学显微镜难以达到我们的实验精度要求。所以我们选择用原子力显微镜表征样品的微观形貌。

5.2.1 光学显微镜

光学显微镜（Optical Microscope, OM）利用光学原理放大所需观测的样品，广泛应用于医学、生物学、化学、物理学等科学研究中。光学显微镜发展历史悠久，初期的光学显微镜是以光学元件和精密机械元件完成样品的放大成像，人眼作为成像的接收器。随着技术的进步发展，如今的光学显微镜采用光电元件、电感耦合元件 CCD 等作为信号接收器，并配备计算机将采集到的图像进行展示以及实现图像的后处理。

图 5-6 为样品表征过程中使用的光学显微镜的实物图。主要包含以下几个部分：光源、物镜、目镜、样品位移台、CCD 等，最大放大倍数可达 1000 倍。本论文中主要用光学显微镜判定二维材料的层数及在微加工过程结合作图软件“Klayout”对样品进行拍照定位。研究表明二维材料在衬底上的对比度与衬底种类、衬底厚度、光源波长等密切相关[152]。石墨烯在不同厚度二氧化硅衬底不同光源的对比度如图 5-7 所示。当在同一衬底用相同波长的光源观测二维材料时，其样品层数可以根据经验判定。在转移过程，我们需要对 PC 或者 PVA/PMMA 薄膜上的单层石墨烯进行识别，在这两种薄膜上石墨烯的衬度虽不

及 SiO_2/Si 衬底。但我们可以通过滤波片来调节光源波长使石墨烯在这两种薄膜的衬度变大。

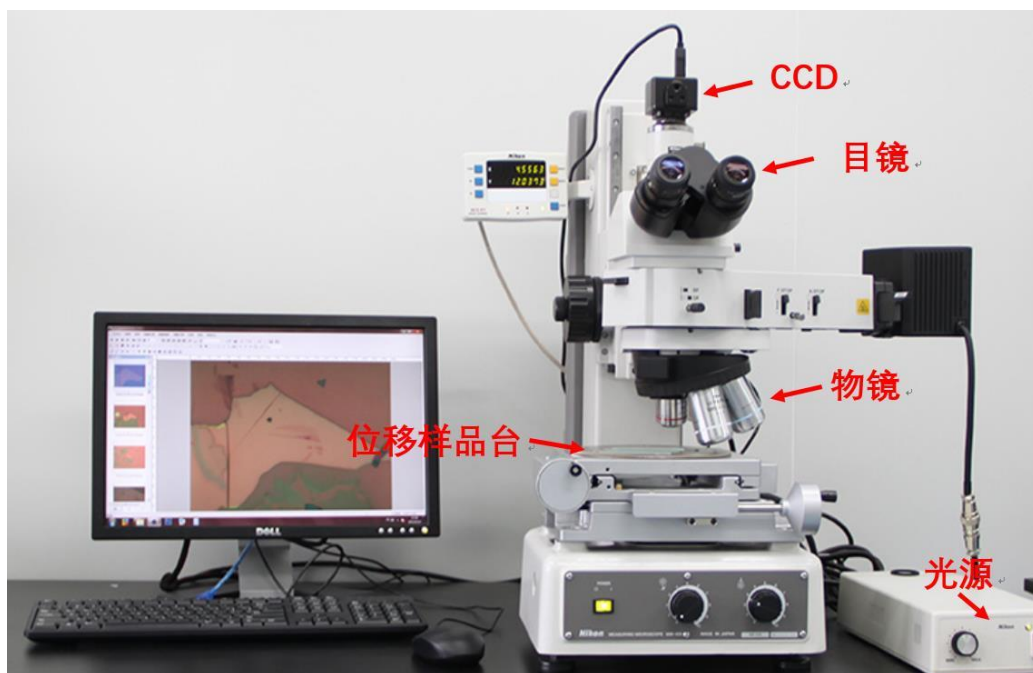


图 5-6 光学显微镜实物图

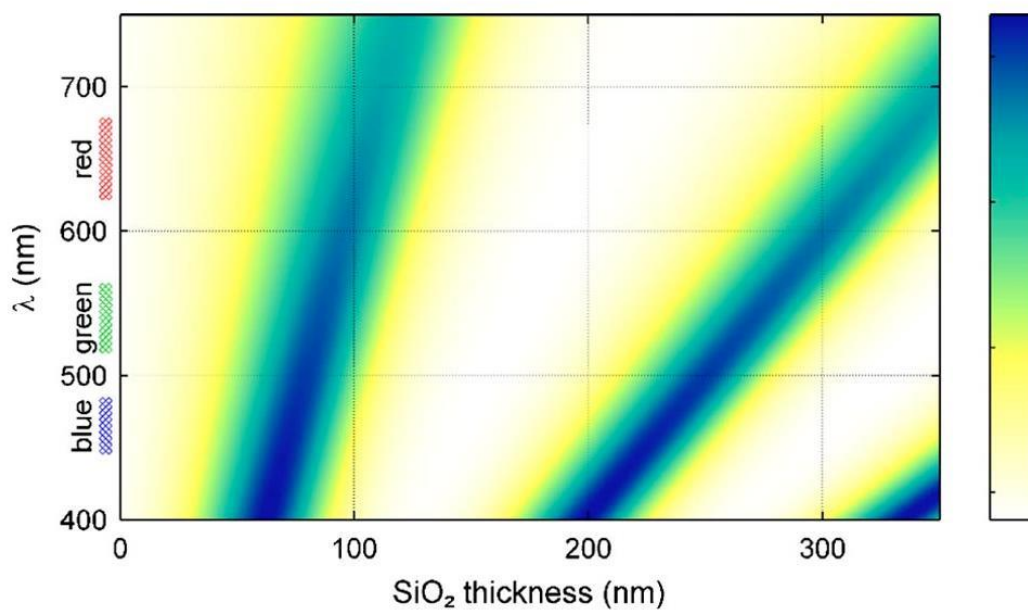


图 5-7 不同厚度 SiO_2 和不同光源下石墨烯的衬度。来源于文献[152]

5.2.2 原子力显微镜

原子力显微镜 (Atomic Force Microscopy, AFM) 是扫描探针显微镜 (Scanning Probe Microscopy, SPM) 中的一种, 广泛应用于材料的表面分析研究, 可达到原子级分辨率。在石墨烯反点网络研究中, 利用原子力显微镜可以表征氢等离子体刻蚀前和刻蚀后石墨烯反点网络的形貌。根据石墨烯反点网络的形貌图, 我们可以测量得到石墨烯反点网络的结构特征。

实验中我们所用的原子力显微镜是由 Veeco 公司生产的 Nanoscope IIIa 型多模式扫描探针显微镜系统。图 5-8 为原子力显微镜实物图和原理图。

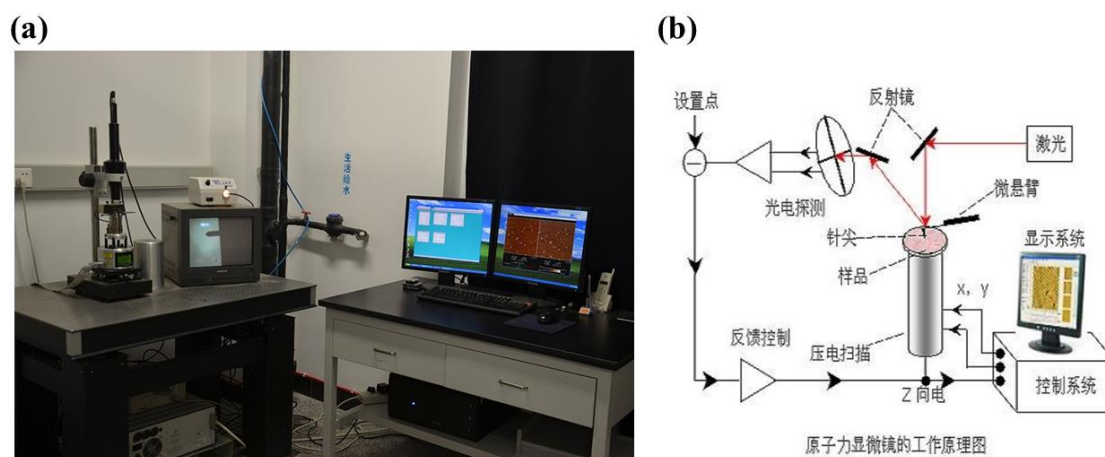


图 5-8 原子力显微镜 (a) 实物图 (b) 工作原理图 (图片来源于网络)

原子力显微镜系统需要检测的是原子与原子之间的相互作用力, 具体实现是检测针尖与样品之间的相互作用力。针尖一般是用氮化硅针尖。针尖固定在对微小作用力十分敏感的微悬臂上。当针尖与待表征样品的距离很小时, 针尖与样品表面存在一个非常小的相互作用力 (一般为 $10^{-12} \sim 10^{-6} \text{N}$)。针尖与样品的相互作用力 F 会导致微悬臂产生一个微小弹性形变 x 。相互作用力 F 和弹性形变 x 之间满足胡克定律: $F = -k \cdot x$ 。其中 k 为微悬臂的弹性系数。微悬臂微小的弹性形变通过如图所示的激光光路放大, 经过反馈控制系统, 就可以得到样品表面形貌图。

原子力显微镜主要有三种工作模式：接触模式（Contact mode）、非接触模式（Non-contact mode）和轻敲模式（Tapping mode）。接触模式，顾名思义就是针尖与样品表面始终保持紧密接触，针尖与样品的相互作用力是排斥力。该模式有可能会破坏样品表面结构。非接触模式下针尖与样品保持较远的距离，一般为5~10nm，虽然这种模式不会损坏样品表面，但由于针尖与样品距离较远导致分辨率较低。轻敲模式介于接触模式和非接触模式之间，微悬臂以其固有频率振动，在样品移动过程中针尖短暂地接触样品表面。轻敲模式兼顾了分辨率和对样品保护，因此在对石墨烯反点网络原子力显微镜表征中，我们使用的是轻敲模式。

5.3 石墨烯反点网络器件微加工技术

为研究石墨烯反点网络的输运性质，我们需要将其加工成器件。微纳加工具体工艺过程会影响器件的电学性能。本文中石墨烯反点网络器件的加工经过涂胶、电子束曝光、显影定影、反应离子刻蚀、电子束蒸发等标准微加工流程。接下来我们对微加工过程涉及的各个工艺进行介绍。

5.3.1 涂胶与前烘

在制备石墨烯反点网络器件时，我们需要用到电子束曝光工艺进行石墨烯图案化以及电极制备。在进行电子束曝光前，我们需要对样品进行涂胶处理。在涂胶工艺中，我们需优化工艺参数得到均匀的、厚度满足要求的电子抗蚀剂薄膜。

电子束抗蚀剂是在受到电子辐照时会发生交联或断链反应的高分子聚合物。常用的电子束抗蚀剂分为两种：正性抗蚀剂胶和负性抗蚀剂。正性抗蚀剂（常称为正胶）在受到电子束辐照后，高分子聚合物在辐照区会发生断链反应使得照射区域分子量变小。照射区在显影液中被溶解掉而未照射区域保留下来。PMMA（Polymethyl-methacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯）电子束抗蚀剂就是实验室中常用的正胶。根据分子量大小常分为495 PMMA和950 PMMA。负性抗蚀剂（常称为负胶）辐照区内的高分子聚合物会发生交联反应，使得辐照区内分子量变大。未照射区在显影液中被溶解而照射区保留下来。HSQ电子束抗蚀剂为实验室常用的负胶。在我们的实验中，选用的是正胶PMMA作为电子束抗蚀剂。

在石墨烯反点网络结构加工和器件制备过程都需要用到电子束曝光工艺，因此分别需要进行涂胶。这两个加工过程中我们选择根据需求选取了不同分子量的 PMMA 作为电子束掩模。原因有两点：（1）分子量越大的 PMMA 用相同转速旋转涂膜，其膜的厚度越大。（2）PMMA 电子束抗蚀剂的分辨率随着分子量的增大而增大。对于石墨烯反点网络结构加工，我们需要加工的周期结构尽可能得小。所以要求 PMMA 膜尽可能薄，因此选取的是 495 分子量的 PMMA。而做器件电极时，我们要求搭的电极是纳米级别精度的，所以要求分辨率尽可能高。因此选用的是 950 分子量的 PMMA。选用好合适的 PMMA 后，涂胶过程都是一样的，尽可能得保证涂膜的均匀性。首先将硅片放于涂胶机的中间位置，滴一滴 PMMA 溶液至硅片中心。先以 600 转/分的速度低速旋涂 4 秒左右。根据膜厚需求，以 4000-8000 转/分的速度旋涂 1 分钟。涂膜结束后，观察膜的均匀性及是否覆盖样品。尤其是当样品位于硅片的边缘处时，务必确认样品处已覆盖电子束抗蚀剂。其次要观察硅片背面是否有电子束抗蚀剂，如有，拿粘了丙酮的无尘纸轻轻将其抹去。

涂胶结束后，将覆有电子束抗蚀剂的硅片放在 180℃ 热板上烘烤 1-3 分钟。这个过程称之为前烘。前烘工艺的目的为去除电子束抗蚀剂中大部分的溶剂、增加粘附性和保证均匀性。是电子束曝光前必不可少的工艺环节。

5.3.2 电子束曝光

电子束曝光（Electron beam lithography, EBL）是使用电子束在电子束抗蚀剂上面进行图案直写的一种微加工技术。它能满足超高分辨率的精细加工要求，是微纳结构加工领域的前沿工艺。我们实验中所用的高性能电子束曝光系统 Raith eLine，如图 5-9 所示。主要包括高精度激光干涉样品台、高精度图形发生器、自动套刻等先进电子束曝光技术。在电子束曝光工艺中，我们需要保证曝光的分辨率以及曝光图形位置的准确性这两个指标。

曝光图形的分辨率由许多因素共同决定，例如电子束抗蚀剂的厚度、电子束的像散、电子束加速电压、光阑大小、曝光步长等共同决定的。在其余工艺条件和曝光参数不改变情形，电子束的像散直接决定了曝光图形的分辨率。我们通常借助导电银颗粒来调节电子束的像散。在旋涂好电子束抗蚀剂的硅片角落远离样品处，点些导电银颗粒。银颗粒大小一般为 100nm，为清晰的球形。

在很高放大倍数下调节导电银颗粒的像散，未调好像散的银颗粒成像是模糊的椭球形。通过不断地调节，使银颗粒成像清晰为圆形，即完成电子束像散调节。

曝光图形样品的精确定位我们利用带金属标记衬底三点定位。首先在电子束曝光前，我们用光学显微镜进行对样品在带有金属标记的衬底上进行定位。通过 Klayout 软件绘制所需曝光图案。



图 5-9 Raith eLine 电子束光刻机实物图

5.3.3 显影定影

经过电子束曝光后的图案需要显影定影后才可以显现出我们所设计的图案。经过显影液后，根据曝光部分和未曝光部分在显影液的溶解程度不同，一部分被显影液溶解，另一部分得以保留下来。不同电子束抗蚀剂使用不同的显影液和定影液。我们使用的 PMMA 电子束抗蚀剂的显影液为 MIBK（甲基异丁基甲酮）和 IPA（异丙醇）配比为 1:3 的溶液。显影的时间对图案化精确程度有很大的影响。当显影时间不够长时，显影不够导致显影的侧壁不垂直。当显影时间过长的话，会发生电子束抗蚀剂被过度溶解的情况，也就是显影过度。一般而言，显影

时间为 45-50 秒左右即可。显影完成后，马上将样品放置于定影液 IPA 中浸泡 30-40 秒左右，去除 MIBK 溶剂，完成定影。将样品从定影液拿出来后用高纯氮气枪将其吹干。完成显影和定影过程，样品得以图案化。如图 5-10 显示的是样品在电子束曝光电极显影定影后的图案化光学显微镜图。

5.3.4 反应离子刻蚀

反应离子刻蚀（Reactive Ion Etching, RIE）是半导体加工工艺的一种，是集物理轰击与化学反应为一体的干法刻蚀，可用于各种微纳器件与结构的制作。其基本工作原理是刻蚀气体在高频电场作用下发生辉光放电，使气体发生电离。包含有正离子、负离子、游离基以及电子等。游离基在化学上是非常活泼的，它可以与被刻蚀材料发生化学反应生成可挥发性化合物，为化学刻蚀。而质量较大的离子在电场加速下垂直轰击被刻蚀材料，为物理刻蚀。离子轰击被刻蚀材料可以大大加快表面的化学反应及生成化合物的挥发，大大提高了刻蚀速率。

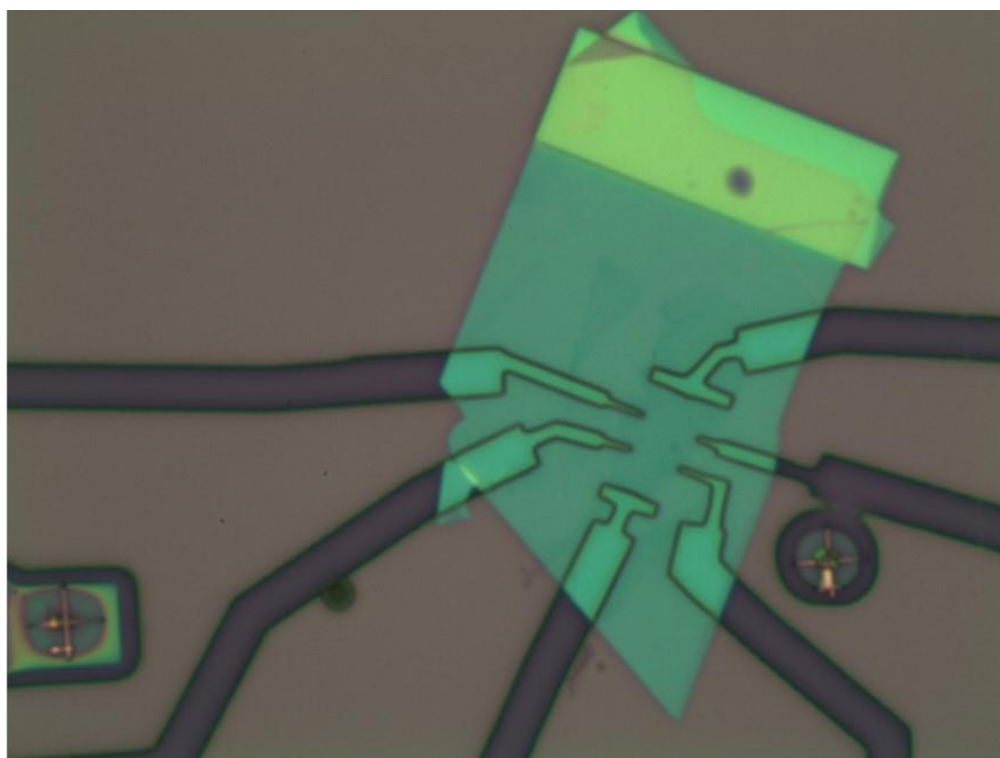


图 5-10 EBL 图案化后光学显微镜图

根据待刻蚀材料和电子束抗蚀剂 PMMA 的厚度，选择合适的反应离子刻蚀工艺参数。主要有刻蚀气体、等离子功率、刻蚀时间等。对于石墨烯而言，选择的一般选择氧气作为刻蚀气体。我们使用的反应离子刻蚀仪器为英国牛津仪器公司型号为 PlasmaPro NGP80。仪器实物图如图 5-11 所示。



图 5-11 反应离子刻蚀系统（英国牛津仪器 PlasmaPro NGP80）

5.3.5 电子束蒸发

电子束蒸发（Electron Beam Evaporation）是物理气相沉积的一种，它利用高速运动的电子轰击靶材。电子的动能转化成热能使镀膜材料加热蒸发，溅射成膜的一个物理过程。本文中金属电极的蒸镀以及衬底金属定位标记使用的就是电子束蒸发技术，是在本实验组自行搭建的电子束蒸发系统中完成。图 5-12 为我们组搭建的电子束蒸发系统实物图。本系统包含电子枪、真空腔体、坩埚、冷泵、循环水系统、膜厚检测仪等部分组成。在实验中，我们根据需求蒸镀不同厚度的金属。对于金属电极沉积一般分为两步，第一步沉积粘附性较强的金属，该层称之为粘附层。目的是防止电极脱落或降低接触电阻。Ti 金属粘附性较好，常用于粘附层沉积。对石墨烯器件而言，为降低接触电阻，选用 Pd 金属作为第一层。第一层金属蒸镀厚度 2-5nm 即可。金属厚度可以从我们的膜厚检测仪中实时反

馈得到。第二层蒸镀金属 Au。蒸镀金属 Au 的厚度取决于样品的厚度。越厚的氮化硼衬底，所需要蒸镀的金属厚度越厚，不然容易发生金属电极在氮化硼与氧化硅台阶上发生断裂的情形。因此，选用的氮化硼衬底建议<50nm 为佳。

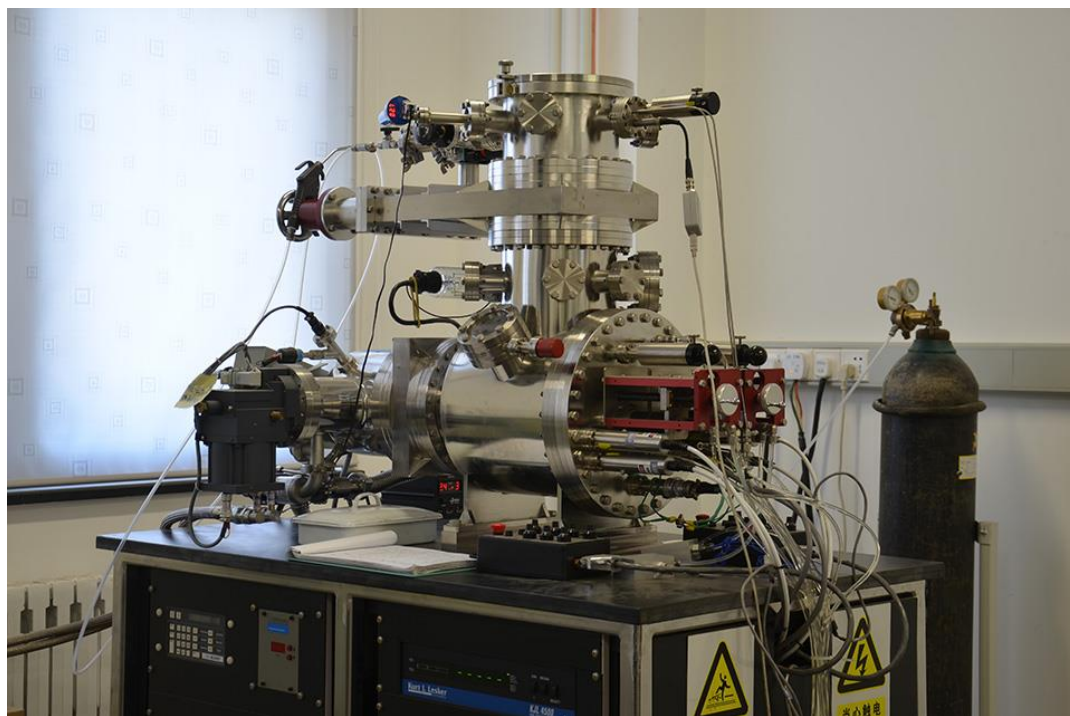


图 5-12 电子束蒸发系统

5.3.6 溶脱 (lift off) 和退火

金属溶脱 (lift off) 是利用溶剂去除样品表面电子束抗蚀剂带动金属溶脱的微加工过程。在蒸金属过程中，我们的样品分为两部分。一部分区域没有电子束抗蚀剂，为我们所需要蒸镀的金属电极；另一部分是覆盖有电子束抗蚀剂的区域。在金属溶脱过程中，将样品放在 100℃ 煮热的丙酮里水浴加热。由于电子束抗蚀剂 PMMA 溶于丙酮，一段时间后（大概 20-30 分钟）此时观察丙酮里的样品可以看见金属与衬底之间有缝隙鼓包起来，此时借助针管吸取加热的丙酮冲击样品表面，使金属脱落下来。金属电极的 lift off 一定要确保非电极部分的金属，尤其是器件附近的金属，随着 PMMA 溶解而脱落。此时，将烧杯中的金属以及旧的丙酮溶液倒出，更换新的丙酮溶液，然后继续将样品放在丙酮中加热。加热时间 40 分钟左右。最后将样品从丙酮溶液中取出后，用异丙醇溶液稍微浸泡一会，取出用氮气枪将样品吹干。

在器件溶脱后对器件直接进行测量的话，由于表面残胶会导致性能变差。此时，我们将器件放于我们自制的等离子体化学气相沉积系统中进行退火处理，可以有效去除器件的残胶，提升器件性能。

5.4 电学输运测量系统

5.4.1 四探针电学测量系统

石墨烯反点网络器件的常温电学测量均在型号为美国 Janis 公司的 ST-500 四探针台中完成，结合安捷伦公司生产的型号为 4156C 的半导体分析仪进行器件的常温电学测量。这套四探针电学测量系统主要包含以下几个部分：样品台、真空泵组、机械臂和探针、半导体分析仪、光学显微镜、CCD 等。我们的样品测量均是在高真空环境中进行，可以达到的最高真空度为 10^{-8} mbar。该系统的测量温度可调范围为 77K-450K。可以满足器件在液氮温区的电学测量以及对金属样品台加热实现器件的电学退火。系统共有四个探针，每个探针通过 BNC 接口连接半导体分析仪的一个通道。器件测量过程中，是通过光学显微镜精确定位所需要连接的电极的引线金属 Pad，通过调节探针位移台实现 X、Y、Z 三个方向的位移，使探针精确连接待测量器件的源漏端。这里需要注意的是，对金属引线电极 Pad 的材质要求与衬底接触的金属粘附性较好，而与针尖

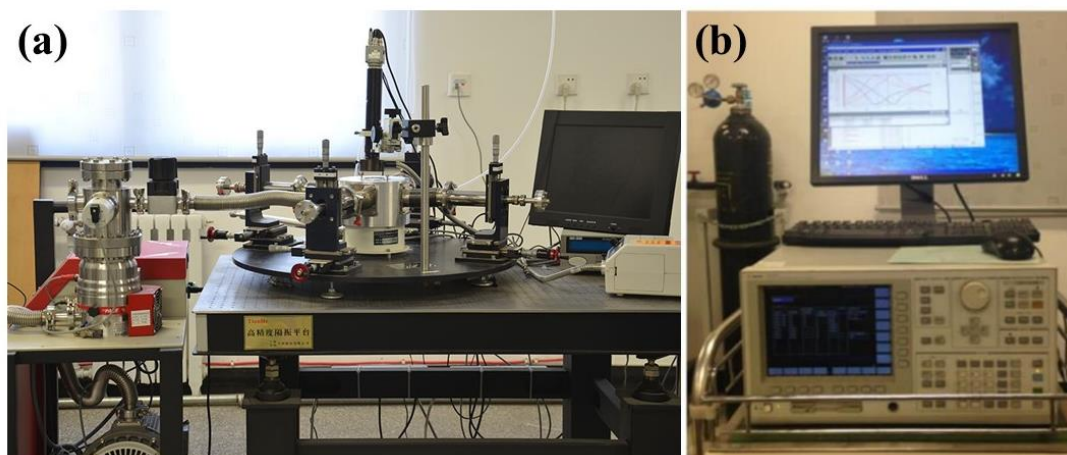


图 5-13 (a) 四探针电测量系统装置图。(b) 半导体分析仪——安捷伦 4156C

接触的金属延展性要好。因此一般选择 Ti/Au 为 Pad 引线电极。导电针尖与金

属引线电极连通好后，通过半导体分析仪实现电学信号采集分析，实现器件电学性能测量。

5.4.2 低温磁输运系统

5.4.2.1 引线仪（Wire-bonding）

对样品进行低温磁输运测量时，需要经过的器件加工步骤比四探针电学测量要复杂繁琐得多，且对器件的性能要求也比较高。因此，在对器件进行低温磁输运测量之前，先在四探针系统初测器件性能。如果器件性能较好，才考虑进行低温磁输运测量。

在进行低温磁输运测量之前，需要通过引线仪（Wire-bonding）对样品进行引线。器件引线的目的是将器件的电极与测试仪表的电路相连接。因为引线是在大气环境中进行，为保证器件性能，该过程应尽快完成。引线的前期准备包括样品座（chip carrier）的超声清洗以及将样品切小片。之后将切成小块的硅片用 PMMA 胶固定在样品座，为保证样品和样品座固定良好，需将其置于 60℃ 热板烘烤 1 分钟。Chip carrie 和样品引线仪实物图如图 5-14 所示。我们常用金丝或硅铝丝作为引线。在引线过程中，应合理控制力的大小，使用力过大时容易造成

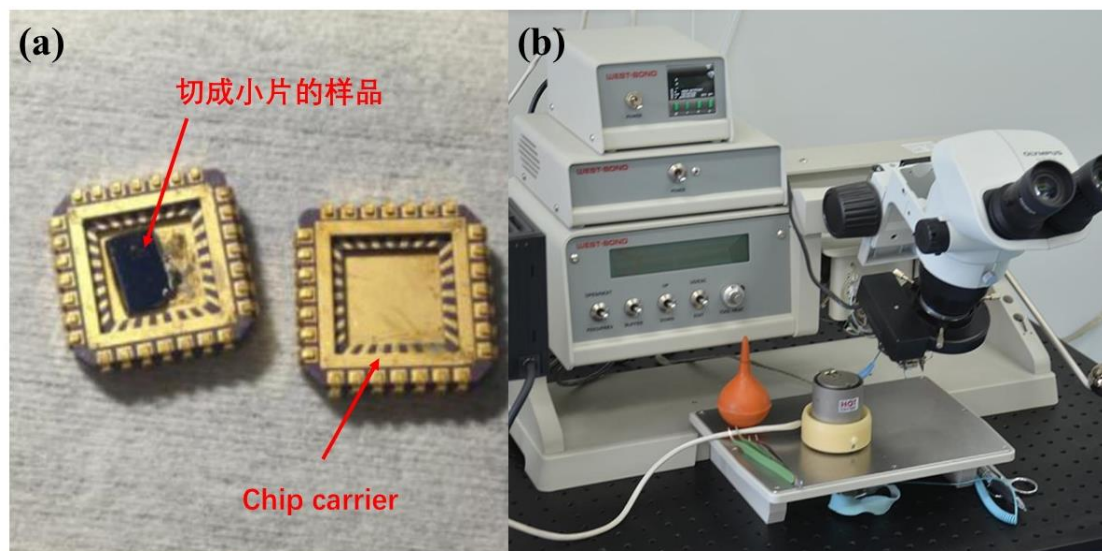


图 5-14 (a) 样品座 chip carrier (b) 引线仪

器件介电层击穿。当引线结束后，特别要注意器件的静电防护并尽快放到样品杆中抽真空。

5.4.2.2 低温强磁场系统

低温强磁场电学测量系统主要包括杜瓦、样品杆、超导磁体、信号处理仪器仪表（锁相放大器、直流交流电压源、电流源等）。如图 5-15，为我们实验室低温强磁场系统实物图。

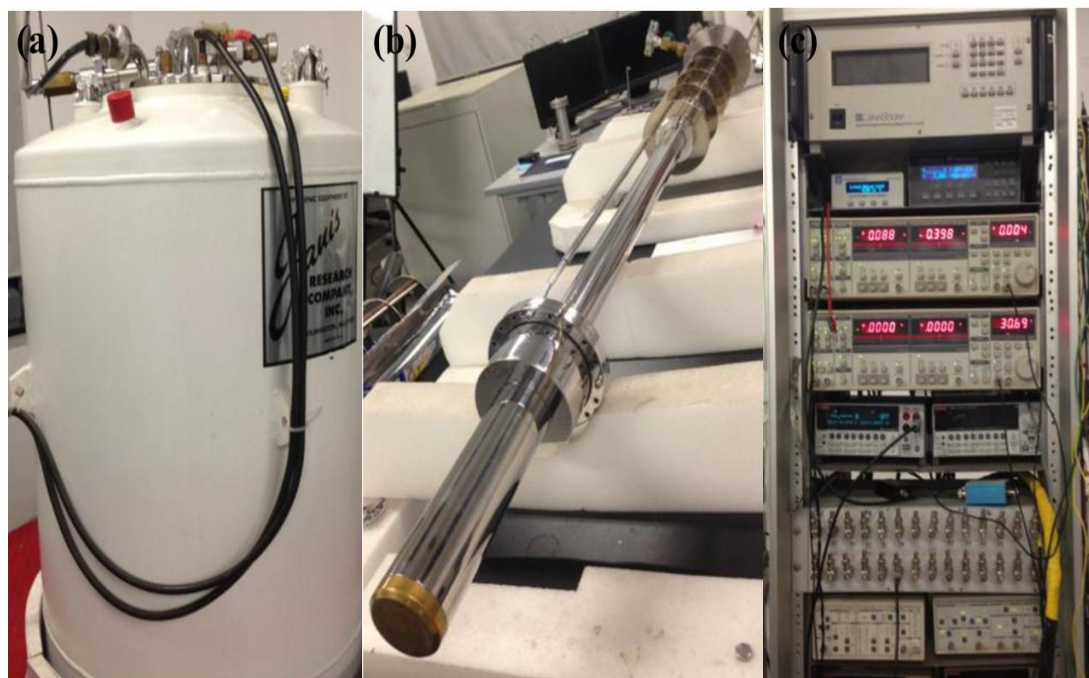


图 5-15 低温强磁场运输系统 (a) 杜瓦 (b) 样品杆 (c) 信号处理

杜瓦分为两层，内层和外层分别用来存放液氦和液氮。液氦为样品杆中的样品提供低温环境，同时液氦提供的 4.2K 低温可将内层放置的超导转变温度为 9K 的 NbTi/Cu 超导磁体冷却至超导态。该超导磁体最大能通过的电流为 39.75 安培，产生的最大磁场为 9T。外层放置的液氮作为保温缓冲层，防止内层的液氦直接与大气接触。

真空样品腔选用的是美国 Janis 公司生产的采用钢丝密封底部进样式样品腔。通过分子泵抽真空，样品杆内真空度可达 10^{-8} mtorr。样品是通过 chip carrier 固定在真空样品腔底部的样品座上，降温是通过真空样品腔上的细铜管实现热交换。细铜管的一端通过样品杆内腔体连接到外端机械泵，另一端通过针阀连接杜瓦腔体内的液氦。当调节针阀阀门大小，可以调节流经样品座的液氦流量大小，实现对样品热交换降温。另一端连接的机械泵可以加速液氦的蒸发，此时可以将温度

进一步下降至液氦温度以下 1.6K 低温。此外样品座下还配备有热电阻丝，可对样品进行加热升温。结合细铜管连接针阀和机械泵实行热交换和底座电阻丝加热，该系统可以实现 1.6K~400K 的变温测量。

信号处理仪器仪表包含锁相放大器、直流交流电压源、电流源、BNC 测量接口等。在低温测量中，核心部件为锁相放大器，它能大幅度抑制噪声，提升信号的信噪比。

第 6 章 锯齿形边界石墨烯反点网络的制备及其磁输运研究

6.1 研究背景

自石墨烯 2004 年在实验室通过机械剥离法制备以来, 由于其优良的电学性能及加工成纳米结构后能有效调控能带结构使其在电子学中有很大的应用前景[5]。本征石墨烯是零带隙的半金属, 限制了其在电子学中的发展。研究表明, 将石墨烯加工成纳米带可有效的打开石墨烯的带隙。近年来另一种石墨烯纳米结构——石墨烯反点网络引起了理论和实验的广泛研究[153-159]。石墨烯反点网络可以看成是一系列石墨烯纳米带周期排列而成, 布满周期性空位缺陷的石墨烯网状结构。2010 年段镶锋研究组利用有机物做掩膜刻蚀在氧化硅衬底上制备出石墨烯反点网络[156]。他们的研究表明石墨烯反点网络相比于石墨烯纳米带而言能承受更大的电流, 开关比可以通过反点之间连接宽度调控。由此可见, 石墨烯反点网络是石墨烯能带调控的一个有效手段。

另一方面, 最近的研究表明二维超晶格对石墨烯的能带调控能产生一些新奇的物理现象[7, 8, 52]。二维超晶格是通过氮化硼和石墨烯垂直异质结实现的。氮化硼作为石墨烯一种理想的衬底材料, 它与石墨烯的晶格失配约为 1.8%, 会形成莫尔超晶格。通过调节氮化硼与石墨烯的转角, 会形成不同的莫尔超晶格周期。我们组杨威通过氮化硼外延生长石墨烯, 得到约为 15.5nm 的莫尔条纹, 进一步输运测量发现石墨烯出现第二套狄拉克点[53]。可见超晶格对石墨烯的能带有很强的调制作用, 且会产生新奇物理现象。

反点网络是一种周期调控的势能场。将石墨烯加工成反点网络结构时, 反点网络结构带来的周期势场如何调控石墨烯本征的能带结构, 是否会产生新奇的物理现象? 为研究石墨烯反点网络的基本物理性质, 需要得到质量非常高的样品。为提高石墨烯反点网络质量, 我们通过选择理想衬底氮化硼以及利用氢等离子刻蚀石墨烯边界得到锯齿形边界石墨烯反点网络两个手段来提升石墨烯的质量, 进而探索其磁输运性质。

6.2 氮化硼上锯齿形边界石墨烯反点网络的制备

6.2.1 氮化硼--石墨烯理想衬底

石墨烯的载流子迁移率与衬底种类密切相关。在氧化硅衬底，石墨烯的载流子迁移率受氧化硅表面杂质电荷散射、氧化硅表面不平整等影响，使氧化硅衬底上石墨烯迁移率大大降低，远低于理论值[160-163]。因此需要寻求一种更为理想的衬底取代二氧化硅。研究表明，六方氮化硼是石墨烯的理想衬底。由于六方氮化硼具有原子级平整的表面、表面电荷积累少、化学惰性使得石墨烯在六方氮化硼上可以保持很好的本征特性[150]。图 6-1(a)为原子力显微镜测量的 SiO_2 和六方氮化硼衬底的表面粗糙度，可以看出六方氮化硼的表面起伏比 SiO_2 衬底小得多。图 6-1(b)为石墨烯在 SiO_2 和六方氮化硼衬底上器件电学性能曲线。可以看出，六方氮化硼衬底上石墨烯的迁移率明显高于氧化硅衬底上的迁移率。六方氮化硼衬底上单层石墨烯的载流子迁移率在室温都可达 $40000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。

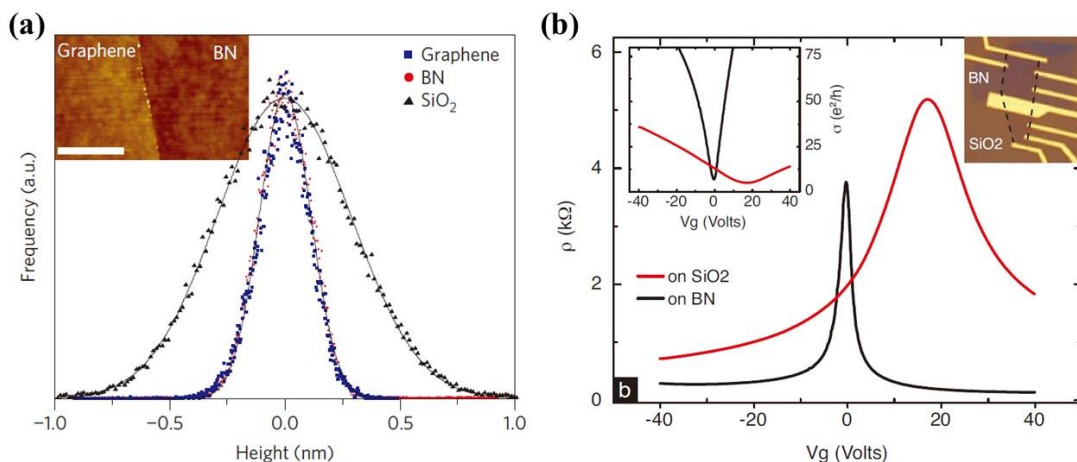


图 6-1 (a) SiO_2 和六方氮化硼表面粗糙度(b) 石墨烯在 SiO_2 和六方氮化硼衬底电学性能。

来源于文献[150]

当将石墨烯加工成纳米结构时，边界在输运中起了很重要的作用。石墨烯的边界可以分为三种边界：无序边界、锯齿形边界、扶手性边界。利用反应离子刻蚀微加工方法得到的石墨烯纳米带其边界是无序的，无序边界石墨烯纳米带的载流子输运主要是受边界散射[28]。2012 年，Bischoff 等人在六方氮化硼衬底上利用反应离子刻蚀的方法制备石墨烯纳米带[164]。虽然六方氮化硼衬底

可以有效的提高石墨烯纳米带的迁移率，但他们的输运数据表明，六方氮化硼上石墨烯纳米带与氧化硅上纳米带的输运性质基本一致。这是因为其输运性质仍是由边界无序所主导，如图 6-2 所示。

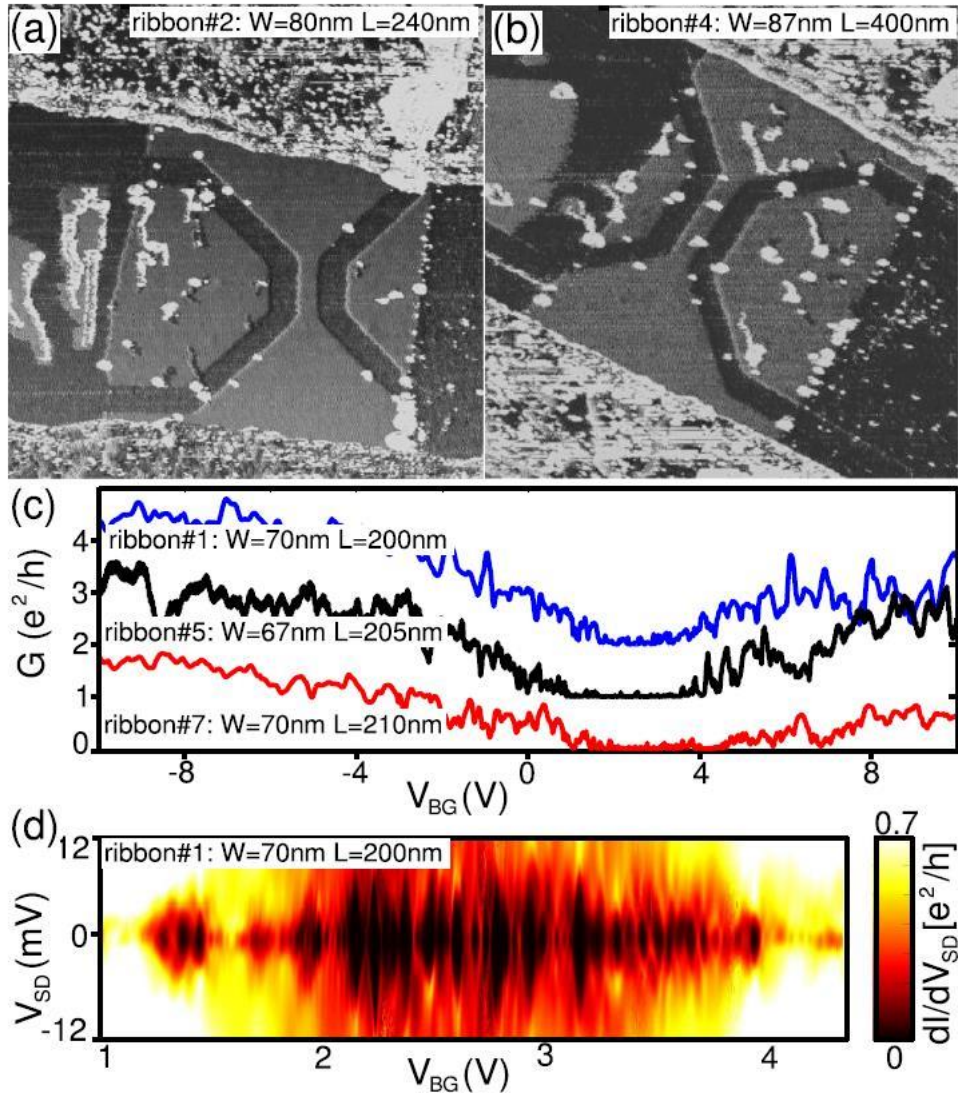


图 6-2 氮化硼衬底上利用反应离子刻蚀工艺制备的石墨烯纳米带输运性质仍是由无序边界散射主导。来源于文献[164]

由此可见，虽然有氮化硼作为石墨烯的理想衬底，但是传统微加工制备的石墨烯纳米结构的边界仍需要做进一步的处理。目前，得到特定边界取向石墨烯纳米结构主要有分子组装[37,38]和氢等离子体刻蚀[47-49]的方法。分子自组装方法是在金属衬底上合成且其难以进行器件加工。因此在本文中对样品边界

的处理基于我们组杨蓉、史志文、王国乐等发展的氢等离子体各向异性刻蚀技术。由于二氧化硅衬底表面粗糙度的影响，该技术在 SiO_2/Si 衬底上只能实现多层石墨烯的各向异性刻蚀。对单层石墨烯的各向异性刻蚀要在氮化硼衬底上完成。氢等离子体刻蚀得到的石墨烯边界为锯齿形边界。为研究石墨烯反点网络的新奇量子现象，我们选用原子级平整的六方氮化硼作为衬底，结合传统微加工方法和氢等离子体各向异性刻蚀技术，制备锯齿形边界石墨烯反点网络。探索其磁输运性质。

6.2.2 氢等离子体刻蚀锯齿型边界石墨烯反点网络

石墨烯反点网络是一种具有丰富自由度的微观结构。可调控的参数有反点网络周期 a 、反点网络空位缺陷直径大小 d 、样品边缘取向等。如图 6-3 所示，列出了两种常用的反点网络阵列：长方形阵列反点网络和三角形阵列反点网络。长方形阵列反点网络在水平和垂直方向的周期不一样，常用来研究各向异性输运性质。氮化硼上锯齿型石墨烯反点网络的制备主要运用到了第二章所介

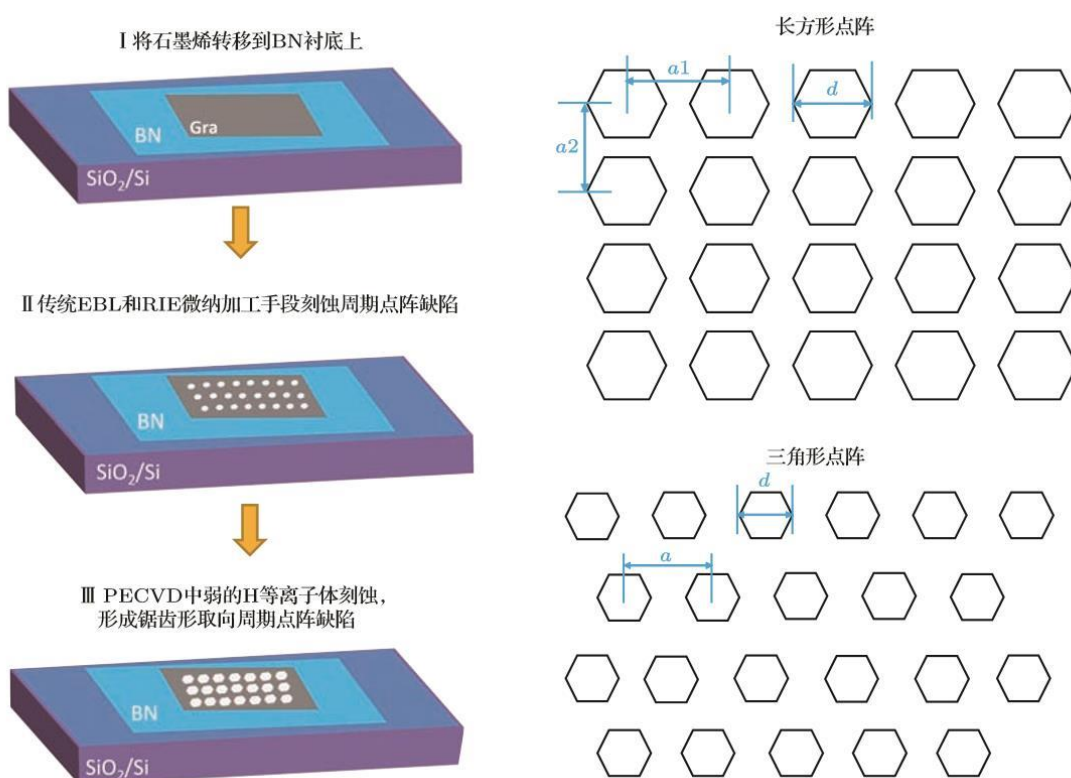


图 6-3 氮化硼上锯齿形石墨烯反点网络加工流程与反点网络阵列设计

绍的 PVA/PMMA 转移技术、反应离子刻蚀得到反点阵列、氢等离子刻蚀处理边界、器件微加工技术等，原理部分已在第二章详细介绍过，这里不再赘述。

图 6-4 (a)(b)(c)分别显示了氮化硼衬底上 100nm、200nm 和 300nm 周期三角形阵列的石墨烯反点网络原子力显微镜图。设计的反点经过氢等离子体刻蚀放大后，形成了边界为锯齿形的六角蜂窝状反点格子。目前我们样品制备可以达到 100nm 的周期结构。图 6-4(c)300nm 周期的反点网络可以看出明显的断裂裂缝，这是由于石墨晶体它存在的晶界被氢等离子体放大了。可见研究反点网络周期晶格势对石墨烯电子结构的影响，样品质量是需要考虑的很重要的因素。

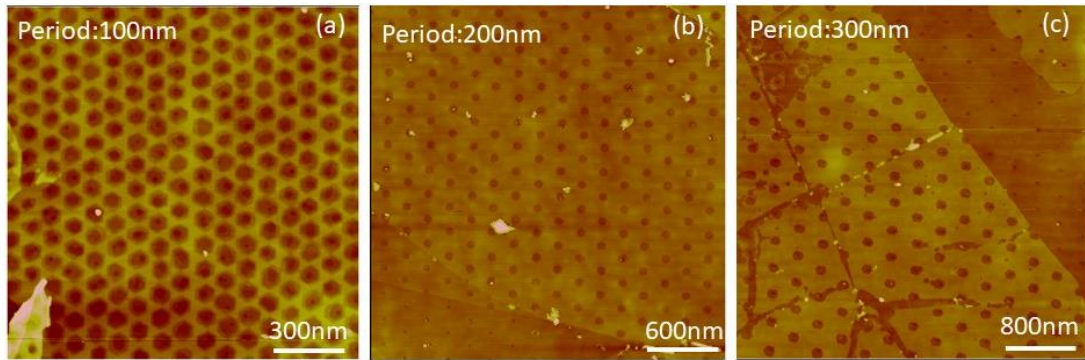


图 6-4 氮化硼上不同周期锯齿形石墨烯反点网络 (a) 100nm (b) 200nm (c) 300nm

在氮化硼衬底上用氢等离子刻蚀多层石墨烯样品时，氢等离子体对不同层数的石墨烯样品的刻蚀速率不同。我们组王国乐等在 2016 年时对氮化硼上多层石墨烯样品的刻蚀速率进行了系统研究，研究结果表明距离氮化硼衬底越远的表层石墨烯的刻蚀速率较快，而距离氮化硼衬底较近的内层石墨烯的刻蚀速率较慢[49]。对于氮化硼上的石墨烯反点网络，经过电子束曝光图案化以及反应离子刻蚀后，石墨烯反点网络的边界是无序的圆形周期孔状。经我们自制氢等离子体刻蚀系统处理后，圆形的点阵缺陷会放大成六角周期点阵缺陷。对于单层石墨烯反点网络，氢等离子体刻蚀后会出现一套六角格子，而多层石墨烯反点网络由于不同层数刻蚀速率各异，会出现多套六角格子。如图 6-5 所示，双层石墨烯反点网络经氢等离子体刻蚀后，会形成两套六角格子。图中单层石墨烯三角点阵反点网络的周期为 250nm，六角孔洞直径为 100nm，点缺陷之间的间

距为 150nm。双层石墨烯三角点阵反点网络周期为 100nm,第一套（内）六角孔洞直径为 50nm, 第二套（外）六角孔洞直径为 80nm。

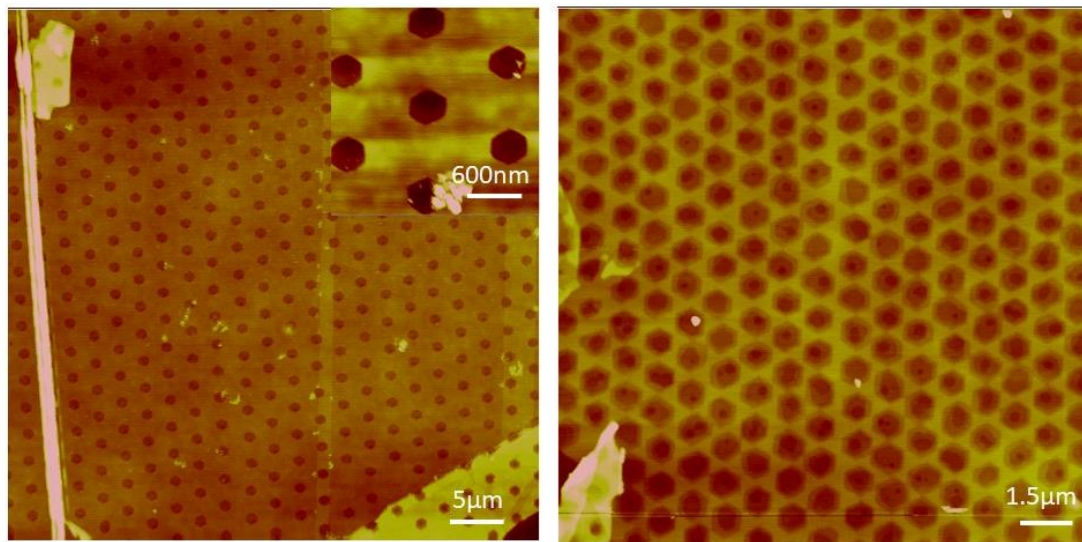


图 6-5 氮化硼上不同层数锯齿形石墨烯反点网络形貌图。左图为单层石墨烯反点网络，右图为双层石墨烯反点网络

6.3 锯齿形石墨烯反点网络输运测量

6.3.1 低温电学特性

本文中研究的是三角阵列的锯齿形单层石墨烯的输运性质。为降低接触电阻，选用的金属电极为 Pd/Au。在测量前，为改善接触，将器件置于自制远程等离子体化学气相沉积系统 220℃退火一个小时。图 6-6 是其中一个石墨烯反点网络器件，样品编号为 tp24。图中展示的是加工完成后器件光学显微镜图以及石墨烯反点网络的形貌图。图中反点网络器件实际包含多个反点网络器件。在同一块氮化硼衬底上，利用微加工技术我们可以制备出好几个反点网络器件。选择电学性能最好的器件进行后续磁输运的研究。反点网络的阵列是三角阵列，周期为 300nm。六角孔洞的直径为 120nm,反点之间的平均间距为 180nm。反点阵列的大小长和宽分别约为 1.22 和 1.07μm。

该器件(tp24)电学输运曲线如图 6-7 所示。首先我们在安捷伦半导体分析仪 4156C 测量室温下器件的转移曲线，利用标准晶体管模型估算该器件在室温下的迁移率可达 $4280\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 。图 6-7 (a)内插图为室温下器件的输出曲线，线性

的输出曲线表明 Pd/Au 电极与石墨烯反点网络接触为欧姆接触。将器件置于低温环境中进行变温电学测量（1.6K—115K）。从转移曲线可以明显看到石墨烯反点网络的狄拉克点，但是该点不在 $V_g=0V$ 处，而是在 $V_g=1.8V$ 左右。随着温度的降低，转移曲线由光滑曲线逐渐出现了精细结构且电中性点（Dirac 点）处电阻值不断升高，在 $T=1.6K$ 时达到最大值。在低温下石墨烯室温下的开关电流比 I_{on}/I_{off} 为 6.67，降低到低温 1.6K 时，开关电流比上升到 25。

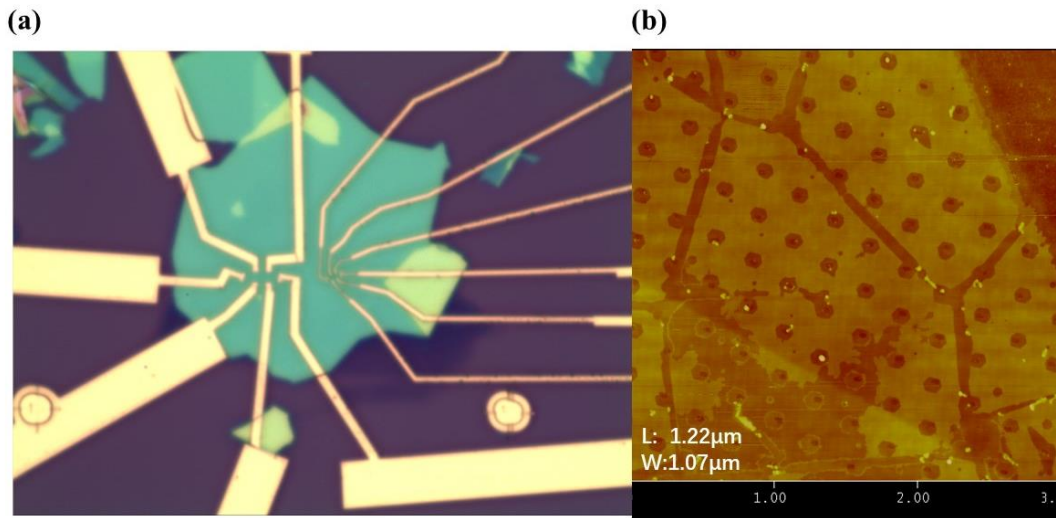


图 6-6 (a) 反点网络器件示意图（实际包含多个反点网络器件）(b) 测量磁输运的反点网络形貌图

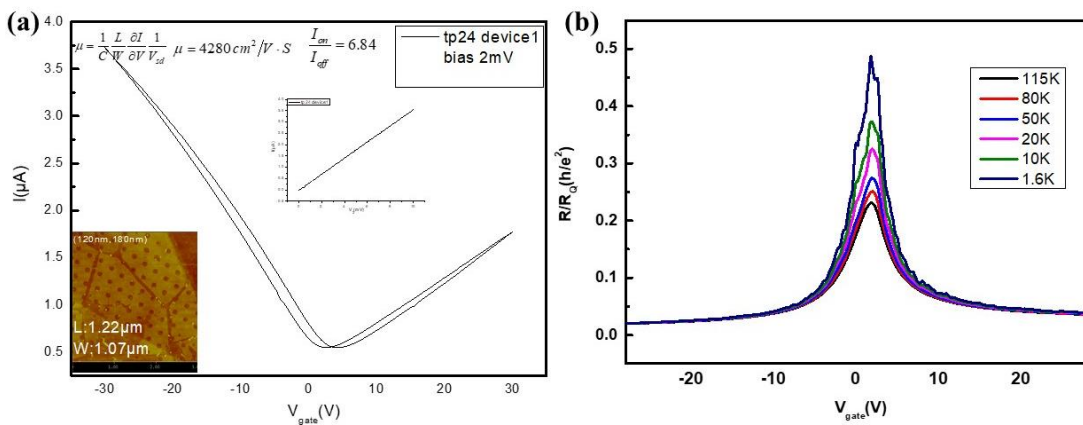


图 6-7 (a) tp24 样品（三角阵列 300nm 周期）室温下转移曲线和输出曲线 (b) 变温转移曲线

研究表明, 将石墨烯加工成纳米带结构时, 纳米带宽度小于一定宽度时会产生输运带隙。Haijing Zhang 等低温下也观测到 SiO_2/Si 上石墨烯反点网络输运带隙[165]。然而对于本文中氮化硼上石墨烯反点网络, 我们并没有观测到明显的输运带隙。这可能是由以下两方面原因所导致: (1) 我们反点网络格点之间的间距比较大 (180nm)。(2) 用氢等离子体处理后锯齿形边界的金属性边缘态对输运性质的影响。

6.3.2 磁输运特性

石墨烯反点网络是一种由结构所导致的周期势能, 反点网络结构如何影响石墨烯中载流子在磁场下的输运是一个非常有趣的课题。我们通过对高质量的石墨烯反点网络样品在磁场下输运行为的研究, 探索是否有可能在其中存在新奇物理。在我们研究磁输运研究中, 选取的样品都是周期为 300nm 的反点阵列。在低温磁输运测量中, 磁输运的结果与样品密切相关。不同样品之间由于微加工处理导致边界环境不同, 会导致磁输运结果稍许有差异。接下来的讨论集中于对我们所制备的质量最高的 tp24 的磁输运特性。

为了理解石墨烯反点网络中载流子在磁场下的运动, 我们可以将磁场中的载流子简单分成三类载流子, 分别是散射载流子 (scattering carriers)、漂移载流子 (drifting carriers) 和钉扎载流子 (pinned carriers) [166]。反点网络中载流子在磁场下的运动行为可以反映出结构的特性。载流子在磁场作用下的回旋半径 R_c 与磁场 B 、载流子浓度 n_s 满足以下关系:

$$2R_c = (\hbar/eB)(\pi n_s)^{1/2} \quad (6.1)$$

由上式 (6.1) 回旋半径与磁场的关系可知, 外加磁场越大时, 载流子的回旋运动半径 R_c 越小。三类载流子的运动轨迹如图 6-8 所示。

当外加磁场比较小时, 载流子在磁场中的回旋半径 R_c 比较大。样品是布满了空位缺陷的周期结构, 比较大的回旋半径使得载流子不断地在格点之间被散射。经过复杂的散射路径, 散射载流子可以通过器件。小磁场下的输运图像可以用上述散射载流子主要贡献输运而理解。当磁场逐渐增大到使得载流子可以完成在反点格子周围形成完整的轨道 (钉扎轨道) 时, 即可形成钉扎载流子。钉扎载流子在输运中并不会贡献电流, 因此磁阻上会有一个极大值。这就是由于公度震荡所导致的公度磁阻峰。对于三角阵列反点格子, 有可能形成围

绕 1、3、7 个格点运动的钉扎轨道。当样品质量越高，对应的载流子平均自由程越大，有可能观测到更多的公度震荡磁阻峰。随着磁场的进一步增大，载流子在磁场中的回旋半径进一步变小。当其半径减小为反点间距的一半时，载流子近似于可以漂移运动经过器件。对于磁输运特性而言，磁阻会有一些回落。但是当进一步增加磁场时，由于高磁场下朗道能级会发生简并，磁阻会发生 Shubnikov-de Hass (SdH 震荡)。

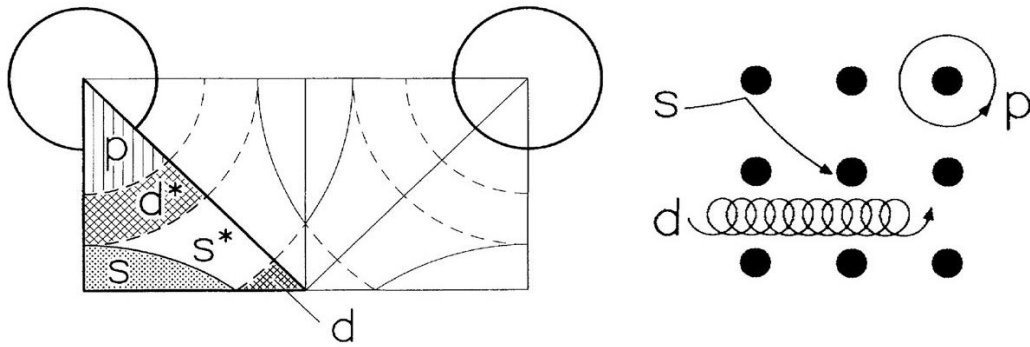


图 6-8 散射载流子、钉扎载流子与漂移载流子。来源于文献[166]

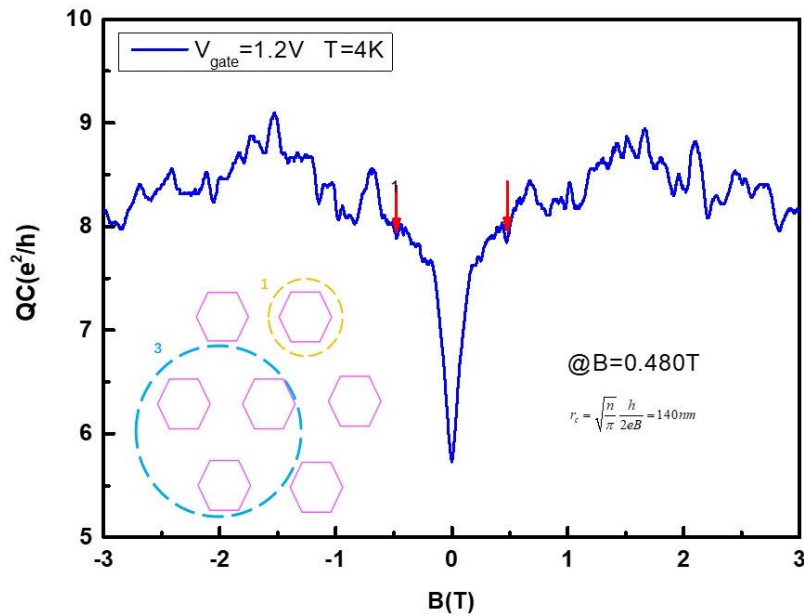


图 6-9 石墨烯反点网络公度震荡磁阻峰

在我们的样品中，可以清楚的观测到石墨烯反点网络的结构特征，围绕着一个反点网络形成钉扎轨道而导致的公度震荡磁阻峰。如图 6-9 所示，图中红色箭头的电导极小值处对应的磁场 $B=0.480\text{T}$ ，根据回旋半径与磁场满足的关系，计算得到此时回旋半径满足 $2R_c=140\text{nm}$ 。然而在我们的样品中并没有观测到围绕更多反点所形成的磁阻峰。

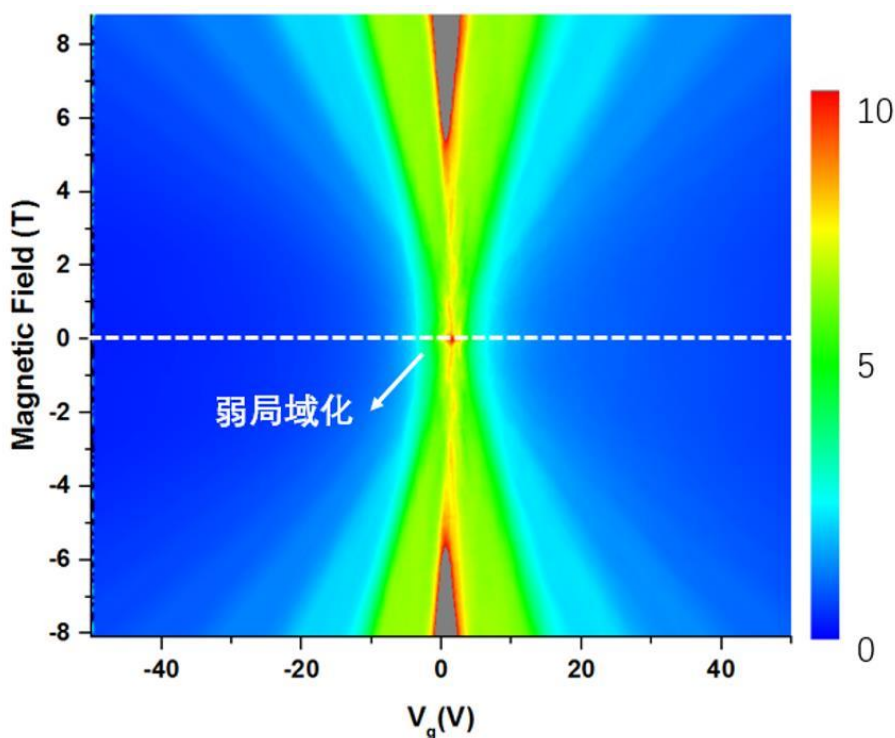


图 6-10 磁阻随底栅、磁场二维 mapping 图

为了观测我们样品更多的运动细节，我们对磁阻做了一个以磁场和底栅为自变量，磁阻为因变量的磁阻 mapping 图扫描，结果如图 6-10 所示。从磁阻 mapping 图，我们可以看到在零磁场下磁阻峰很大，这是由于载流子被周期性空位缺陷散射所导致的弱局域化现象。从磁阻的 mapping 图可知，弱局域化在狄拉克点附近时比较明显。当逐渐增加磁场，由于样品质量比较高，开始出现 sdH 震荡，最后强磁场下出现量子霍尔平台。为更好看出从 sdH 震荡到量子霍尔现象的转变，图 6-11 展示了样品在 $0.04\text{--}8\text{T}$ 下的磁输运曲线，可以看到随着磁场的增加，量子霍尔平台逐渐清晰。在 $B=8.83\text{T}$ 时，可以清楚的看到器件的量子霍尔效应平台。量子霍尔平台的观测再次证明了氮化硼上用氢等离子体刻蚀方法制备的锯齿形边界石墨烯反点网络质量较高。

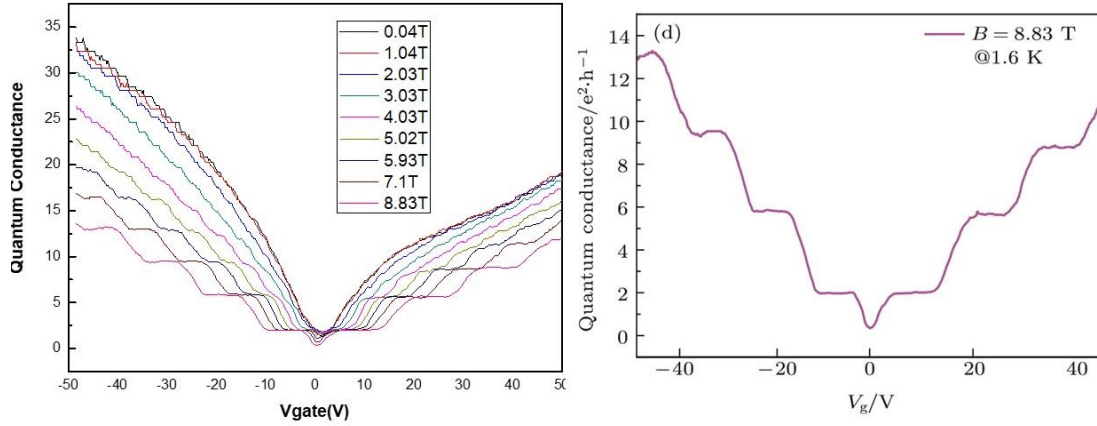


图 6-11 电导随磁场的变化趋势

6.4 结果与讨论

样品的电学曲线和磁输运性质里低磁场下观测到的公度震荡磁阻峰和强磁场下的量子霍尔效应平台证实了在氮化硼衬底上用氢气等离子体刻蚀方法制备的石墨烯反点网络样品质量较高。然而，磁输运测量中并没有探测到我们更为感兴趣的由于超晶格周期势以及锯齿形边界对石墨烯能带的调控信号。超晶格周期势对石墨烯能带的调控研究主要集中在石墨烯/氮化硼异质结中，一系列的研究结果表明石墨烯和氮化硼形成的莫尔周期会使石墨烯产生第二套狄拉克点 [7,8,51]。我们对于石墨烯反点网络的研究初衷是为了探索是否有可能通过微纳加工所产生的周期势调控石墨烯能带结构，产生新奇物理现象。然而实验结果未有明显信号体现反点网络周期势对石墨烯电子结构的调控和锯齿形边界石墨烯的输运信号，这可能是由以下几个原因导致：

(1) 石墨烯反点网络是一个布满周期性空位缺陷的微纳结构，载流子在其中运动时不可避免的会受到周期性边界的散射。边界的散射在我们磁阻测量的弱局域化现象也有所体现。

(2) 以往石墨烯第二套狄拉克点的观测是在石墨烯/氮化硼莫尔超晶格中，该莫尔超晶格的周期为 nm 数量级。莫尔周期与转角满足以下关系式：

$$\lambda = \frac{(1 + \delta)a}{\sqrt{2(1 + \delta)(1 - \cos \phi) + \delta^2}} \quad (6.2)$$

式中, λ 为莫尔超晶格周期, a 为石墨烯晶格常数, δ 是石墨烯与氮化硼的晶格失配, ϕ 是石墨烯与氮化硼的相对转角。当转角为零度时, 可以达到得到最大的莫尔超晶格周期, 约为 15.5nm。而我们制备的石墨烯反点网络的周期为 300nm, 相对于莫尔超晶格周期而言周期大了一个数量级。

(3) 在我们的反点网路样品中, 存在着周期结构导致的周期势能和石墨烯与氮化硼转角形成的周期势的复合作用, 对其能带调控更为复杂。

因此在对石墨烯反点网络对能带调控的研究方面, 之后可以尝试更为系统的研究反点周期对能带调控的影响, 探寻是否存在一个标度关系。以期能观测到人为设计的点阵周期势能对石墨烯能带调控所带来的新奇物理现象。

6.5 本章小结

在本章中, 我们介绍了在氮化硼上制备锯齿形石墨烯反点网络的加工方法。利用氢等离子体各向异性刻蚀技术, 我们可以在氮化硼衬底上制备不同周期的单层、多层锯齿形边界石墨烯反点网络, 现阶段可以制备 100nm 周期的锯齿形石墨烯反点网络。对 300nm 的石墨烯反点网络的电学输运测量结果表明, 我们制备的锯齿形石墨烯反点网络迁移率能有很大提升。磁输运下观测到围绕着单个格点的公度震荡磁阻信号。随着磁场的增大, 在我们的样品中观测到 sdH 震荡到量子霍尔效应的转变, 证明该方法加工制备的石墨烯反点网络质量较高。然而我们更为感兴趣的超晶格周期势对石墨烯结构的调控在输运中并没有体现出来, 接下来可以尝试更小周期的系统研究, 探寻是否存在一个标度关系。总体而言, 我们基于氢等离子体各向异性刻蚀在氮化硼衬底上制备的石墨烯反点网络质量较高, 为后期系统研究石墨烯反点网络输运性质提供了新思路。

第 7 章 总结与展望

7.1 本文总结

本论文基于拓扑半金属电子性质研究开展了两方面工作：一是基于密度泛函理论的第一性原理计算，理论预言了两类新型理想拓扑半金属材料，包括 225 号点式空间群里 ZrO 家族中的第二类色散三重简并点和三带 Nodal Ring 以及 194 号非点式空间群中 BaTiS₃ 体系中的六环交叉节线半金属（Crossing Nodal line）；二是实验上加工锯齿形边界石墨烯反点网络开展二维理想半金属石墨烯在周期势场调控下的电子特性的研究。具体总结如下：

1. 基于密度泛函理论的第一性原理计算方法，我们在中心反演体系 ZrO 家族中预言在忽略自旋轨道耦合作用时，该体系是第二类色散三重简并点和三带节线半金属。当考虑自旋轨道耦合作用后，由于体系同时具有空间反演和时间反演对称性，第二类色散三重简并点转化为第二类色散狄拉克点。对于第二类色散拓扑半金属的探测实验上也取得了重大突破，例如第二类外尔半金属和二类狄拉克半金属的探测。但是目前对于第二类三重简并点的探测尚未有实验突破。我们这里预言的 ZrO 体系自旋轨道耦合比较小，且三重简并点的能量位置位于费米面附近。可能是一个很好的实验探测第二类三重简并点及其新奇物理的良好材料。

2. 我们通过第一性原理计算方法预言了 194 号非点式空间群 BaTiS₃ 体系是具有六个环的交叉型节线半金属。目前，理论上预言的节线半金属材料很多，但属于交叉型节线半金属的材料体系相对较少。以往报道的交叉型节线半金属研究的大多是三环交叉的情况，例如 Cu₃PdN、LaN 以及碳结构 MTC 等。这里我们提出的 BaTiS₃ 体系是六个环交叉的情形。我们计算了从 Γ 点出发的任意方向的色散，发现打开的最大带隙也只有 0.4 meV。因此该体系中交叉六环附近打开的带隙很小，近似可以看成是 Nodal sphere 的情形。BaTiS₃ 体系中的节线交叉基本位于费米能级附近，是一个理想的交叉节线半金属。

3. 基于我们组发展的氢等离子体各向异性刻蚀技术和范德瓦尔斯二维材料转移技术，我们制备了高质量的石墨烯反点网络样品。基于此项技术制备得到

的石墨烯边界为锯齿形取向。我们的电学输运和磁输运数据均表明样品质量很高。但是，更为感兴趣的超晶格周期势调控石墨烯电子结构的信号以及锯齿形边界的输运信号尚未有实验数据支撑。基于这方面的工作接下来可从两方面探索，一是进一步提高样品质量，在我们的研究中未采用封装结构。基于对图案化后图形的转移技术的发展，可以考虑封装石墨烯反点网络的研究；二是系统的研究小周期的石墨烯反点网络以及探寻不同周期的石墨烯反点网络输运信号是否存在一个标度关系。

7.2 展望

近年来，基于密度泛函理论的第一性原理方法预言的拓扑半金属材料先后得到实验证实。第一性原理计算方法极大推进了拓扑半金属的研究为实验研究其新奇物性和应用奠定了理论基础。随着计算能力的提高和对材料研究的不断深入，目前已发展许多材料数据库，如 **Material Projects**、**Aflow**、北京大学的 **Materials data services** 以及 **ISCD** 等。这些数据库里给出了材料的基本电子结构，形成能等信息。材料数据库的完善也为拓扑半金属、新型材料的研究注入新的活力。在“材料宇宙”中存在着丰富的物理性质待研究挖掘，材料中的丰富物性与体系的对称性密切相关。第一性原理研究拓扑半金属材料今后的发展方向是基于理论分析得到的对称性约束条件和数据库中已有材料的电子结构信息，高通量搜索数据库中材料筛选出满足条件的备选材料，进而展开拓扑半金属研究。高通量搜索的方法可极大提高材料计算效率，能极大促进该领域研究。

第一性原理计算方法预言的理想拓扑半金属材料为实验研究提供了一个指引方向，实验上可以针对性地对理论预言的材料体系进行高质量样品制备，后续进行 **ARPES**、输运等研究其基本物理性质。在已预言的拓扑半金属材料里，二维石墨烯可谓是一个非常理想的研究拓扑半金属新奇物理性质平台。理论预言锯齿形边界和扶手性边界具有不同的物理特性且石墨烯的电子性质受超晶格周期势的调制可产生新奇物理，近期研究表明的“魔角”石墨烯上实现的莫特绝缘体和超导更是开启了低维材料调控电子态的大门。石墨烯特定边界的加工以及周期结构对其电子性质的调控是一个具有重要意义的前沿科学问题。

参考文献

1. Dirac, P.A.M., The quantum theory of the electron. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, 1928. 117(778): p. 610-624.
2. Weyl, H., GRAVITATION AND THE ELECTRON. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1929. 15(4): p. 323-334.
3. Majorana, E., Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone. Il Nuovo Cimento (1924-1942), 1937. 14(4): p. 171.
4. Novoselov, K.S., et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. Science, 2004. 306(5696): p. 666-669.
5. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene. Nature Materials, 2007. 6: p. 183.
6. Kane, C.L. and E.J. Mele, Quantum spin Hall effect in graphene. Phys Rev Lett, 2005. 95(22): p. 226801.
7. Yankowitz, M., et al., Emergence of superlattice Dirac points in graphene on hexagonal boron nitride. Nature Physics, 2012. 8: p. 382.
8. Ponomarenko, L.A., et al., Cloning of Dirac fermions in graphene superlattices. Nature, 2013. 497: p. 594.
9. Young, S.M. and C.L. Kane, Dirac Semimetals in Two Dimensions. Phys Rev Lett, 2015. 115(12): p. 126803.
10. Gibson, Q.D., et al., Three-dimensional Dirac semimetals: Design principles and predictions of new materials. Physical Review B, 2015. 91(20).
11. Young, S.M., et al., Dirac Semimetal in Three Dimensions. Physical Review Letters, 2012. 108(14): p. 140405.
12. Bradlyn, B., et al., Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. Science, 2016. 353(6299).
13. Soluyanov, A.A., et al., Type-II Weyl semimetals. Nature, 2015. 527: p. 495.
14. Wang, Z., et al., MoTe₂: A Type-II Weyl Topological Metal. Physical Review Letters, 2016. 117(5).
15. Noh, H.-J., et al., Experimental Realization of Type-II Dirac Fermions in a PdTe₂ Superconductor. Physical Review Letters, 2017. 119(1): p. 016401.

16. Wang, Z., et al., MoTe₂: A Type-II Weyl Topological Metal. *Physical Review Letters*, 2016. 117(5): p. 056805.
17. Chang, T.-R., et al., Type-II Symmetry-Protected Topological Dirac Semimetals. *Physical Review Letters*, 2017. 119(2): p. 026404.
18. Ma, J.Z., et al., Three-component fermions with surface Fermi arcs in tungsten carbide. *Nature Physics*, 2018.
19. Weng, H., et al., Topological semimetals with triply degenerate nodal points in θ -phase tantalum nitride. *Physical Review B*, 2016. 93(24): p. 241202.
20. Lv, B.Q., et al., Observation of three-component fermions in the topological semimetal molybdenum phosphide. *Nature*, 2017. 546: p. 627.
21. Zhang, Y., et al., Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry phase in graphene. *Nature*, 2005. 438: p. 201.
22. Du, X., et al., Fractional quantum Hall effect and insulating phase of Dirac electrons in graphene. *Nature*, 2009. 462: p. 192.
23. Bolotin, K.I., et al., Observation of the fractional quantum Hall effect in graphene. *Nature*, 2009. 462: p. 196.
24. Grantab, R., V.B. Shenoy, and R.S. Ruoff, Anomalous Strength Characteristics of Tilt Grain Boundaries in Graphene. *Science*, 2010. 330(6006): p. 946-948.
25. Das Sarma, S., et al., Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2011. 83(2): p. 407-470.
26. Castro Neto, A.H., et al., The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 2009. 81(1): p. 109-162.
27. Hao, Y., et al., The Role of Surface Oxygen in the Growth of Large Single-Crystal Graphene on Copper. *Science*, 2013.
28. Lee, J.H., et al., Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science*, 2014. 344(6181): p. 286-9.
29. Han, M.Y., et al., Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 2007. 98(20): p. 206805.
30. Zhang, T., et al., Graphene: Nanostructure engineering and applications. *Frontiers of Physics*, 2017. 12(1): p. 127206.
31. Ci, L., et al., Controlled nanocutting of graphene. *Nano Research*, 2008. 1(2): p. 116-122.

32. Datta, S.S., et al., Crystallographic Etching of Few-Layer Graphene. *Nano Letters*, 2008. 8(7): p. 1912-1915.
33. Campos, L.C., et al., Anisotropic Etching and Nanoribbon Formation in Single-Layer Graphene. *Nano Letters*, 2009. 9(7): p. 2600-2604.
34. Zhang, K., et al., Direct writing of electronic devices on graphene oxide by catalytic scanning probe lithography. *Nature Communications*, 2012. 3: p. 1194.
35. Tapasztó, L., et al., Tailoring the atomic structure of graphene nanoribbons by scanning tunnelling microscope lithography. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3(7): p. 397-401.
36. Kosynkin, D.V., et al., Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009. 458(7240): p. 872-6.
37. Jiao, L., et al., Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, 2010. 5: p. 321.
38. Cai, J., et al., Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 2010. 466: p. 470.
39. Narita, A., et al., Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons. *Nature Chemistry*, 2013. 6: p. 126.
40. Sprinkle, M., et al., Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC. *Nature Nanotechnology*, 2010. 5: p. 727.
41. Kato, T. and R. Hatakeyama, Site- and alignment-controlled growth of graphene nanoribbons from nickel nanobars. *Nature Nanotechnology*, 2012. 7: p. 651.
42. Lu, X., et al., Graphene nanoribbons epitaxy on boron nitride. *Applied Physics Letters*, 2016. 108(11): p. 113103.
43. Wakabayashi, K., Y. Takane, and M. Sigrist, Perfectly Conducting Channel and Universality Crossover in Disordered Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 2007. 99(3): p. 036601.
44. Yamamoto, M., Y. Takane, and K. Wakabayashi, Nearly perfect single-channel conduction in disordered armchair nanoribbons. *Physical Review B*, 2009. 79(12): p. 125421.
45. Fujita, M., et al., Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1996. 65(7): p. 1920-1923.
46. Nakada, K., et al., Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 1996. 54(24): p. 17954-17961.

47. Son, Y.-W., M.L. Cohen, and S.G. Louie, Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, 2006. 444: p. 347.
48. Yang, R., et al., An Anisotropic Etching Effect in the Graphene Basal Plane. *Advanced Materials*, 2010. 22(36): p. 4014-4019.
49. Shi, Z., et al., Patterning graphene with zigzag edges by self-aligned anisotropic etching. *Adv Mater*, 2011. 23(27): p. 3061-5.
50. Wang, G., et al., Patterning monolayer graphene with zigzag edges on hexagonal boron nitride by anisotropic etching. *Applied Physics Letters*, 2016. 109(5): p. 053101.
51. Hunt, B., et al., Massive Dirac Fermions and Hofstadter Butterfly in a van der Waals Heterostructure. *Science*, 2013. 340(6139): p. 1427-1430.
52. Dean, C.R., et al., Hofstadter's butterfly and the fractal quantum Hall effect in moiré superlattices. *Nature*, 2013. 497: p. 598.
53. Yang, W., et al., Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 2013. 12: p. 792.
54. Burkov, A.A. and L. Balents, Weyl Semimetal in a Topological Insulator Multilayer. *Physical Review Letters*, 2011. 107(12): p. 127205.
55. Wan, X., et al., Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Physical Review B*, 2011. 83(20): p. 205101.
56. Wang, Z., et al., Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd₃As₂. *Physical Review B*, 2013. 88(12): p. 125427.
57. Wang, Z., et al., Dirac semimetal and topological phase transitions in A₃Bi (A=Na,K,Rb). *Physical Review B*, 2012. 85(19): p. 195320.
58. Yang, S.A., Dirac and Weyl Materials: Fundamental Aspects and Some Spintronics Applications. *SPIN*, 2016. 06(02): p. 1640003.
59. Armitage, N.P., E.J. Mele, and A. Vishwanath, Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. *Reviews of Modern Physics*, 2018. 90(1): p. 015001.
60. Xu, G., et al., Chern Semimetal and the Quantized Anomalous Hall Effect in HgCr₂Se₄. *Physical Review Letters*, 2011. 107(18): p. 186806.
61. Weng, H., et al., Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides. *Physical Review X*, 2015. 5(1): p. 011029.
62. Xu, S.-Y., et al., Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science*, 2015. 349(6248): p. 613-617.

63. Xu, N., et al., Observation of Weyl nodes and Fermi arcs in tantalum phosphide. *Nat Commun*, 2016. 7: p. 11006.
64. Lv, B.Q., et al., Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs. *Physical Review X*, 2015. 5(3): p. 031013.
65. Zyuzin, A.A. and R.P. Tiwari, Intrinsic anomalous Hall effect in type-II Weyl semimetals. *JETP Letters*, 2016. 103(11): p. 717-722.
66. Yu, Z.-M., Y. Yao, and S.A. Yang, Predicted Unusual Magnetoresponse in Type-II Weyl Semimetals. *Physical Review Letters*, 2016. 117(7): p. 077202.
67. Deng, K., et al., Experimental observation of topological Fermi arcs in type-II Weyl semimetal MoTe₂. *Nature Physics*, 2016.
68. Huang, H., S. Zhou, and W. Duan, Type-II Dirac fermions in the PtSe₂ class of transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 2016. 94(12): p. 121117.
69. Guo, P.-J., et al., Type-II Dirac semimetals in the YPd₂Sn class. *Physical Review B*, 2017. 95(15): p. 155112.
70. Weng, H., et al., Coexistence of Weyl fermion and massless triply degenerate nodal points. *Physical Review B*, 2016. 94(16).
71. Burkov, A.A., M.D. Hook, and L. Balents, Topological nodal semimetals. *Physical Review B*, 2011. 84(23).
72. Bian, G., et al., Drumhead surface states and topological nodal-line fermions in TlTaSe₂. *Physical Review B*, 2016. 93(12): p. 121113.
73. Huang, S.-M., et al., A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monopnictide TaAs class. *Nature Communications*, 2015. 6: p. 7373.
74. Yamakage, A., et al., Line-Node Dirac Semimetal and Topological Insulating Phase in Noncentrosymmetric Pnictides CaAgX (X = P, As). *Journal of the Physical Society of Japan*, 2015. 85(1): p. 013708.
75. Weng, H., et al., Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks. *Physical Review B*, 2015. 92(4).
76. Xie, L.S., et al., A new form of Ca₃P₂ with a ring of Dirac nodes. *APL Materials*, 2015. 3(8): p. 083602.
77. Chan, Y.H., et al., Ca₃P₂ and other topological semimetals with line nodes and drumhead surface states. *Physical Review B*, 2016. 93(20): p. 205132.
78. Yu, R., et al., Topological Node-Line Semimetal and Dirac Semimetal State in Antiperovskite Cu₃PdN. *Phys Rev Lett*, 2015. 115(3): p. 036807.

79. Xu, Q., et al., Topological nodal line semimetals in the CaP3 family of materials. *Physical Review B*, 2017. 95(4): p. 045136.
80. Wang, J.-T., et al., Body-Centered Orthorhombic C16: A Novel Topological Node-Line Semimetal. *Physical Review Letters*, 2016. 116(19): p. 195501.
81. Chen, Y., Y.-M. Lu, and H.-Y. Kee, Topological crystalline metal in orthorhombic perovskite iridates. *Nature Communications*, 2015. 6: p. 6593.
82. Liang, Q.-F., et al., Node-surface and node-line fermions from nonsymmorphic lattice symmetries. *Physical Review B*, 2016. 93(8): p. 085427.
83. Li, S., et al., Type-II nodal loops: Theory and material realization. *Physical Review B*, 2017. 96(8).
84. Zhang, X., et al., Topological Type-II Nodal Line Semimetal and Dirac Semimetal State in Stable Kagome Compound Mg3Bi2. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017: p. 4814.
85. Zhang, X., et al., Hybrid nodal loop metal: Unconventional magnetoresponse and material realization. *Physical Review B*, 2018. 97(12): p. 125143.
86. Zhang, X., et al., Coexistence of four-band nodal rings and triply degenerate nodal points in centrosymmetric metal diborides. *Physical Review B*, 2017. 95(23): p. 235116.
87. Wu, W., et al., Nodal surface semimetals: Theory and material realization. *Physical Review B*, 2018. 97(11): p. 115125.
88. Hartree, D.R., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 2008. 24(1): p. 89-110.
89. Hartree, D.R., The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 2008. 24(1): p. 111-132.
90. Slater, J.C., Note on Hartree's Method. *Physical Review*, 1930. 35: p. 210-211.
91. Fock, V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift Für Physik*, 1930. 61(1-2): p. 126-148.
92. Thomas, L.H., The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 1927. 23(5): p. 542-548.
93. Fermi, E., Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Proprietà dell' Atomo. 1927. 6.

94. Dirac, P.A.M., Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1930. 26(3): p. 376-385.
95. Hohenberg, P. and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
96. Kohn, W. and L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys Rev, 1965. 140(4A): p. A1133--A1138.
97. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Physical Review Letters, 1980. 45(7): p. 566--569.
98. Perdew, J.P. and A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Phys.rev.b, 1981. 23(10): p. 5048-5079.
99. Langreth, D.C. and J.P. Perdew, Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. Physical Review B, 1980. 21(12): p. 5469-5493.
100. Perdew, J.P. and Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 1992. 45(23): p. 13244-13249.
101. John P. Perdew, K.B., Matthias Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys Rev Lett, 1996. 77(18): p. 3565-3868.
102. Tran, F. and P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. Physical Review Letters, 2009. 102(22): p. 226401.
103. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Physical Review B, 1988. 37(2): p. 785-789.
104. Becke, A.D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. Journal of Chemical Physics, 1998. 98(7): p. 5648-5652.
105. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. The Journal of Chemical Physics, 2003. 118(18): p. 8207-8215.
106. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. The Journal of Chemical Physics, 2006. 124(21): p. 219906.
107. Singh, D.J. and L. Nordström, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method. 2006: Springer.

108. B , S. and G. Bihlmayer, Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method. *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 2006. 9(1): p. 79-95.
109. Hamann, D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 1979. 43(20): p. 1494-1497.
110. Bachelet, G.B., D.R. Hamann, and M. Schlüter, Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 1982. 26(8): p. 4199-4228.
111. Hamann, D.R., Generalized norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review B*, 1989. 40(5): p. 2980-2987.
112. Troullier, N. and J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys Rev B Condens Matter*, 1991. 43(3): p. 1993-2006.
113. Vanderbilt, D., Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B Condensed Matter*, 1990. 41(11): p. 7892.
114. PE, B., Projector augmented-wave method. *Phys Rev B Condens Matter*, 1994. 50(24): p. 17953-17979.
115. Wannier, G.H., The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals. *Physical Review*, 1937. 52(3): p. 191-197.
116. Marzari, N. and D. Vanderbilt, Maximally localized generalized Wannier functions for composite energy bands. *Phys.rev.b*, 1997. 56(20): p. 12847-12865.
117. Souza, I., N. Marzari, and D. Vanderbilt, Maximally localized Wannier functions for entangled energy bands. *Physical Review B*, 2001. 65(3): p. 321-325.
118. Marzari, N., et al., Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics*, 2012. 84(4): p. 1419-1475.
119. Mostofi, A.A., et al., wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions. *Computer Physics Communications*, 2008. 178(9): p. 685-699.
120. Wu, Q., et al., WannierTools: An open-source software package for novel topological materials. *Computer Physics Communications*, 2018. 224: p. 405-416.
121. Hasan, M.Z. and C.L. Kane, Colloquium: Topological insulators. *Reviews of Modern Physics*, 2010. 82(4): p. 3045-3067.
122. Qi, X.-L. and S.-C. Zhang, Topological insulators and superconductors. *Reviews of Modern Physics*, 2011. 83(4): p. 1057-1110.
123. Sheng, X.-L., et al., Topological insulator to Dirac semimetal transition driven by sign change of spin-orbit coupling in thallium nitride. *Physical Review B*, 2014. 90(24): p. 245308.

124. Guan, S., et al., Artificial gravity field, astrophysical analogues, and topological phase transitions in strained topological semimetals. *npj Quantum Materials*, 2017. 2(1): p. 23.
125. Chang, T.R., et al., Type-II Symmetry-Protected Topological Dirac Semimetals. *Phys Rev Lett*, 2017. 119(2): p. 026404.
126. Zhu, Z., et al., Triple Point Topological Metals. *Physical Review X*, 2016. 6(3): p. 031003.
127. O'Brien, T.E., M. Diez, and C.W.J. Beenakker, Magnetic Breakdown and Klein Tunneling in a Type-II Weyl Semimetal. *Physical Review Letters*, 2016. 116(23): p. 236401.
128. Ruan, J., et al., Ideal Weyl Semimetals in the Chalcopyrites CuTlSe₂, AgTlTe₂, AuTlTe₂, and ZnPbAs₂. *Physical Review Letters*, 2016. 116(22): p. 226801.
129. Sheng, X.-L., et al., d Orbital Topological Insulator and Semimetal in the Antifluorite Cu₂S Family: Contrasting Spin Helicities, Nodal Box, and Hybrid Surface States. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017. 8(15): p. 3506-3511.
130. Chang, G., et al., Topological Hopf and Chain Link Semimetal States and Their Application to Co₂MnGa. *Physical Review Letters*, 2017. 119(15): p. 156401.
131. Li, R., et al., Dirac Node Lines in Pure Alkali Earth Metals. *Phys Rev Lett*, 2016. 117(9): p. 096401.
132. Bian, G., et al., Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal PbTaSe₂. 2016. 7: p. 10556.
133. Schoop, L.M., et al., Dirac cone protected by non-symmorphic symmetry and three-dimensional Dirac line node in ZrSiS. *Nat Commun*, 2016. 7: p. 11696.
134. Zhong, C., et al., Three-dimensional Pentagon Carbon with a genesis of emergent fermions. 2017. 8: p. 15641.
135. Fang, C., et al., Topological nodal line semimetals with and without spin-orbital coupling. *Physical Review B*, 2015. 92(8).
136. Chang, G., et al., Nexus fermions in topological symmorphic crystalline metals. *Scientific Reports*, 2017. 7(1): p. 1688.
137. Kresse, G. and J. Furthmüller, Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996. 6(1): p. 15-50.

138. Schönberg, N., et al., The Structure of the Metallic Quaternary Phase ZrTaNO. *Acta Chemica Scandinavica*, 1954. 8: p. 627-629.
139. Moseley, P.T. and B. Hudson, Phases involved in the corrosion of zircaloy by hot water (350° C). *Journal of Nuclear Materials*, 1981. 99(2): p. 340-344.
140. Bzdušek, T., et al., Nodal-chain metals. *Nature*, 2016. 538(7623): p. 75-78.
141. Wang, S.S., et al., Hourglass Dirac chain metal in rhenium dioxide. *Nature Communications*, 2017. 8(1).
142. Yu, R., et al., From Nodal Chain Semimetal to Weyl Semimetal in HfC. *Physical Review Letters*, 2017. 119(3): p. 036401.
143. Huang, H., et al., Topological nodal-line semimetals in alkaline-earth stannides, germanides and silicides. 2016. 93(20).
144. Kobayashi, S., et al., Crossing-Line-Node Semimetals: General Theory and Application to Rare-Earth Trihydrides. 2017. 95(24).
145. Gong, C., et al., Symmorphic Intersecting Nodal Rings in Semiconducting Layers. *Physical Review Letters*, 2018. 120(10): p. 106403.
146. Gardner, R.A., M. Vlasse, and A. Wold, Electrical properties and crystal structure of barium tantalum sulfide, BaTaS₃. *Inorganic Chemistry*, 1969. 8(12): p. 2784-2787.
147. Gardner, R.A., M. Vlasse, and A. Wold, Preparation, properties and crystal structure of barium vanadium sulfide, BaVS₃. *Acta Crystallographica*, 1969. 25(4): p. 781-787.
148. Dudarev, S.L., et al., Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 1998. 57(3): p. 1505-1509.
149. Huang, Y., et al., Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS Nano*, 2015. 9(11): p. 10612-10620.
150. Dean, C.R., et al., Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature Nanotechnology*, 2010. 5: p. 722.
151. Zomer, P.J., et al., Fast pick up technique for high quality heterostructures of bilayer graphene and hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 2014. 105(1): p. 013101.
152. Blake, P., et al., Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 2007. 91(6): p. 063124.

153. Shen, T., et al., Magnetoconductance oscillations in graphene antidot arrays. *Applied Physics Letters*, 2008. 93(12): p. 122102.
154. Pedersen, T.G., et al., Graphene Antidot Lattices: Designed Defects and Spin Qubits. *Physical Review Letters*, 2008. 100(13): p. 136804.
155. Eroms, J. and D. Weiss, Weak localization and transport gap in graphene antidot lattices. *New Journal of Physics*, 2009. 11(9): p. 095021.
156. Bai, J., et al., Graphene nanomesh. *Nature Nanotechnology*, 2010. 5: p. 190.
157. Karamitaheri, H., et al., Geometrical effects on the thermoelectric properties of ballistic graphene antidot lattices. *Journal of Applied Physics*, 2011. 110(5): p. 054506.
158. Nikitin, A.Y., F. Guinea, and L. Martin-Moreno, Resonant plasmonic effects in periodic graphene antidot arrays. *Applied Physics Letters*, 2012. 101(15): p. 151119.
159. Shimizu, T., et al., Magnetoresistance oscillations arising from edge-localized electrons in low-defect graphene antidot-lattices. *Applied Physics Letters*, 2012. 100(2): p. 023104.
160. Chen, J.-H., et al., Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂. *Nature Nanotechnology*, 2008. 3: p. 206.
161. Martin, J., et al., Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. *Nature Physics*, 2007. 4: p. 144.
162. Fratini, S. and F. Guinea, Substrate-limited electron dynamics in graphene. *Physical Review B*, 2008. 77(19): p. 195415.
163. Morozov, S.V., et al., Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, 2008. 100(1): p. 016602.
164. Bischoff, D., et al., Reactive-ion-etched graphene nanoribbons on a hexagonal boron nitride substrate. *Applied Physics Letters*, 2012. 101(20): p. 203103.
165. Zhang, H., et al., Large-scale Mesoscopic Transport in Nanostructured Graphene. *Physical Review Letters*, 2013. 110(6): p. 066805.
166. Weiss, D., et al., Electron pinball and commensurate orbits in a periodic array of scatterers. *Physical Review Letters*, 1991. 66(21): p. 2790-2793.

个人简历

基本情况

张婷婷，女，广东省揭西县人。1989年9月8日生，已婚。中国科学院物理研究所在读博士生。

教育状况

2009年9月至2013年6月，华南理工大学，专业：应用物理学

2013年9月至2018年6月，中国科学院物理研究所 直博生，专业：凝聚态物理

获奖情况

2010-2011 年度 华南理工大学二等奖学金

2011-2012 年度 三星奖学金

2012-2013 年度 国家奖学金 华南理工大学优秀毕业生

2013-2014 年度 中国科学院大学三好学生

2014-2015 年度 中国科学院物理研究所所长奖学金

2015-2016 年度 中国科学院物理研究所所长奖学金

2016-2017 年度 中国科学院物理研究所所长奖学金

联系方式

通讯地址：北京市海淀区中关村南三街8号，中国科学院物理研究所

邮编：100190

E-mail: ttzhang@iphy.ac.cn

发表文章目录

1. **Ting-Ting Zhang**, Zhi-Ming Yu, Wei Guo, Dongxia Shi, Guangyu Zhang and Yugui Yao. From Type-II Triply Degenerate Nodal Points and Three-Band Nodal Rings to Type-II Dirac Points in Centrosymmetric Zirconium Oxide. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8 (23), pp 5792–5797
2. **Tingting Zhang**, Shuang Wu, Rong Yang, Guangyu Zhang. Graphene: Nanostructure engineering and applications. *Frontiers of Physics* 12: 127206 2017
3. **Zhang Ting-Ting**, Cheng Meng, Yang Rong, Zhang Guang-yu. Fabrication of zigzag-edged graphene antidot lattice and its transport properties. *Acta Physica Sinica* Vol. 66, No. 21 216103 2017
4. **Ting-Ting Zhang** et.al. Crossing Nodal line in BaTiS₃ system. (To be submitted)
5. LuoJun Du, **Tingting Zhang**, Mengzhou Liao, Guibin Liu, Shuopei Wang, Rui He, Zhipeng Ye, Hua Yu, Rong Yang, Dongxia Shi, Yugui Yao, and Guangyu Zhang*, Temperature-driven evolution of critical points, interlayer coupling, and layer polarization in bilayer MoS₂. *Phys. Rev. B* 97, 165410 (2018) **(Co-first author)**
6. Yong Ding, **Tingting Zhang**, Cheng Liu, Yi Yang, Jiahong Pan, Jianxi Yao, Linhua Hu, Songyuan Dai. Shape-controlled synthesis of single-crystalline anatase TiO₂ micro/nanoarchitectures for efficient dye-sensitized solar cells. *Sustainable Energy Fuels*, 2017, 1, 520
7. Wenle Pei, **Tingting Zhang**, Yao Wang, Zhuo Chen, Ahmad Umar, Hao Lid and Wei Guo. Enhancement of charge transfer between graphene and donor- π -acceptor molecule for ultrahigh sensing performance. *Nanoscale*, 2017, 9, 16273
8. Peng Chen, **Ting Ting Zhang**, Jing Zhang, Jianyong Xiang, Hua Yu, Shuang Wu, Xiaobo Lu, Guole Wang, Fusheng Wen, Zhongyuan Liu, Rong Yang, Dongxia Shi and Guangyu Zhang. Gate tunable WSe₂-BP van der Waals heterojunction devices. *Nanoscale*, 2016, 8 ,3254
9. Guole Wang, Shuang Wu, **Tingting Zhang**, Peng Chen, Xiaobo Lu, Shuopei Wang, Duoming Wang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Dongxia Shi, Rong Yang and Guangyu Zhang. Patterning monolayer graphene with zigzag edges on hexagonal boron nitride by anisotropic etching. *Appl. Phys. Lett.* 2016,109,053101

致 谢

时光荏苒，在物理所五年的博士学习生涯转眼已接近尾声。再回首，内心不禁感慨万千。这五年在物理所的学习生涯，有过科研进展不顺利带来的挫败感，有过一点小成果带来的愉悦。五年中有过转折点，有过迷茫，是你们给了我力量让我坚定地走下去。

首先我要衷心感谢我的导师张广宇研究员，是他带领我走向科研的殿堂。遥想五年前从如何选择博士阶段的专业课课程，张老师就耐心地跟我们分析今后研究方向所需要用到的专业知识并针对性的选课。他是一位认真负责的好导师，事无巨细地关心学生。专业课学习结束后进入课题组科研工作时，张老师认真负责地给新入组的我们安排实验安全培训和技能培训。让我们很快地掌握实验技能。几年的科研生涯中，遇到了不少困难和瓶颈，是张老师耐心的指导鼓励，遇到困难不放弃，想尽一切方法完成实验目标。每周组会汇报实验数据时，张老师总能敏锐地提出下一步实验的计划和发散性的思维想法。衷心地感谢张老师的指导、鼓励和帮助，谢谢您！

还要感谢另一位导师时东霞研究员，时老师是一位非常耐心的良师益友。在我科研和生活上遇到困难和瓶颈时，时老师耐心、无私地帮助我和关心我。实验室的仅仅有条离不开时老师努力和奉献。感谢时老师不厌其烦地为我修改论文。谢谢您！

衷心地感谢在计算上耐心指导我并给我提供宝贵计算资源的姚裕贵教授，初到姚老师课题组学习之时，姚老师耐心地为我讲解并提供了一系列学习入门资料。那些宝贵的资料是一个对于理论计算的门外汉的救命稻草。姚老师物理思维十分活跃，每次组会报告，他时不时会提出一些我们似懂非懂的问题来“刁难”我们。正是在这问答之中，不断地锻炼了我们刨根问底的科研态度。衷心地感谢姚老师百忙之中对我工作的指导，谢谢您！

感谢新加坡科技设计大学的杨声远教授，谢谢您给我机会访问交流。感谢姚老师课题组的郭伟老师、马杰老师、刘贵斌老师、刘钺钺老师、韩俊峰老师等的帮助和有益指导。

这五年来的科研生活上的点滴进步，离不开课题组师兄师姐师弟师妹们的帮助和关怀，感谢你们！N07 是一个团结友爱的大家庭。首先要感谢为大家庭付出很多的杨蓉副研究员。杨蓉老师她积极向上的生活态度深深地影响着我。科研上，杨蓉老师耐心地帮我修改论文，谢谢您的付出！生活上，您的关心让我感觉特别温暖。我要衷心地感谢在器件输运方面给予我帮助的师兄们：成蒙、陈鹏、吴霜、王国乐、卢晓波。感谢合作者：杜罗军、廖梦舟，与你们的讨论非常愉快让我加深了对物理的认识。感谢师兄师姐刘冬华、何聪丽、陈维、谢贵柏、王多明、杨威、赵静、张菁、孟建玲、余画、谢立等在实验仪器上的培训和指导。非常感谢同一级的三个小伙伴祝建琦、廖梦舟、王硕培五年来的陪伴和鼓励。与你们在怀柔一起学习的时光和在组里一同奋斗的日子美好而让人怀念。感谢组里的沈成、李娜、魏争、赵岩翀、汤建、王琴琴、袁嘉浩、郭玉拓、李佳蔚、刘杰英等人的帮助。

我还要感谢在我理论计算方面给予我帮助和指导的老师和同学。特别要感谢张小明、胜献雷、张泽英、马大帅、王茂原、管闪等在我计算上的有益帮助和讨论，感谢刘立平在计算机编程方面给予的帮助。感谢师妹范晓彤的陪伴和关怀！感谢万文辉、胡军平、盖彦峰、付波涛、杨霏、张闰午、吴宏博、张福如、李思、李小平、Abid 等。

感谢这四年来我的室友崔书娟、陈锦俊、贾雅婷的陪伴。与你们在 326 这个温馨的家快乐时光，是我研究生涯宝贵的财富。谢谢刘静、朱珊珊、韩璐莎、余靖宇等这么多年来陪伴。有你们真的很好！

感谢我的父母一直在身后默默地支持我、爱护我。是你们含辛茹苦抚养我长大，为我提供舒适的成长环境，求学路上鼓励我奋发向前。感谢我的哥哥和嫂嫂对我的照顾和学业上的支持，感谢侄子侄女每次回家带来的欢乐，看着你们健康快乐的成长，真的很高兴！我还要感谢我的爱人余先生，携手走来给予我无微不至的关怀和爱护。当我遇到困难时，是你一直在身边默默鼓励我、支持我，陪我走出瓶颈期。