



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

新型量子材料的理论设计及其物性研究

作者姓名: 尤景阳

指导教师: 苏刚 教授

中国科学院大学

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 物理科学学院

2020 年 6 月

Theoretical design and study of new quantum materials
and their physical properties

A dissertation submitted to the
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Natural Science
in Condensed Matter Physics

By

Jing-Yang You

Supervisor: Professor Gang Su

School of Physical Sciences,
University of Chinese Academy of Sciences

June, 2020

中国科学院大学 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。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：尤景阳

日期：2020.05.11

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大学有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院大学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：尤景阳

日期：2020.05.11

导师签名：

日期：2020.05.11

摘要

磁性半导体结合了半导体(电子电荷)和磁体(电子自旋)两种特性,是新一代半导体科学-自旋电子学的基础材料。能否实现室温磁性半导体被 Science 期刊列为 125 个未知科学问题之一,是实现磁性半导体大规模应用需要解决的核心难题。我们利用第一性原理研究预言了一系列二维高温铁磁半导体,包括镉基半导体和过渡金属三卤化物,为实现室温磁性半导体提供了新的候选材料。

拓扑物态和二维磁性是当前凝聚态物理前沿研究中令人着迷的两大主题,两者结合是否会产生新的量子物态成为人们关注的重要科学问题。近年来,外尔半金属作为三维材料的一种拓扑相引起了人们广泛的兴趣,并在一些材料中得以发现。由于受到拓扑保护,外尔半金属在三维空间非常稳定,在布里渊区存在二重简并的外尔点(Weyl points),其导带和价带在外尔点线性交叉,低能电子类似于相对论性的外尔费米子。外尔半金属具有许多新奇的物理性质,例如表面费米弧,超高迁移率,负磁电阻效应,巨光伏响应,以及可增强催化过程的材料等。一个重要的问题是可否把外尔半金属的概念推广到二维体系?实际上这种推广并不平庸。在三维空间中,外尔点在拓扑上是稳定的,即任何扰动都只能移动外尔点的位置,而不能破坏它。然而在二维空间,由于维度降低,这种拓扑保护将会丢失,需要寻找额外的晶体对称性以保护其稳定性。我们首次提出了一种新的拓扑量子物态——“二维外尔半准金属态(2D Weyl half-semimetal, WHS)”,这既是一种具有拓扑性质的二维外尔半金属(Weyl semimetal),同时也是一种完全极化的铁磁性半金属(half-metal),其低能电子是自旋完全极化的外尔费米子(Weyl fermion)。我们首先提出了实现该物态的条件,并提出了单层 PtCl_3 是实现该拓扑物态的候选材料;并发现二维外尔半准金属态是处于两种相反陈数的量子反常霍尔绝缘体之间的临界态。

量子反常霍尔效应可以实现低耗散的电荷输运,在节约能源方面有巨大的应用前景。实现室温下的量子反常霍尔效应是该效应走向实际应用需要解决的核心难题。我们预言了具有室温量子反常霍尔效应的二维铁磁半导体 PtBr_3 , PdBr_3 , 为实现室温量子反常霍尔效应,设计低功耗器件提供了新思路。我们也预言了具有大自旋轨道耦合的高居里温度的镉基铁磁半导体 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 , 其居里温度在 200-500 K 左右。由于大的自旋轨道耦合,在这些二维镉基材料中发现了大磁晶各向异性、大反常霍尔电导率和大的磁光克尔效

应，这些独特的磁行为在自旋电子学器件的设计中将会有广泛应用。

碳是一种用途极其广泛的元素，它可以形成 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化键，从而形成了众多的一维、二维和三维的同素异形结构和化合物。在碳材料中人们发现了其丰富的物理和化学等性质，使得碳材料的研究一直是材料科学和凝聚态物理的一个主要研究热点。我们在碳材料方面也做了大量的研究，取得了重要进展。首先，我们提出了一种同时具有 sp 、 sp^2 和 sp^3 的新型拓扑碳，命名为碳砚 (carboneyane)。几何、振动和电子性质的研究表明，碳砚具有良好的力学性能，同时是一种拓扑节线半金属，有一对节点线穿过整个布里渊区。由于碳砚具有蓬松的结构，在存储、吸附和电极材料等领域具有潜在的应用前景。其次，我们提出了一种由 18 个碳原子组成的单层（命名为环石墨二炔），并在费米能级处得到了类似于魔角双层石墨烯 (TBG) 的平带。通过对环石墨二炔进行空穴掺杂，使平带部分占据，可以产生空穴诱导的非磁性到铁磁性的转变。通过对几种碳单层结构的研究，我们发现只有最近邻电子跃迁的三角构型分开或顶角连接的晶格中可能出现一个理想的平带，并且平带的色散可以通过次近邻跃迁来调节。该研究结果为 TBG 中平带的形成提供了有意义的启示，同时提供了一种通过在碳材料中掺杂平带来产生磁性的方法。最后，我们提出了钠掺杂的 T-碳超导体，计算表明其超导转变温度 T_c 约为 11K，发现 T_c 随压力增加而增大，在 14GPa 的压强下，转变温度可以增大到 19K，同时发现其正常态呈现出非费米液体行为。对掺钠 T-碳超导电性的预测将会在实验和理论上引起人们探索新型碳基超导体的兴趣。

关键词： 拓扑物态，磁性半导体，新型碳材料

Abstract

Magnetic semiconductors, which combine the characteristics of semiconductors (charge of electrons) and magnets (spin of electrons), are the basic materials of spintronics, the new generation of semiconductor science. Whether the room temperature magnetic semiconductor can be realized or not has been selected as one of the 125 unknown big scientific questions by Science journal, which is vital for realizing the large-scale applications of magnetic semiconductors. A series of two-dimensional high-temperature ferromagnetic semiconductors, including technetium-based semiconductors and transition metal trihalides, are predicted by using the first principles studies, which provide new potential candidates for the room temperature magnetic semiconductors.

Topological states and two-dimensional magnetism are two fascinating topics in the frontier research of condensed matter physics. Whether the combination of them can produce new quantum states has become an important scientific issue. As an emerging topological phase of three-dimensional (3D) materials, Weyl semimetals have been attracting extensive attention in recent years. In a Weyl semimetal, the conduction and valence bands intersect linearly at isolated twofold-degenerate Weyl points in the Brillouin zone (BZ), such that the low-energy electrons resemble the relativistic Weyl fermions; on the surface of a Weyl semimetal, there exist peculiar Fermi arc surface states. The bulk Weyl electrons and the surface Fermi arcs endow Weyl semimetals with many extraordinary properties, such as ultrahigh mobility, negative magnetoresistance, colossal photovoltaic response, and enhanced catalytic behavior. Is it possible to extend the concept of Weyl semimetals to two-dimensional (2D) systems? This extension is nontrivial. In 3D, a Weyl point is topologically stable: Any perturbation can only displace it but cannot destroy it. However, in 2D, the topological protection is lost due to the reduced dimension, and additional crystal symmetries must be required for stabilizing a Weyl point. For the first time, we propose a new topological quantum state (2D Weyl half-semimetal, WHS), which is both a Weyl semimetal and a half-metal, with fully spin-polarized Weyl points at the Fermi level. The low-energy carriers in the state are therefore fully spin polarized 2D Weyl fermions. We analyze the condition to realize this state, and propose that 2D WHS state can be realized in monolayer PtCl_3 . More importantly, we show that the 2D WHS

state represents a critical point between two QAH insulator phases with opposite Chern numbers (i.e., with opposite propagating edge channels).

The quantum anomalous Hall effect can accommodate the charge transport with low-dissipation and has a great application prospect in saving energy. The realization of the quantum anomalous Hall effect at room temperature is the long-sought task for its practical application. We predict that two-dimensional ferromagnetic semiconductors with room temperature quantum anomalous Hall effect, say, monolayers PtBr_3 and PdBr_3 , suggesting a new path for realizing room temperature quantum anomalous Hall effect and designing low-dissipation electronic devices. We also propose several technetium-based ferromagnetic semiconductors TcSiTe_3 , TcGeSe_3 and TcGeTe_3 with large spin orbit coupling, which have large Curie temperatures of about 200-500 K. Due to the large spin orbit coupling, large magnetocrystalline anisotropy, large anomalous Hall conductivity and large magnetooptic Kerr effect have been found in these two-dimensional technetium-based materials. These unique magnetic behaviors will be widely used in the design of spintronic devices.

Carbon is one of the most widely used elements in the periodic table of elements. It can form three hybrid bonds of sp , sp^2 , and sp^3 , thus forming countless one-dimensional, 2D and 3D carbon-based compounds. There are abundant physical and chemical properties in carbon materials, which make the explorations on carbon materials be hot topics in materials science and condensed matter physics. We have also performed intensive investigations on carbon materials and made some crucial progress. Firstly, we propose a new carbon allotrope that contains three types of hybridized chemical bonds sp , sp^2 and sp^3 of carbon atoms in one structure, thus coined as carboneyane. The calculation of geometry, vibration and electronic properties shows that carboneyane has good mechanical properties and is a topological metal with a pair of nodal lines traversing the whole Brillouin zone (BZ). Due to its fluffy structure, it is shown that carboneyane has potential applications in storage, adsorption and electrode materials. Secondly, we propose a carbon monolayer composed of 18 carbon atoms (named as cyclicgraphdiyne), and obtain a flat band similar to the magic angle twisted bilayer graphene (TBG) at Fermi level. By doping holes into cyclicgraphdiyne, the flat band is partially occupied, and the hole-induced nonmagnetic to ferromagnetic transition can be produced. By studying several carbon monolayers, we find that a perfect flat band may occur in the lattices with both separated or corner-connected

triangular motifs with only including nearest-neighboring hopping of electrons, and the dispersion of flat band can be tuned by next-nearest-neighboring hopping. Our results shed insightful light on the formation of flat band in TBG, which poses an alternative way to manipulate magnetism through doping flat band in carbon materials. At last, we propose a new type of sodium-doped T-carbon superconductor. Through calculations, we find that the superconducting transition temperature T_c of Na-doped T-carbon superconductor is about 11K, and can be promoted with the increase of pressure. At 14GPa, T_c is found to be enhanced to 19K. It is also found that its normal state reveals a non-Fermi liquid behavior. The prediction of superconductivity in Na-doped T-carbon would spur great interest both experimentally and theoretically to explore novel carbon-based superconductors.

Keywords: Topological states, Magnetic semiconductors, Novel carbon materials

目 录

第 1 章 引言	1
1.1 拓扑物态	1
1.1.1 拓扑绝缘体	1
1.1.2 拓扑半金属	4
1.2 磁性半导体	5
1.3 碳材料	6
1.4 本论文结构安排	7
第 2 章 密度泛函理论与拓扑不变量	11
2.1 密度泛函理论 (DFT)	11
2.1.1 绝热近似	11
2.1.2 单电子近似-Hartree-Fock 近似	12
2.1.3 Kohn-Sham 方程	13
2.1.4 交换关联能泛函	15
2.2 Wannier 函数	16
2.2.1 最局域 wannier 函数	16
2.2.2 原子轨道 wannier 函数	18
2.3 拓扑不变量	19
2.3.1 TKNN 不变量	19
2.3.2 时间反演 Z_2 拓扑数	19
2.4 通过密度泛函理论计算拓扑不变量	20
第 3 章 二维外尔半准金属及可调控的量子反常霍尔效应	21
3.1 引言	21
3.2 实现二维 Weyl 半准金属态的条件	23
3.3 材料例子-PtCl ₃ 单层	24
3.4 有效模型	26
3.5 可调控的量子反常霍尔相	29
3.6 讨论和结论	31
第 4 章 二维钨基室温铁磁半导体	33
4.1 引言	33
4.2 结构及其稳定性	34
4.3 大的自旋轨道耦合效应	35

4.4 居里温度增强的微观解释	40
4.5 小结	41
第 5 章 二维室温铁磁半导体和量子反常霍尔效应	43
5.1 引言	43
5.2 结构及其稳定性	44
5.3 室温铁磁性	46
5.4 室温量子反常霍尔效应	48
5.5 面外 Ising 型铁磁性	49
5.6 小结	50
第 6 章 碳砚: 具有 sp 、 sp^2 和 sp^3 化学键的拓扑节线碳	51
6.1 引言	51
6.2 结构及其稳定性	51
6.3 化学键成键性质	54
6.4 电子结构性质	57
6.5 应用前景	60
6.6 小结	60
第 7 章 二维新型碳结构环石墨二炔中的平带和空穴诱导的铁 磁性	61
7.1 引言	61
7.2 结构及其稳定性	61
7.3 环石墨炔和环石墨二炔电子结构中的平带	63
7.4 环石墨二炔中电子结构平带的来源	64
7.5 环石墨二炔中空穴诱导的铁磁性	65
7.6 平带和紧束缚模型	65
7.7 TBG 中的平带和隐藏的谷 kagome 格子	67
7.8 小结	68
第 8 章 钠掺杂的 T-碳超导	69
8.1 引言	69
8.2 结构及其稳定性	70
8.3 电子结构	72
8.4 超导电性	73
8.5 热力学性质	75
8.6 压强效应	77
8.7 小结	80

第9章 总结和展望	81
参考文献	85
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	105
致谢	107

第1章 引言

1.1 拓扑物态

量子霍尔效应的发现打开了拓扑物态研究的大门^[1,2]。近几年来,一种全新的量子物态-拓扑绝缘体(TI)^[3-8]引起了研究者的广泛兴趣。拓扑绝缘体的体态和普通的绝缘体一样,费米能级附近都存在能隙,然而由于其能带结构的特殊拓扑性质,其表面会出现无能隙、无自旋简并、且具有线性色散关系的手征表面态。这种无能隙的表面态是受拓扑保护的,因此不容易被缺陷和有序所破坏。拓扑绝缘体表面态是无耗散的,有望用于低功耗的自旋电子学器件中。因此,拓扑绝缘体一经提出就迅速引起凝聚态物理和材料科学方面研究者的浓厚兴趣。

后来发现的拓扑 Dirac^[9,10] 和 Weyl^[11] 半金属材料,由于其特殊的能带结构和拓扑特性,会产生许多新奇的量子现象,不仅会加深人们对量子物态的进一步认识,同时将会为磁未来信息技术的发展提供潜在的应用前景。

1.1.1 拓扑绝缘体

拓扑绝缘体可以分成两大类:一类是破坏时间反演对称性的量子霍尔系统和量子反常霍尔系统,另一类是最近发现的保持时间反演对称性的量子自旋霍尔系统和三维的拓扑绝缘体系。

1.1.1.1 量子反常霍尔效应

自从量子霍尔(QH)效应被发现以来,对物质拓扑相的研究引起了凝聚态物理界的极大关注。在外加电场和磁场作用下,电子填充离散的 Landau 能级,产生量子化霍尔电导。然而,量子霍尔效应的实现可以在没有外加磁场的情况下实现。1988年, Haldane 提出了在蜂窝状的六角格子中施加满足晶格对称性的磁场,但是总磁场为零的这样一个假想实验,这个交错磁通调制了次近邻电子的跳跃。该磁场破坏了时间反演对称性,使得系统没有朗道能级,但是存在量子霍尔效应^[13]。2008年, Zhang 等人提出 $\text{Hg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Te}$ 量子阱中可能存在量子化的反常霍尔效应^[14]。这种量子化的反常霍尔效应来源于量子阱中 Mn 原子的自旋极化与强烈的自旋轨道耦合,文献中预言在一定的量子阱厚度和 Mn 原子掺杂浓度下可以观测到量子化的霍尔电导。反常霍尔效应有一个内在的起源,是由于传导电子的自旋相关能带结构,可以用动量空间中的 Berry 相或 Chern 数来表示。这种效应源于电子轨道运动与自旋的耦合,即自旋轨道耦合(SOC)效应,

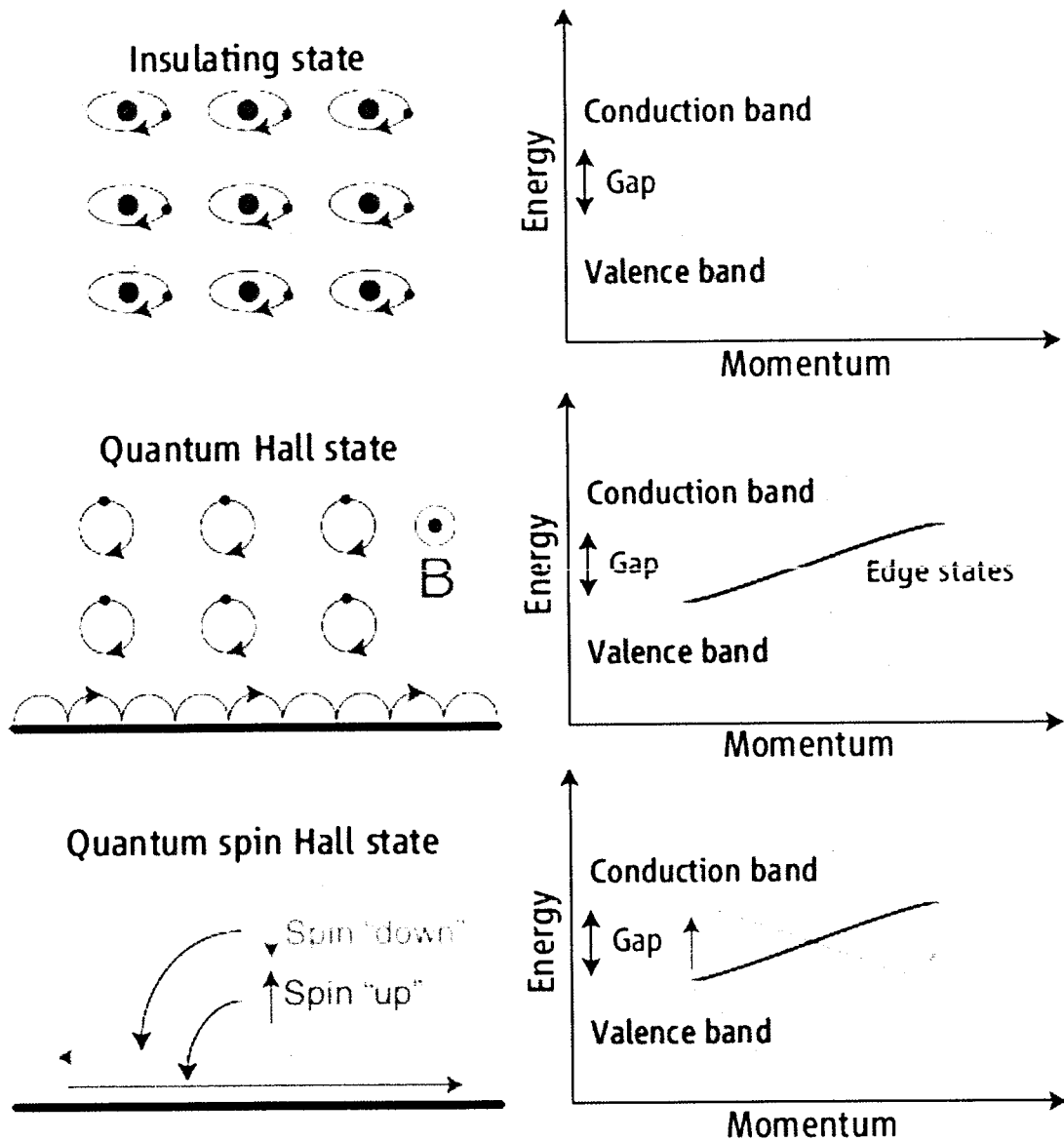


图 1.1 对比三种物质态：平庸绝缘态、量子霍尔态和量子自旋霍尔态。顶图：左边描述了绝缘态中电子都被紧紧束缚在原子芯周围做局域化轨道运动；右边表示绝缘态的电子结构中有一个体能隙把占据的价带和非占据的导带分开。中图：左边描述处于强磁场下的二维量子霍尔态中的电子在洛伦兹力下同样沿着局域化轨道运动，但是不同于绝缘态情况的是在体系边缘处会发生电子运动的跳跃行为，所以体系边缘会出现导电的边缘态；右边表示了量子霍尔态的电子结构中类似绝缘态情况在占据的价带和非占据的导带之间有一个体能隙，但是不同之处是在能隙中存在一支连接价带和导带的边缘态。在铁磁体中，在没有外磁场的情况下，体系的自发磁矩也会产生量子霍尔效应，出现量子反常霍尔效应。下图：量子自旋霍尔态类似量子霍尔态，在能带结构中的价带和导带之间存在一个体能隙，而且边缘态位于体能隙之中连接导带和价带。所不同的是，这里边缘态是自旋分辨的，自旋相反的两支表面态沿着相反的方向运动，所以不存在净电流，只有自旋流。图片取自文献^[12]。

导致自旋向上和向下的电子做相反运动。在铁磁体中，自发磁化会导致自旋向上和自旋向下的电子之间的布居不平衡，从而导致反常霍尔效应。QAH 绝缘体中强 SOC 和铁磁有序的结合在二维电子系统中产生带隙 E_g ，并在其边界处形成无能隙、无耗散的手性边缘态。由于无耗散的手性边缘态，QAHE 在低功耗自旋电子器件中具有潜在的应用前景^[15]。因此，寻找实现 QAHE 的材料引起了人们广泛的兴趣^[14,16–20]。

目前实验中的 QAHE 只能在很低的温度下实现。首次在掺铬 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 薄膜中在 30mK 下实现了 QAHE 的实验观察^[18]。随后，在掺钒 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 薄膜中，在 25mK 时观察到 QAHE^[21]，后来在 Cr-V 共掺杂 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 系统中，在 300mK 观察到 QAHE^[22]。迄今为止，在掺铬 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 薄膜中实现 QAHE 的最高温度约为 2K^[23]。在这些磁性掺杂的拓扑绝缘体中，发现磁无序对观察 QAHE 的温度有显著的影响。边缘态对晶格无序具有很强的抵抗力，但受磁无序的影响很大。为了获得磁掺杂拓扑绝缘体中 QAHE 的完全量子化，在实验中通常使用极低的温度来抑制磁无序^[24]。目前，在反铁磁薄膜 MnBi_2Te_4 中通过加外磁场能实现最高温度 60K 的量子反常霍尔效应^[25–27]。然而，为了实际应用，人们期望找到高居里温度（室温）本征的量子反常霍尔绝缘体。

1.1.1.2 量子自旋霍尔效应

量子霍尔效应产生于磁场中的二维 (2D) 系统中，并且会有电子电荷的移动和积累。电子除了具有电荷属性，同时具有自旋属性。在霍尔效应和反常霍尔效应中，横向运动的电子同时伴随着自旋的运动，这种自旋的横向运动现象就是我们所说的自旋霍尔效应，如图 1.1 所示。由于自旋轨道耦合相互作用，在不加外磁场的非磁性材料中仍然可以实现内禀的自旋霍尔效应。2005 年，C. L. Kane 和 E. J. Mele 首先在石墨烯系统发现由于石墨烯中特殊的自旋轨道耦合形式，当费米面位于能隙中时，其自旋霍尔电导是量子化的^[28]。量子自旋霍尔效应中由于存在时间反演 (TR) 对称性，不同自旋电子沿着相反方向运动的数量相等，因此它没有净电荷霍尔电导，而是具有非零自旋霍尔电导。量子自旋霍尔绝缘体的边界上存在自旋分辨的边界态，自旋指向相反的电子其传播方向也是相反的。由于石墨烯中自旋轨道耦合作用太弱，形成的体能隙非常之小^[29]，以至于量子自旋霍尔效应很难在实验中观察到。2006 年，Bernevig 等人在三明治结构的 CdTe-HgTe-CdTe 量子阱中提出通过调制 HgTe 层的厚度实现量子自旋霍尔态^[30]。由于这种体系中的自旋轨道耦合相互作用非常强，并且实验中对 CdTe 和 HgTe 材料有很好的生长技术，德国的 Würzburg 实验组很快在实验上观察到

了具有 helical 特性的自旋分辨的边缘态^[31]，证实了量子自旋霍尔态的存在。

1.1.2 拓扑半金属

晶体材料按照其电子结构的不同可以划分为金属和绝缘体两大类。类比于绝缘体分为一般绝缘体和拓扑绝缘体，金属也可划分为“一般金属”和“拓扑金属”两大类，拓扑金属具有与一般金属不同的新奇量子现象。

拓扑金属具有特殊的能带结构，具有两支能带的交叉点。拓扑半金属(semimetal)根据费米面附近能带交叉情况可以分为 Weyl 半金属、Dirac 半金属、“节线”半金属等。Weyl 半金属中两支能带的交叉点（即 Weyl 点）可以用具有手性的相对论性 Weyl 方程描写， $H_W = \pm v \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$ ， $\pm$ 分别代表两类完全不同手征的左旋和右旋 Weyl 费米子，它们是拓扑不同的。当一个左旋和一个右旋的 Weyl 费米子在动量空间中重合时，需要用 4×4 的 Dirac 方程来描写， $H_D = v \vec{\sigma} \cdot \vec{k} \otimes \sigma_z$ 。这样具有 4 重简并点的费米子称为 Dirac 费米子，它们的存在需要晶体对称性的保护（因为在 4×4 方程中可以引入质量项）。当这些 Weyl 点或 Dirac 点不孤立形成节线或节点圈时，可以产生节线半金属(nodal line semimetal)和节点圈半金属(nodal loop semimetal)。

在 Weyl 半金属的表面上，存在独特的费米弧表面态。体 Weyl 电子和表面费米弧赋予 Weyl 半金属很多非凡的性质^[32-36]，比如超高迁移率^[37]、负磁阻^[38,39]、巨大的光伏响应^[40,41] 和增强的催化性能^[42] 等。

2011 年，Weyl 半金属首次是由南京大学万贤刚等人在 $Y_2Ir_2O_7$ 中预言的，同年物理所方忠研究组通过计算发现了 Weyl 半金属态材料 $HgCr_2Se_4$ 。2012 年，受到晶格对称性保护的三维 Dirac 半金属态在 Na_3Bi 中被提出^[9]，后来在实验上通过 ARPES 观测得到了证实^[43]。2013 年，传统半导体材料 Cd_3As_2 被证实是三维 Dirac 半金属^[44,45]。之后有关 Dirac 材料的 SdH 震荡^[46]，朗道能级^[47]，量子输运^[48] 以及超导性质^[49] 的实验报道也相继出现。至此，由我国科技工作者理论预言的三维 Dirac 半金属态得到了实验证实，引领并推动该领域的研究进入新的阶段。后来人们对拓扑半金属材料进行了大量研究，在高对称体系中这些 Dirac 或 Weyl 点由于对称性的保护可能不会孤立，由此发现了一系列新的拓扑半金属材料，包括：拓扑节线半金属^[50,51]、三重简并费米子半金属^[52,53]、双 Weyl 费米子半金属^[54] 等。

1.2 磁性半导体

自旋电子学是凝聚态物理中一门发展迅速的交叉学科。电子有两个固有的性质：电荷和自旋。传统的电子器件，通过调节电子电荷来实现各种功能，随着性能的不断提高，器件的尺寸不断减小，已经接近原子尺度的物理极限。为了超越传统的电子器件，调控电子自旋的自旋电子学研究逐渐发展，产生了巨磁电阻效应、隧道磁电阻、自旋霍尔效应、量子自旋霍尔效应、量子反常霍尔效应、拓扑绝缘体等许多新奇的物理现象^[55,56]。

凝聚态物理的发展历史表明，深入研究新的物理现象，有助于加深我们对凝聚态物理的认识，拓展凝聚态物理的边界。它在基础科学和实际应用中具有重要意义。一个典型的例子是1988年发现的巨磁电阻效应，随着研究的深入，它已经引发了大硬盘容量和小型化器件的革命，已广泛应用于高密度读出磁头和磁存储元件中，成为计算机硬盘的标准技术。然而，目前自旋电子学中许多新的物理现象尚未在实际中得到应用。一个重要的制约因素是一些新的物理现象只能在实验室低温下观察到，实际应用要求这些物理现象应该在室温下实现。

一种重要的自旋电子学材料是磁性半导体，迫切需要提高其居里温度。磁性半导体结合了磁性和半导体两个重要性质，是实现自旋电子学器件的基础材料，已经得到了广泛的研究。实际应用要求磁性半导体的铁磁居里温度高于室温。我们能创造出在室温下工作的磁性半导体吗？这是《科学》期刊2005年列出的125个未知科学问题之一^[57]。虽然有个别研究论文声称已经在室温下对铁磁半导体进行了实验研究，但迄今为止，被广泛重复和接受的室温铁磁半导体还没有获得。

最广泛和最深入研究的磁性半导体材料是 $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ ^[58,59]，目前其居里温度的记录是200K左右^[60]。提高 $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ 的居里温度遇到了许多困难。用三价Ga离子代替二元Mn离子，同时引入了磁矩和空穴载流子。因此， $(\text{Ga,Mn})\text{As}$ 是p型磁性半导体。锰和镓离子的价态失配导致锰在GaAs中的化学溶解度非常有限。此外，由于载流子和磁性的同时掺杂，使得电荷载流子和磁矩很难分别达到最佳状态。因此，迫切需要新的思路和材料来探索室温磁性半导体。为了解决上述问题，有研究组通过计算提出了 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 作为I-II-V磁性半导体^[61]，后在实验中被成功地制备出，其居里温度为50K^[62]。通过等价的 $(\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ 离子替代引入了自旋，通过调节过量或不足的锂离子浓度，可以独立地控制载流子。虽然 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{As}$ 被认为是一种很有前途的n型磁性半导体，但实验中获得了p型载流子。空穴的引入可能是由于取代 Zn^{2+} 位的 Li^+ 过量所致^[62]。在 $\text{Li}(\text{Zn,Mn})\text{P}$

中, 另一个实验得到了 I-II-V 磁性半导体, 其居里温度为 34K^[63]。实验上报道了一种 1111 型磁性半导体 (AsO) 材料, 其居里温度为 40K^[64]。虽然这些 p 型磁性半导体与 (Ga,Mn)As 相比具有制备上的优势, 但其居里温度远低于 (Ga,Mn)As。

另一种磁性半导体 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 的居里温度达到 230K^[65,66], 是利用 (Zn²⁺, Mn²⁺ 取代基) 掺杂磁矩, 用 (Ba²⁺, K⁺ 取代基) 引入 p 型载流子。后续的密度泛函理论计算^[67] 和光发射光谱实验^[68,69] 探讨了 p 型 (Ba,K)(Zn,Mn)₂As₂ 中的铁磁性机理。2019 年, 浙江大学实验组在制备的居里温度为 45K 的掺钴半导体 Ba(Zn,Co)As 中获得了 n 型铁磁半导体的证据^[70]。在该材料中, 由于 Co 的掺杂, n 型载流子和自旋都被引入。

获得高温磁性半导体的另一个可能方向是探索 van der Waals 二维磁性半导体。2017 年, 实验上在单层 CrI₃ 中观察到伊辛型铁磁性^[71], 其居里温度为 45K。同年, 另一个实验组获得了二维磁性半导体 Cr₂Ge₂Te₆^[72], 其居里温度为 28K。2018 年, 两个实验小组宣布, 在 van der Waals 衬底上的单层 VSe₂^[73] 和单层极限下的 MnSe₂^[74] 的居里温度达到室温。

1.3 碳材料

碳是一种用途极其广泛的元素, 具有一维、二维和三维同素异形结构。每个碳原子有四个价电子, 它可以形成 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化键, 具有很强的与其它元素结合的能力, 可以形成无数具有化学和生物多样性的有机化合物, 从而产生了现在五彩缤纷的世界。自 20 世纪 80 年代以来, 人们合成了富勒烯^[75]、碳纳米管^[76]、石墨烯^[77] 等几种新的碳同素异形体, 对科学界和工业界都产生了重大影响, 同时激发了人们在过去几十年中寻找碳的新结构的无数尝试。根据萨马拉碳同素异形体数据库 (SACADA)^[78], 除了上述著名的结构外, 已经有 500 多个碳同素异形体被提出, 其中只有一些碳同素异形体, 如一维 sp 杂化的 carbyne^[79]、二维 $sp-sp^2$ 杂化的 graphdiyne^[80] 和三维 sp^3 杂化的 T-Carbon^[81,82] 等, 在实验中被合成。此外, 还有许多具有 sp^2 ^[83]、 sp^3 ^[84]、 $sp-sp^3$ ^[85,86]、 sp^2-sp^3 ^[87-89] 等杂化键的碳同素异形体被预测出来。然而, 目前还没有在一个结构中同时含有 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化键的碳同素异形体被报道, 这种碳的同素异性体可能显示出非常有趣的物理和化学性质。

近十年来, 围绕电子态的拓扑行为成为一个活跃的话题。目前, 对拓扑材料的研究主要涉及由过渡金属或重元素构成的材料, 在这些材料中自旋轨道耦合 (SOC) 通常比较大是不可忽略的, 因为大的 SOC 能打开大的带隙, 往往是实验

测量拓扑绝缘体的先决条件。但是我们知道，拓扑半金属通常不需要大的 SOC。由于碳元素非常轻，SOC 非常弱几乎可以忽略，所以成了拓扑半金属很好的候选者。众所周知，石墨烯是狄拉克半金属^[90,91]，它的低能激发是四重简并（包含自旋）的狄拉克费米子。先前的研究人们还提出了很多拓扑碳同素异形体，包括狄拉克半金属（不考虑自旋简并有时会被称为外尔半金属）^[92-97]、节线（圈）半金属^[98-101]和节面半金属等。

超导一直以来就是凝聚态物理最重要的主题之一。碳材料中超导电性的观测也一直是凝聚态物理和材料科学中的一个重要而有趣的课题，近年来备受关注。据报道，有几种碳的化合物是超导体。石墨插层化合物如 KC_8 是已知的具有非常低超导转变温度 T_c 的化合物^[102]。掺硼金刚石是第二类超导体，超导转变温度低于 4K^[103]。富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的发现为探索新的碳同素异形体打开了一扇门，这导致了碳同素异形体的后续研究^[75]。 C_{60} 分子可以形成固体^[104]， C_{60} 固体是带隙约 2eV 的宽带隙半导体，原子间具有非常大的空隙，可以允许掺杂，因此碱金属^[105-107]、碱土金属^[108,109]和稀土^[110,111]元素掺杂的 C_{60} 固体被合成。碱金属掺杂的 C_{60} 固体中的超导电性首次在 K_3C_{60} 中被发现， T_c 为 18K，然后在 Rb_3C_{60} 中，发现 T_c 约为 30K^[112,113]。此后，发现 $Cs_xRb_yC_{60}$ ^[114-116]和 Cs_3C_{60} ^[117]的 T_c 分别在 1bar 和 15kbar 的压力下达到 33K 和 40K。此外，在纯碳中也发现了低温超导电性，如单壁碳纳米管^[118]和最近的魔角双层石墨烯^[119,120]。

碳材料中这些丰富的拓扑、超导等性质，使得碳材料的研究一直是材料科学和凝聚态物理的一个主要研究热点。

1.4 本论文结构安排

本论文的主要结构与安排如下：

第一章我们主要介绍了相关研究的背景与科学意义，阐明了我们的研究目的。

第二章主要介绍本文所涉及的研究方法，介绍第一性原理计算方法，从密度泛函理论，到 wannier 投影，再到拓扑不变量的计算。

第三章详细讨论了二维 Weyl 半准金属 (half semimetal)。物质的拓扑态和二维磁性是当前研究的两个热点问题。在这项工作中，我们提出一种新的拓扑量子态 2D-Weyl 半金属 (WHS)，该量子态具有属于单个自旋通道的费米能级上的 2D-Weyl 点，使得低能电子由完全自旋极化的 2D-Weyl 费米子描述。我们给出了实现这种物态的条件，需要平面内磁化和保持垂直镜像对称性。值得注意的

是, 我们证明了 WHS 态是一个临界态, 它位于具有相反 Chern 数的两个量子反常 Hall (QAH) 绝缘体相之间的拓扑相变处, 通过旋转磁化方向可以很容易地实现 QAH 态的转变以及手征边缘态的传播方向。此外, 我们预测了一种具体的二维材料, 即单层 PtCl_3 , 作为实现 2D-WHS 态的候选材料。我们的发现在二维拓扑和磁性的汇合点上开辟了一个新的研究方向, 揭示了通向可转换 QAH 相的可能路径, 为新型拓扑纳米电子器件的设计提供新思路。

第四章详细介绍了具有大自旋轨道耦合的高居里温度的铁磁半导体。我们提出了二维 (2D) 镱 (Tc) 基伊辛型铁磁半导体 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 , 预测其居里温度在 200-500 K 左右。由于大的自旋轨道耦合, 在这些有趣的二维材料中发现了大磁晶各向异性 (MAE)、大反常霍尔电导率和大的磁光克尔效应。通过比较所有可能的 2D-MGeTe₃ 材料 (M=3d, 4d, 5d 过渡金属), 我们发现 TcGeTe_3 中每个原子有一个大约 $0.5\mu_B$ 的大轨道矩, 同时具有大的 MAE。在这些镱基二维材料中, 大的轨道矩来自于大小相当的晶体场和电子关联。同时也讨论了高居里温度的微观机理。我们的发现揭示了二维镱基材料独特的磁行为, 并提出了一系列具有大 MAE 和 Kerr 旋转角的二维铁磁半导体, 在自旋电子学器件的设计中会有广泛应用。

第五章详细探讨了室温铁磁半导体和量子反常霍尔效应。长期以来, 获得室温铁磁半导体和实现室温量子反常霍尔效应一直是一个巨大的挑战。在本章中, 我们根据第一性原理计算, 发现单层 PdBr_3 、 PtBr_3 、 PdI_3 和 PtI_3 是铁磁半导体, 可以呈现出高温量子反常霍尔效应。Monte Carlo 模拟计算的 PdBr_3 和 PtBr_3 单层的居里温度分别为 350 和 375K。用 GGA 方法分别得到的 PdBr_3 和 PtBr_3 单层的带隙分别为 58.7 和 28.1 meV, HSE06 方法得到的带隙分别为 100.8 和 45 meV, 计算结果表明, 这些材料有利于观测到室温量子反常霍尔效应。进一步的研究表明, 大的能隙是由多轨道电子关联引起的。通过仔细研究上述四种二维材料的稳定性, 发现它们在实验中是可行的。上述研究对利用室温铁磁半导体研制自旋电子学器件和利用室温 QAHE 实现无损耗器件的研究具有一定的指导意义。

第六章详细介绍了一种同时具有 sp 、 sp^2 和 sp^3 的新型拓扑碳, 我们命名为碳砚 (carboneyane)。通过第一性原理计算, 预测了具有丰富拓扑性质的结构稳定的新型碳同素异形体。这种新的碳同素异形体具有简单的空间群 $C2/m$, 在同一结构中同时含有 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化键, 被命名为碳砚。几何、振动和电子性质的计算表明, 碳砚具有良好的延展性, 密度很低, 为 1.43g/cm^3 , 同时碳砚是一

种拓扑金属，有一对节点线穿过整个布里渊区，因此在对称性保持的情况下，它们只能成对的湮灭。同时讨论了节点线及其表面态的对称性和拓扑保护。通过 x 射线衍射图与实验结果的比较，发现碳砚的三个峰与爆轰烟尘符合得很好。由于碳砚具有蓬松的结构，在存储、吸附和电极材料等领域具有潜在的应用前景。

第七章详细介绍了一种二维新型碳结构的平带和空穴诱导的铁磁性。在最近的实验中，人们观察到了具有小魔角的扭转双层石墨烯 (TBG) 的超导电性和绝缘态，这突出了费米能带近平带的重要性。然而，TBG 的 moiré 图案由上万个碳原子组成，用常规方法很难处理。通过密度泛函理论计算，我们得到了一种由 18 个碳原子组成的新型碳结构，并将此单层碳结构命名为环石墨二炔 (cyclicgraphdiyne)，它在费米能级附近具有平带。通过在环石墨二炔中掺杂空穴，使平带部分占据，发现掺杂空穴浓度为 $1/8$ 、 $1/4$ 、 $3/8$ 和 $1/2$ 的环石墨二炔具有铁磁性 (半金属)，而未掺杂的环石墨二炔为非磁的，表明空穴诱导的非磁性到铁磁性转变。 $1/8$ 、 $1/4$ 和 $3/8$ 空穴掺杂的环石墨二炔的电导率计算值远高于未掺杂和 $1/2$ 空穴掺杂的环石墨二炔。通过对几种碳单层结构的研究，我们发现只有最近邻电子跃迁的三角构型分开或角连接的晶格中可能出现一个理想的平带，并且平带的色散可以通过次近邻跃迁来调节。我们的研究结果为 TBG 中平带的形成提供了有意义的启示。本研究还提出了另一种通过在碳材料中掺杂平带来操控磁性的方法。

第八章详细介绍了钠掺杂的 T-碳超导体。T-碳是在 2011 年作为一种新的碳同素异形体被提出，并在最近的实验中成功合成。由于其蓬松的结构，可以将多种原子嵌入 T-碳中，使其在储氢、太阳能电池、锂离子电池、热电、光催化剂等领域有着重要的应用前景。结果表明，在室温下，Na 掺杂的 T-碳是一个超导体，具有 11K 的超导转变温度 T_c ，在 14GPa 的压力下， T_c 可以提高到 19K。对掺钠 T-碳超导体的比热、电导率和热导率的计算表明，掺钠 T-碳超导体的正常状态在 50K 以下显示出非费米液体行为。对掺钠 T-碳超导电性的预测将在实验和理论上引起人们对探索新型碳基超导体的极大兴趣超导体。

第九章是对本论文的工作进行总结，并对未来工作进行展望。

第2章 密度泛函理论与拓扑不变量

固体能带理论^[121]是凝聚态物理中最成功的理论之一,它能够应用于阐明和解释固体的许多基本物理性质,如力学、电学、光学、磁学及拓扑等性质。固体能带理论的主要任务是确定固体电子能级,也就是能带。而要确定固体电子能带,其根本就在于求解组成固体的多粒子系统的定态薛定谔方程。但是对固体这样复杂的多粒子系统而言,其薛定谔方程是无法精确求解的,只能作一系列近似简化求解,包括通过绝热近似将核与电子的运动分开,将多粒子系统转化为多电子系统;通过密度泛函理论(DFT)将多电子问题简化为单电子问题;通过将固体抽象为周期性的理想晶体,将多体问题归结为单电子在周期性势场中的运动,从而可以通过量子力学求解固体能带。这些近似简化实际上是把求解薛定谔方程时的复杂性都归入了交换关联泛函中,而目前密度泛函理论成功之处就在于它通过一系列交换关联泛函能很好地解释实验结果。

随着近几十年来计算机技术的迅速发展,计算物理^[122]与理论物理和实验物理形成了三足鼎立的局面,主要是由于计算物理能够非常经济又方便地考察材料最基本的性质,同时也能考察材料在极端条件(超高压、超低温和强磁场等)下的性质,对材料物性的实验测量和分析解释具有很好地指导意义。

计算物理学中,基于密度泛函理论的第一性原理计算(first-principles calculation)^[123]占据很重要的位置。主要是由于它从量子力学最基本的运动方程和物理规律出发,利用数值方法求解体系的薛定谔方程得到材料的能带结构,进而获知材料的力学、磁学和输运等性质,解释已知材料中观察到的现象或预测新材料的性能。

本章我们简单回顾一下第一性原理计算理论及其方法。

2.1 密度泛函理论(DFT)

2.1.1 绝热近似

多粒子体系的薛定谔方程具有如下形式:

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

其中 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{R}$ 分别表示电子和原子核的坐标。通过求解上述薛定谔方程得到本征值 E 和波函数 Ψ ,就能得到体系的所有物理性质。哈密顿量 H 又可以拆分为电

子部分、原子核部分以及电子和原子核相互作用部分：

$$H = H_e + H_N + H_{eN}, \quad (2.2)$$

其中电子部分 H_e 又可以分解为电子动能项和电子与电子之间的库伦相互作用项：

$$H_e = T_e + U_{ee} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.3)$$

而原子核部分 H_N 也可以分解为原子核动能部分以及核与核之间的库伦相互作用部分：

$$H_N = T_N(\mathbf{R}) + U_{NN}(\mathbf{R}) = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_N(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j), \quad (2.4)$$

电子与原子核之间相互作用可以写为：

$$H_{eN} = - \sum_{i,j} V_{eN}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j). \quad (2.5)$$

精确求解上述多粒子系统薛定谔方程显然是不可能的，所以必须要近似处理。由于原子核的质量比电子的质量大得多，约为 1836 倍，所以当二者动能在同一量级时，电子的运动速度远远大于原子核，导致电子做高速运动，而原子核只是在平衡位置附近缓慢振动。因此，电子可以绝热于原子核运动，将电子和原子核运动分开考虑，即考虑电子运动时认为原子核不动，而核的运动不受电子空间分布影响，这就是波恩-奥本海默近似（绝热近似）^[124]。

这样，体系的波函数可以近似写为电子波函数 $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 和原子核波函数 $\chi(\mathbf{R})$ 的乘积：

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \simeq \chi(\mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (2.6)$$

其中， $\chi(\mathbf{R})$ 描述原子核的运动， $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ 描述电子的运动。电子波函数依赖于原子核的位置坐标，是 $H_0 = H_e + H_{eN}$ 哈密顿所对应的波函数。

2.1.2 单电子近似-Hartree-Fock 近似

运用绝热近似后，可以将多粒子系统化为多电子系统，还是一个多体问题。为了解决多体问题，需要把多电子方程变成单电子方程。Hartree 提出^[125]，考虑某个电子的运动，将电子之间的复杂库伦相互作用看作是一种平均势，将多体波函数写为：

$$\Psi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \varphi_3(\mathbf{r}_3) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.7)$$

其中 $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ 代表单电子波函数, $\mathbf{r}_i$ 为电子的位置坐标。假定每个电子波函数 φ_i 满足正交归一化条件, 即 $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ 。通过变分, 得到单电子 Hartree 方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i' \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{i'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.8)$$

其中第一项是电子的动能项, 第二项 $V(\mathbf{r})$ 表示单电子所受到的晶格势, 第三项为 Hartree 项, 表示单电子所受到的其他电子的平均库伦势。Hartree 近似没有考虑泡利不相容原理, 更没有考虑电子之间的关联。随后提出的 Hartree-Fock 近似^[126,127]修正了电子波函数, 考虑泡利不相容原理, 以每个单电子波函数的 Slater 行列式作为新的电子波函数:

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1) & \varphi_1(r_2) & \cdots & \varphi_1(r_N) \\ \varphi_2(r_1) & \varphi_2(r_2) & \cdots & \varphi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \varphi_N(r_1) & \varphi_N(r_2) & \cdots & \varphi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.9)$$

上述行列式的每一列, 代表处于位置 r_i 处的电子的波函数。通过对 Hartree-Fock 能量期望值变分求极小, 得到单电子 Hartree-Fock 方程:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{i' \neq i} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{i'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \varphi_i(\mathbf{r}) - e^2 \sum_{i' \neq i, \parallel} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{i'}^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_{i'}(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.10)$$

Hartree-Fock 方程与 Hartree 方程相比, 增加了第四项, 电子交换作用项。但是 Hartree-Fock 方程只考虑了自旋平行电子之间的交换相互作用, 而忽略了自旋反平行电子之间的相关能。

2.1.3 Kohn-Sham 方程

密度泛函理论的不同之处, 就是取代电子波函数, 以单电子密度函数作为基本量, 来研究多粒子体系的基态性质。这一理论概念起源于 Thomas-Fermi 模型, 但是直到 1964 年, P. Hohenberg 和 W. Kohn 提出著名的 Hohenberg-Kohn (HK) 定理^[128], 才成功建立起密度泛函理论:

定理一: 对于一个不考虑自旋的全同费米子系统, 外势和总能量由基态的电子密度唯一确定。

定理二: 基态能量可以通过变分获得, 使总能量最小的密度就是精确的基态密度。

N 个电子的相互作用体系，哈密顿量可以写为：

$$H = H_{int} + V_{ext} = T + U_{ee} + V_{ext} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i V(\mathbf{r}_i), \quad (2.11)$$

其中前两项表示电子动能项加上电子之间库伦相互作用项，最后一项是外势，描述单电子在离子实的晶体场中运动。根据 HK 定理一，可以写出以下泛函：

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = G(\rho), \quad (2.12)$$

这时，基态能可以表示成如下形式：

$$\begin{aligned} E(\rho, V) &= \langle \psi(\rho) | T + U_{ee} + V_{ext} | \psi(\rho) \rangle = T(\rho) + U_{ee}(\rho) + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &= T(\rho) + \frac{1}{2} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + E_{xc}(\rho) + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \\ &\equiv F(\rho) + \int d^3\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.13)$$

不考虑自旋可定义单粒子密度为：

$$\rho(r_i) = n \int \cdots \int |\psi(r_1, r_2, \cdots, r_n)|^2 dr_1 dr_2 \cdots dr_n. \quad (2.14)$$

电子动能和电子相互作用部分关于密度的精确表达式为：

$$T_e(\rho) = \langle \psi | \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) | \psi \rangle, \quad (2.15)$$

$$U_{ee}(\rho) = \langle \psi | \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi \rangle. \quad (2.16)$$

W. Kohn 和 L. J. Sham 提出^[129]：用无相互作用的多粒子的动能泛函 $T_0(\rho)$ 代替真实动能泛函 $T_e(\rho)$ ，把差别放进未知的交换关联项 $E_{xc}(\rho)$ 中，从而转化为单电子图像：

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.17)$$

$$T_0(\rho) = \sum_i \int d^3\mathbf{r} \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}). \quad (2.18)$$

根据 HK 定理二，对 $\rho(\mathbf{r})$ 的变分可以转化成对单粒子波函数 $\varphi_i(\mathbf{r})$ 的变分，即得 Kohn-Sham 方程：

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i, \quad (2.19)$$

方程左边两项分别为电子的动能项和 $V_{KS}(\mathbf{r})$ 有效势。有效势为

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

其中包含外势，Hartree 势和交换相关势 $V_{XC}(\mathbf{r})$ 。

2.1.4 交换关联能泛函

密度泛函理论和 KS 方程为单电子近似提供了严格的理论基础，但其中的交换关联项 E_{xc} 并不能精确求解。在实际的计算过程中，计算的准确性，取决于交换关联泛函的选取。下面我们介绍两种常见的交换关联泛函：局域密度近似 (LDA) ^[129-131] 和广义梯度近似 (GGA) ^[132-136] 泛函。

空间任一点处，电子密度的微小改变，都会引起整个体系各处电荷密度的改变。假设电荷密度在空间缓慢变化， $g_r(\rho)$ 表示 $\mathbf{r}$ 处的能量泛函密度，将其做展开得：

$$g_r(\rho) = g_0(\rho) + g_1(\rho)\nabla\rho(\mathbf{r}) + \dots \quad (2.21)$$

取其首项，即为局域密度近似 (LDA)，即认为在 $\mathbf{r}$ 处的粒子的局域交换关联能只依赖于 $\mathbf{r}$ 点处的密度，且其大小与密度为 $n(\mathbf{r})$ 的均匀电子气的每个粒子的局域交换关联能相等，可表示为：

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (2.22)$$

其中 ρ 为电子密度， $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ 是交换相关能量密度。交换相关能可以写为交换项和相关项的和，

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.23)$$

现在大家广泛接受采用的是用均匀电子气的能量进行蒙特卡洛计算得到的 Ceperley-Alder 公式 ^[130,131,136]：

$$E_x(r_s) = -0.9164/r_s \quad (2.24)$$

$$E_c(r_s) = \begin{cases} -0.2846/(1 + 1.0529\sqrt{r_s} + 0.3334r_s) & r_s \geq 1 \\ -0.0960 + 0.0622 \ln r_s - 0.0232r_s + 0.0040r_s \ln r_s & r_s \leq 1 \end{cases} \quad (2.25)$$

其中 $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n(r)}\right)^{1/3}$ ， $n(r) = \left(\frac{4\pi}{3}r_s^3\right)^{-1}$ 。

对于非均匀电子气系统，或者说电荷密度在空间并不是缓慢变化时，我们将上述能量泛函密度考虑到密度的一阶项，即计入某处附近的电荷密度对交换关联能量的影响，即为广义梯度近似 (GGA)，表达式为：

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int d^3\mathbf{r} f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) \quad (2.26)$$

现在常用的广义梯度近似泛函有 Perdew-Wang (PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 等。除去 LDA 和 GGA, 常用的泛函还有 B3LYP, HSE 等^[132,134,136-138]。

目前已经有很多成熟且高效的第一性原理软件: VASP^[139], WIEN2k^[140], Quantum Espresso^[141], ABINIT^[142], BSTATE^[143] 等。

2.2 Wannier 函数

第一性原理计算的物理量都是在动量 $\mathbf{k}$ 空间 Bloch 基下定义的, 很多强关联、磁性等问题在局域基下计算更方便。我们下面主要介绍 N. Marzari 等提出的构造最局域 Wannier 函数的方法^[144,145]。

2.2.1 最局域 wannier 函数

首先用 $|\psi_{nk}(\mathbf{r})\rangle$ 表示 Bloch 函数, n 是能带指标, $\mathbf{k}$ 表示布里渊区中的 k 点; 用 $|n\mathbf{R}\rangle$ 表示 wannier 函数。他们之间的关系是

$$|n\mathbf{R}\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{nk}\rangle, \quad (2.27)$$

$$|\psi_{nk}\rangle = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |n\mathbf{R}\rangle. \quad (2.28)$$

Bloch 函数满足 $\psi_{n\mathbf{k}+\mathbf{G}} = \psi_{n\mathbf{k}}$ 的限制条件。Bloch 函数的周期部分 $u_{n\mathbf{k}}$ 具有相位自由度无法确定:

$$u_{n\mathbf{k}} \rightarrow e^{i\phi_n(\mathbf{k})} u_{n\mathbf{k}}. \quad (2.29)$$

通常这个相位不仅仅在瓦尼尔波函数上贡献一个整体相位, 还会影响瓦尼尔波函数的形状和空间分布。对于多能带系统, 这个相位变化的一般表达式为

$$u_{n\mathbf{k}} \rightarrow \sum_{m=1}^N U_{mn} u_{m\mathbf{k}}. \quad (2.30)$$

可以通过选择合适的 U_{mn} 来得到最局域 wannier 函数。SMV(Souza Ivo, Marzari Nicola 和 Vanderbilt David) 算法就定义一个判断标准, 来定义 wannier 函数的扩展:

$$\Omega = \sum_n (\langle \mathbf{r}^2 \rangle - \langle \mathbf{r} \rangle^2), \quad (2.31)$$

其中 $\bar{\mathbf{r}} = \langle \mathbf{r} \rangle = \langle n0 | \mathbf{r} | n0 \rangle$, $\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \langle n0 | \mathbf{r}^2 | n0 \rangle$ 。下面将上式分解成以下两个部分:

$$\Omega = \Omega_I + \tilde{\Omega}, \quad (2.32)$$

其中

$$\Omega_I = \sum_n (<\mathbf{r}^2> - \sum_{mR} |<mR|\mathbf{r}|n0>|^2), \quad (2.33)$$

$$\tilde{\Omega} = \sum_n \sum_{mR \neq n0} |<mR|\mathbf{r}|n0>|^2. \quad (2.34)$$

可以通过证明上面两个部分 Ω_I 和 $\tilde{\Omega}$ 均为正值。将 $\tilde{\Omega}$ 进一步分解：

$$\tilde{\Omega} = \Omega_{OD} + \Omega_D = \sum_{m \neq n} \sum_R |<mR|\mathbf{r}|n0>|^2 + \sum_n \sum_{R \neq 0} |<mR|\mathbf{r}|n0>|^2. \quad (2.35)$$

进行数值计算需要对 $\mathbf{k}$ 空间离散化，定义 $M_{mn}^{kb} = <u_{mk}|u_{n,k+b}>$ ， $P^k = \sum_n |u_{nk}><u_{nk}|$ ， $Q^k = 1 - P^k$ ，能带指标 m, n 从 1 取到 J 。离散化后的 Ω_I 和 $\tilde{\Omega}$ 具体形式为：

$$\Omega_I = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} (J - \sum_{mn} |M_{mn}^{kb}|^2) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \text{Tr}[P^k Q^{k+b}], \quad (2.36)$$

$$\tilde{\Omega} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_{m \neq n} |M_{mn}^{kb}|^2 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{b}} \omega_{\mathbf{b}} \sum_n (-\text{Im}(\ln M_{nn}^{kb}) - \mathbf{b} \cdot \bar{\mathbf{r}}_n)^2. \quad (2.37)$$

Ω_I 表示投影算符在 $\mathbf{k}$ 空间的色散，与波函数的具体规范无关的。 $P^k Q^{k+b}$ 描述 $\mathbf{k}$ 点上子空间和其临近 $\mathbf{k} + \mathbf{b}$ 点上的子空间匹配情况：匹配越好，其值越小。所以 Ω_I 越小表明整体的能带结构越光滑，波函数在 $\mathbf{k}$ 空间的平滑性越好，相应的 wannier 函数也越局域。对于独立的能带情况，能带的平滑性是固定的，所以 Ω_I 不跟随相位变化。故而只优化 $\tilde{\Omega}$ 项就可以了。对于有纠缠的能带，我们要用到 Ω_I 的物理意义来构造最局域 wannier 函数。

用 $N_{\mathbf{k}}$ 标记 $\mathbf{k}$ 点要投影的能带数，用 $F(\mathbf{k})$ 标记对应的能带波函数的希尔伯特空间；用 N 标记要投影的 wannier 能带数目， $S(\mathbf{k})$ 来表示 wannier 波函数的希尔伯特空间。要求 $N_{\mathbf{k}} \geq N$ ，必有 $S(\mathbf{k}) \subseteq F(\mathbf{k})$ 。我们要找到一个子空间 $S(\mathbf{k})$ 使得找出来的 N 条能带在全局最光滑。只需求出 Ω_I 的极小值，然后进一步对 $\tilde{\Omega}$ 进行优化得到一组么正旋转矩阵 $U(\mathbf{k})$ 使得：

$$u_{nk}^W = \sum_{m=1}^{N_{\text{max}} f k} U_{mn} f(\mathbf{k}) u_{mk}, \quad (2.38)$$

对 u_{nk}^W 做傅立叶变换，可以得到最局域的 wannier 函数，其中 W 指标表示对应于最局域瓦尼尔函数的布洛赫波函数。

在旋转布洛赫波函数的同时，可以把哈密顿量 $H_{mn}(\mathbf{k}) = \delta_{mn} E_m(\mathbf{k})$ 进行相应旋转：

$$H^W(\mathbf{k}) = U^\dagger(\mathbf{k}) H(\mathbf{k}) U(\mathbf{k}), \quad (2.39)$$

然后做傅立叶变换得到最局域 wannier 函数基下的紧束缚哈密顿量:

$$H_{mn}^W(\mathbf{R}) = \frac{1}{N_{kp}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} H_{mn}^W(\mathbf{k}) = \langle m0 | \hat{H} | n\mathbf{R} \rangle, \quad (2.40)$$

最后, 我们可以通过反傅里叶变换得到任意 $\mathbf{k}$ 点哈密顿量:

$$H_{mn}^W(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}} H_{mn}^W(\mathbf{R}), \quad (2.41)$$

得到了哈密顿量就可以获得体系的一系列性质了。

2.2.2 原子轨道 wannier 函数

最局域 wannier 函数方法在构建紧束缚哈密顿量、化学键分析、内禀反常霍尔系数计算等方面十分成功, 但是由于放开了所有对称性, 在计算 M 矩阵时使用的是倒空间中的 $\mathbf{k}$ 点, 由于没有考虑对称性, 不可避免的会引入误差, 使应该绝对能量简并的地方出现能量劈裂, 这会给构造模型哈密顿量来分析物理带来很大的问题。为了解决该问题, 可直接用原子轨道进行投影, 这要求 wannier 函数满足原子轨道的对称性。虽然相对于最局域 wannier 函数, 原子轨道 wannier 函数的局域性要差点, 但依然有很好的局域对称性。原子轨道波函数具有晶体的对称性, 因此哈密顿量很容易对角化。

我们定义 Bloch 函数为 $|\psi_{m\mathbf{k}}\rangle$, 原子轨道波函数为 $|\phi_n\rangle$, 那么 Bloch 函数到原子轨道的投影矩阵如下:

$$A_{mn}^{(\mathbf{k})} = \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \phi_n \rangle. \quad (2.42)$$

定义 Bloch 态相邻 $\mathbf{b}$ 和 $\mathbf{k} + \mathbf{b}$ 之间的交叠矩阵,

$$M_{mn}^{k\mathbf{b}} = \langle u_{m\mathbf{k}} | u_{n\mathbf{k}+\mathbf{b}} \rangle, \quad (2.43)$$

可以看出, 邻近交叠矩阵在最局域化的优化过程中具有很大的作用。

构造原子轨道 wannier 函数主要分为两个步骤。首先, 借用 SMV 的算法, 通过优化 Ω_I 最小得到一组全局最光滑连接的独立能带。只是此时我们可以用投影矩阵 $A_{mn}^{(\mathbf{k})}$ 通过么正化之后, 来作为初始的 U 矩阵。然后, 我们直接用原子轨道投影得到布洛赫波函数的么正旋转矩阵 $U(\mathbf{k})$

$$|\psi_{n\mathbf{k}}^W\rangle = \sum_m |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \langle \psi_{m\mathbf{k}} | \phi_n \rangle = \sum_m U_{mn}(\mathbf{k}) |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle. \quad (2.44)$$

对比 SMV 方法, 可以看出, 本质上两者方法是一样的, 只是这里第二步在初始化 $U(\mathbf{k})$, 没有进一步对 $\tilde{\Omega}$ 进行优化。所以, 计算原子轨道 wannier 函数比最局域 wannier 函数节约时间。

2.3 拓扑不变量

普通绝缘态是一种拓扑平庸态，而量子（反常）霍尔态和量子自旋霍尔态都属于拓扑非平庸态。量子（反常）霍尔态可以用 Chern 拓扑数 (TKNN) 来分类^[146]，Chern 数计算的是手性 (Chiral) 边缘态的条数；量子自旋霍尔态可以用 Z_2 拓扑数^[147] 来分类， Z_2 数非平庸时，体系处于量子自旋霍尔态，体系边缘会出现对称的螺旋 (Helical) 性质的边缘态。

2.3.1 TKNN 不变量

首先介绍贝利联络和贝利曲率。贝利联络的定义： $\mathcal{A}_\alpha = i \sum_{\epsilon_n < \epsilon_F} \langle u_n | \nabla_{\mathbf{k}} | u_n \rangle$ 。贝利联络的旋度定义了贝利曲率： $\Omega_{xy} = (\nabla \times \mathcal{A})_z = \partial_x \mathcal{A}_y - \partial_y \mathcal{A}_x = i \sum_{\epsilon_n < \epsilon_F} [\langle \partial_x u_n | \partial_y u_n \rangle - \langle \partial_y u_n | \partial_x u_n \rangle]$ 。

对于二维整数量子霍尔系统，Thouless 等人用线性响应理论计算^[146] 得出霍尔电导为：

$$\sigma_{xy} = i \frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \sum_{\epsilon_n < \epsilon_F} [\langle \partial_x u_n | \partial_y u_n \rangle - \langle \partial_y u_n | \partial_x u_n \rangle] = \frac{e^2}{\hbar} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \Omega_{xy} = \nu \frac{e^2}{h}, \quad (2.45)$$

其中

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d^2 k}{(2\pi)^2} \Omega_{xy} = \frac{1}{2\pi} \int d^2 k (\nabla \times \mathcal{A})_z = \frac{1}{2\pi} \oint_{\partial V} d\vec{k} \cdot \vec{\mathcal{A}}. \quad (2.46)$$

由于布洛赫函数的单值性，贝利联络沿着布里渊区边界的回路积分只能是 2π 的整数倍，即 $\frac{1}{2\pi} \oint_{\partial V} d\vec{k} \cdot \vec{\mathcal{A}} = m, (m \in \mathbb{Z})$ 。如此， σ_{xy} 就只能是量子化的，是 $\frac{e^2}{h}$ 的整数倍。整数 ν 就是所熟知的 TKNN 不变量，通常又叫第一类 Chern 数。

2.3.2 时间反演 Z_2 拓扑数

当体系中存在时间反演对称性时，贝利曲率满足： $\Omega_{xy}(k) = -\Omega_{xy}(-k)$ ，Chern 数是贝利曲率对整个布里渊区的积分，应为 0。因此对于时间反演对称的体系，需要定义新的拓扑不变量 Z_2 ^[28,147-150] 来标记拓扑性质。

首先我们来定义时间反演算符 Θ 在 Bloch 波函数下的表示矩阵，又叫缝合矩阵，一般的形式有：

$$\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k}) = \langle u_{\alpha,-\mathbf{k}} | \Theta | u_{\beta,\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.47)$$

其中 α 和 β 都是能带指标， $\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 是幺正算符，联系着两个矩阵 $|u_{\alpha,-\mathbf{k}} \rangle$ 和 $|u_{\beta,\mathbf{k}} \rangle$

$$|u_{\alpha,-\mathbf{k}} \rangle = \omega_{\alpha\beta}^*(\mathbf{k}) \Theta |u_{\beta,\mathbf{k}} \rangle, \quad (2.48)$$

并且满足 $\omega_{\beta\alpha}(-\mathbf{k}) = -\omega_{\alpha\beta}(\mathbf{k})$ 。这就意味着在时间反演不变动量 (TRIM) Γ_α 处, $-\Gamma_\alpha = \Gamma_\alpha + G$, 它的时间反演算符的表示矩阵是反对称的幺正矩阵。对于反幺正矩阵数学上可以很简单的定义 Pfaffian(Pf), 其平方就是矩阵的行列式。因此可以定义:

$$\delta_\alpha = \frac{Pf[\omega(\Gamma_\alpha)]}{\sqrt{Det[\omega(\Gamma_\alpha)]}} = \pm 1. \quad (2.49)$$

Z_2 拓扑数定义为:

$$(-1)^\nu = \prod_{\alpha=1} \delta_\alpha, \quad (2.50)$$

$$Z_2 = \nu \bmod 2. \quad (2.51)$$

按照这个新定义的 Z_2 拓扑数, 满足时间反演对称的 2D 拓扑绝缘体可以被分为两类: 普通绝缘体 $Z_2 = 0$, 和拓扑绝缘体 $Z_2 = 1$ 。

2.4 通过密度泛函理论计算拓扑不变量

1. 通过第一性原理 (密度泛函理论) 计算, 得到体系的能带和分波态密度等性质, 根据费米面附近能带交叉情况或能隙等初步判断体系是否具有拓扑性质。根据能带和态密度判断费米面附近分离的一组能带是由体系哪个原子的什么轨道贡献的。

2. 选取费米面附近的一组能带和对这一组能带起主要贡献的原子轨道, 应用上面的原子轨道 wannier 投影, 得到原子轨道 wannier 函数基下的紧束缚哈密顿量, 将根据此紧束缚哈密顿量得到的能带与第一性原理计算得到的能带进行比较, 使之尽可能匹配。

3. 运用局域的原子轨道 wannier 函数基下的紧束缚哈密顿量进行拓扑不变量的计算。

第3章 二维外尔半准金属及可调控的量子反常霍尔效应

3.1 引言

Weyl 半金属 (semimetal) 作为一种新兴的三维材料拓扑相, 近年来受到了广泛的关注^[151–159]。在 Weyl 半金属中, 在布里渊区 (BZ) 中的孤立的二重简并 Weyl 点处, 导带和价带线性交叉, 使得低能电子类似于相对论性 Weyl 费米子; 在 Weyl 半金属的表面上, 存在独特的费米弧表面态。体 Weyl 电子和表面费米弧赋予 Weyl 半金属很多非凡的性质^[32–36], 比如超高迁移率^[37]、负磁阻^[38,39]、巨大的光伏响应^[40,41] 和增强的催化性能^[42]。

是否可以将 Weyl 半金属的概念扩展到二维 (2D)? 这个扩展是一个非常重要的任务。在三维 (3D) 中, Weyl 点在拓扑上是稳定的: 任何扰动都只能使其发生位移, 但不能破坏它^[159]。然而, 在 2D 中, 由于维度的降低, 拓扑保护丢失, 稳定 Weyl 点需要额外的晶体对称性^[155]。注意, 在石墨烯和一些铁磁性材料中发现的 “Dirac” 点^[160–162] 在概念上不同于这里讨论的 Weyl 点。这些系统的节点在自旋轨道耦合 (SOC) 下是不稳定的^[28], 而这里的二维 Weyl 点对 SOC 是稳定的。此外, 如果考虑自旋的话, 石墨烯的节点是四重简并的, 而二维 Weyl 点是二重简并的。在我们的工作之前, 还没有关于二维 Weyl 半金属的报道。

实现 Weyl 半金属 (无论是 2D 还是 3D) 的一个先决条件是打破空间反演 ($\mathcal{P}$) 或时间反演 ($\mathcal{T}$) 对称性, 因为时间反演和空间反演对称性同时保持的情况下, 每个能带将至少是二重自旋简并, 其交叉点将至少是四重简并, 不是 Weyl 型。破坏时间反演 $\mathcal{T}$ 的情况, 即磁性 Weyl 半金属, 特别有趣, 因为它提供了一个研究磁性有序和能带拓扑性质之间相互作用的机会^[151,163–167]。在 2D 中, 人们的兴趣来自于在快速响应的自旋电子学纳米器件中的潜在应用, 同时也受到了最近几个 2D 磁性材料实验发现的推动, 例如 CrI_3 ^[71]、 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ ^[72] 和 VSe_2 ^[73]。

在 2D 中, 用磁有序破坏时间反演 $\mathcal{T}$ 对于量子反常霍尔 (QAH) 效应的探索也是至关重要的。在二维磁性绝缘系统中实现了 QAH 效应, 它在样品边缘具有无耗散的手性通道, 可用于制作超低功耗拓扑晶体管。迄今为止, 只有少数量子阱系统通过磁性掺杂证明了 QAH 效应^[19,168–174]。这项研究面临以下挑战。首先, 在磁性掺杂方法中, 磁性的长程有序和均匀性很难控制。因此, 在具有本征磁序的二维材料中实现 QAH 效应是非常理想的。第二, 在现有的 QAH 系统中, 边缘通道传播方向的转换需要磁化的反转, 磁化通常涉及大的外加磁场 (高于矫

顽场)。因此，为了使之能够实际应用，必须探索一种替代的转换方法。

在此，我们通过提出一种不同的物质状态，即 2D-Weyl 半准金属 (2D Weyl half-semimetal (WHS))，来解决上述这些挑战。如其名称所示，该态同时具有 Weyl 半金属 (semimetal) 和自旋完全极化的半金属 (half-metal) 的性质，即在费米能级上具有完全自旋极化的 Weyl 点，形成于单自旋通道中 (见图 3.1)。因此，该态中的低能载流子是完全自旋极化的二维 Weyl 费米子。【注：semimetal 和 half-metal 目前的中文习惯都称为“半金属”。根据 semimetal 的涵义，其性质是介于金属和固体非金属之间的一种中间态，翻译为“准金属”似乎更为恰当，而 half-metal 是完全自旋极化的铁磁体，是自旋电子学器件的理想目标材料。故 half-semimetal 这里翻译为“半准金属”，而没有使用“半半金属”。本文在单独表述 Weyl semimetal 时仍按习惯使用“外尔半金属”。】我们分析了实现 2D-WHS 态的条件，即需要平面内磁化和保持垂直镜面对称性 (即二维镜面线)。值得注意的是，我们发现破坏镜面对称性将在 Weyl 点处打开一个能隙，并将系统转变为 QAH 绝缘体，这可以通过旋转面内磁化方向很容易实现。更重要的是，我们证明了 2D-WHS 态代表了两个具有相反陈数 (即具有相反边缘传播通道) 的 QAH 绝缘体相之间的临界点。因此，适当的面内磁场可以改变 QAH 边界态的传播方向。作为一个具体的例子，我们证明了在单层 PtCl_3 中可以实现 2D-WHS 态和上述有趣的效应。我们的工作既解决了概念上的挑战，也解决了实际的挑战。它不仅揭示了物质的一种状态，而且为新的拓扑自旋电子学在纳米尺度上的应用提供了有希望的材料平台。

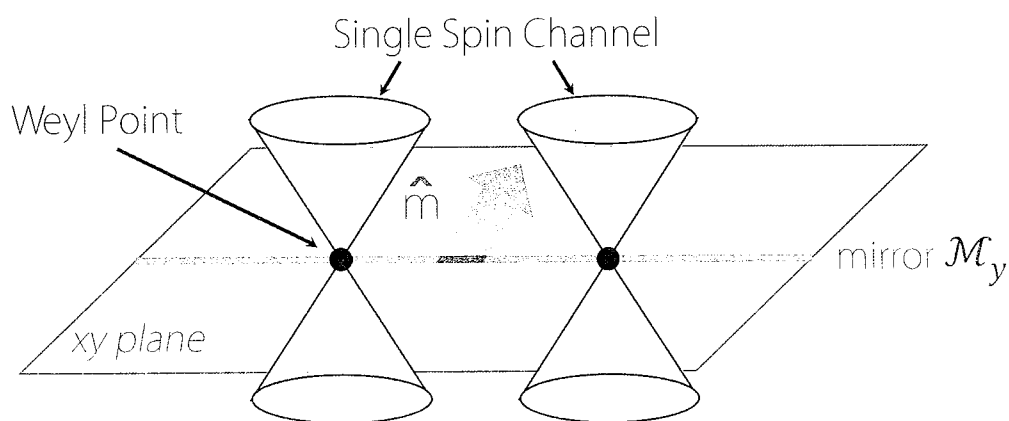


图 3.1 实现二维 Weyl 半准金属态的条件示意图。在这里，低能能带来自单自旋通道。在费米能级形成的 Weyl 点受 2D 系统的垂直镜面 (镜像线) 的保护。磁化方向必须垂直于这个镜面，以保持 M_y 。

3.2 实现二维 Weyl 半准金属态的条件

让我们从分析实现 2D WHS 态所需的条件开始。为了得到半金属 (half-metal), 我们需要铁磁有序, 这在大多数情况下是通过利用部分填充的 d 壳层过渡金属元素或 f 壳层的稀土元素来实现的。根据定义, Weyl 点是由两个带线性交叉形成的一个二重简并点。为了稳定二维的 Weyl 点, 我们需要一个对称性来解耦两个交叉带, 即如果两个交叉带具有不同的对称本征值, 那么它们的交叉点将受到该对称性的保护。注意, 添加的铁磁有序通常会破坏晶格的许多对称性, 但会保持一个垂直于磁化方向的可能反射镜面; 也就是说, 如果晶格有反射镜面, 并且磁化方向与反射镜面垂直, 那么反射镜面仍会在铁磁态中保持。因此, 如果两条能带具有相反的镜面本征值, 它们可以线性交叉形成一个 Weyl 点。我们下面讨论两种可能的情况, 这取决于磁化强度矢量 $\hat{m}$ 的方向。

情况 1: 如果 $\hat{m}$ 垂直于 2D 材料层, 即在 z 方向, 则水平镜面对称性仍会保持 (假如晶格也有这样的对称性的话)。然而, 由于整个 2D 布里渊区 (BZ) 在水平镜面下是不变的, 这种情况下的一般能带交叉给出的将是 Weyl 环而不是 Weyl 点。最近, Wang 等人提出了一种二维磁性 Weyl 环^[175], 并指出在单层 MnN 中可以实现。

情况 2: 如果 $\hat{m}$ 的方向在 2D 材料平面内, 则平面中的镜像线可以保持。在这种情况下, Weyl 点可以稳定在 BZ 中的镜像不变路径上, 如图 3.1 所示。

分析表明, 具有与情况 2 对应的磁性基态的二维铁磁材料可以实现 2D-WHS 态。此外, 我们还注意到, BZ 中的单个 Weyl 点是被禁止的^[176], 必须至少有一对 Weyl 点 (见图 3.1)。要使两个 Weyl 点固定在费米能级上, 它们需要通过某种对称操作 (不是 $\mathcal{T}$, 因为它已经被破坏) 来连接。例如, 如果系统保留空间反演, 两个 Weyl 点可以用 $\mathcal{P}$ 连接。另一个需要注意的是, 要使 Weyl 点完全暴露在费米能级处 (没有其他无关带), 最好具有色散更高、带宽更大的低能带。因此, d 元素比 f 元素是更好的选择。

综上所述, 在寻找 2D-WHS 材料时, 我们要求系统满足以下条件: (1) 二维材料必须包含过渡金属元素, 并且具有铁磁基态。(2) 在基态下, 磁化方向必须在平面上, 并保持镜像线。(3) 希望有两个接近费米能级的带在镜像不变路径上具有相反的镜面本征值。(4) 除了镜像线之外, 还必须存在另一个对称性, 它可以将镜像不变路径上的一对 Weyl 点连接起来。

3.3 材料例子-PtCl₃ 单层

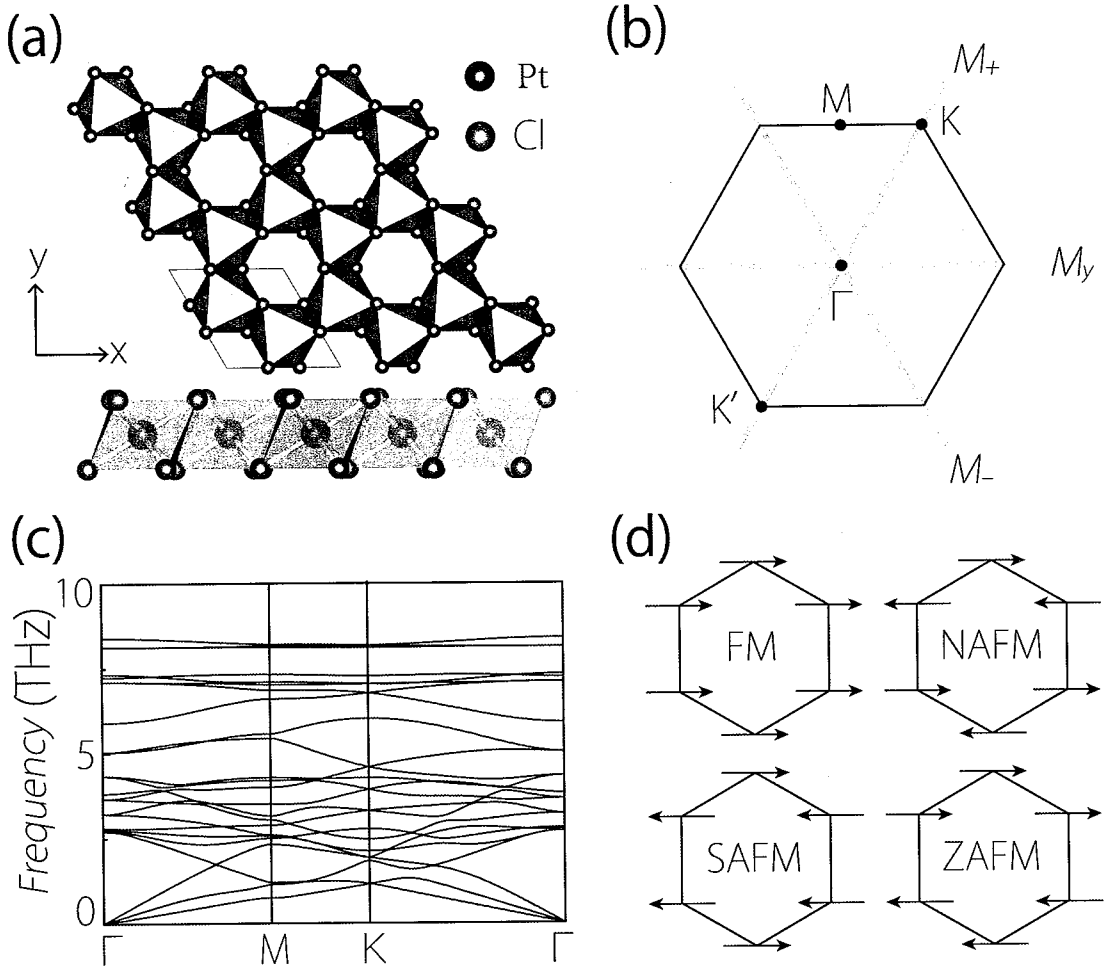


图 3.2 (a) 单层 PtCl₃ 的俯视图和侧视图，边缘共享的 PtCl₆ 八面体形成蜂窝状晶格。(b) 单层 PtCl₃ 的第一布里渊区，晶格结构的三个垂直镜像平面的方向用红线标记。(c) 单层 PtCl₃ 的声子谱。(d) 考虑了可能的磁结构：铁磁体 (FM)、Néel 反铁磁体 (NAFM)、条纹 AFM (SAFM) 和锯齿 AFM (zigzag)。磁矩在 Pt 位点形成蜂窝状晶格。

我们下面来展示单层 PtCl₃ 能作为实现 2D-WHS 的具体例子，如图 3.2(a) 所示。它由两个 Cl 原子层夹着一个 Pt 原子层组成，其中 Pt 原子形成蜂窝状晶格，每个 Pt 被六个 Cl 原子包围形成八面体晶场。它与单层 CrI₃^[71] 和 RuCl₃^[177] 具有相同的结构，实验证明后者是二维磁性材料。该晶格具有点群对称性 D_{3d} ，该点群具有旋转反射 S_6 和垂直反射镜面 M_y 两个生成元。如图 3.2(b) 所示，将这两种操作结合起来可得到另外两个反射镜面，并可得到空间反演 $\mathcal{P}$ 。根据我们的第一原理计算，优化后的晶格常数为 6.428 Å。为了确认其稳定性，我们计算了声子谱，它没有显示出虚频模式 [见图 3.2(c)]，表明单层 PtCl₃ 是动力学稳定的。此外，我们进行了第一性原理群结构搜索，发现图 3.2(a) 中的结构对于 2D PtCl₃

是全局最小值。

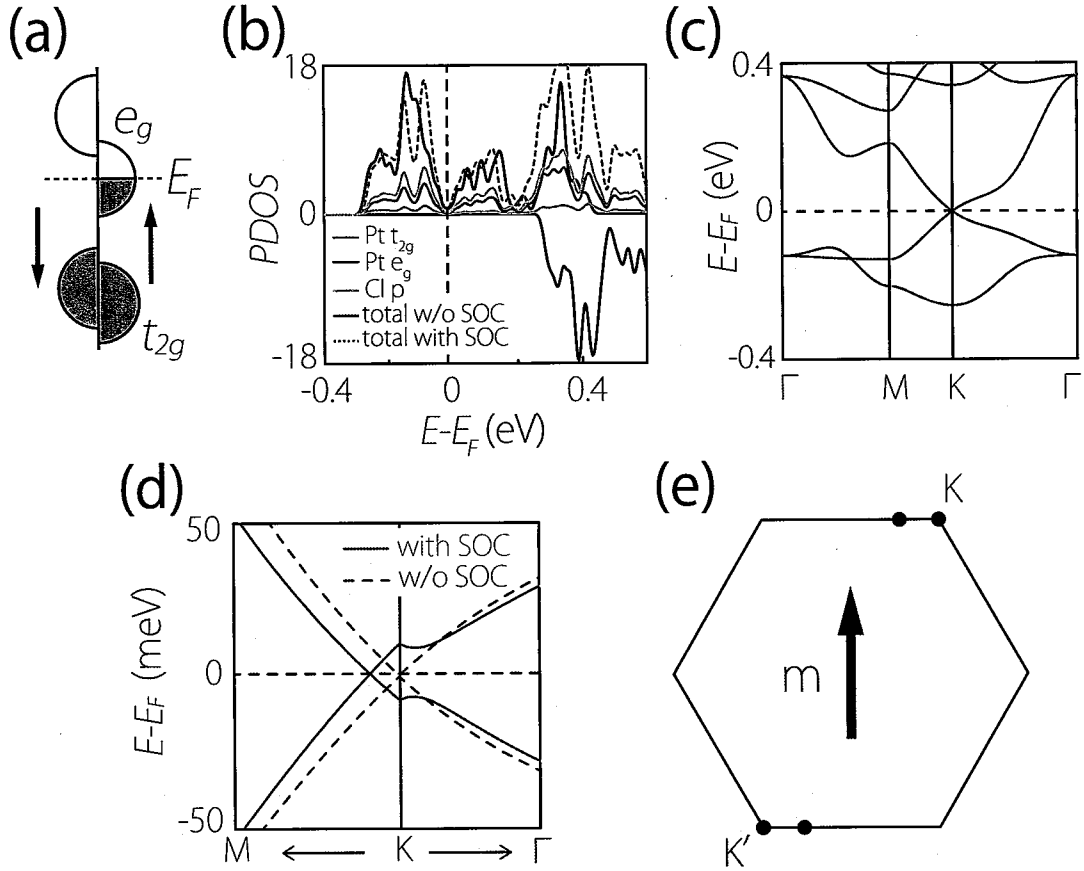


图 3.3 (a) 单层 PtCl_3 中轨道分裂示意图。(b) 单层 PtCl_3 在不同轨道上投影的自旋分波态密度 (PDOS)。(c) 无自旋轨道耦合的能带结构。红色和蓝色分别表示自旋多数 (自旋向上) 和少数 (自旋向下) 通道。(d) 围绕 Weyl 点的能带结构的放大图。红色实线 (蓝色虚线) 表示加 (不加) SOC 的能带。(e) 不考虑 SOC, 两个 Weyl 点位于 K/K' 点 (蓝色点), 在考虑 SOC (红色点) 后, 它们在镜像不变线上沿 x 方向移动。

这里, Pt 是具有部分填充 d 壳层的 $5d$ 过渡金属元素, 可以提供所需的磁性。事实上, 我们的计算表明, 与反铁磁 (AFM) 或顺磁 (PM) 态相比, 单层 PtCl_3 更倾向于铁磁 (FM) 基态 [见图 3.2(d) 和表 3.1]。此外, FM 态被发现是半金属 (half-metal), 即费米能级处具有单自旋通道, 这可以从图 3.3(b) 中的投影态密度 (DOS) 和图 3.3(c) 中的能带结构中看到。

为了理解这一点, 我们注意到在八面体晶体场中, Pt 的 $5d$ 轨道被分成 t_{2g} 和 e_g 两个群, 后者能量更高。对于具有七个价电子的 Pt^{3+} , Pt 的 t_{2g} 轨道将被完全填满。由于 PtCl_3 中的晶体场比交换场强, 因此完全填充的 t_{2g} 轨道远离费米能级。另一方面, Pt 的 e_g 轨道由一个电子填充, 因此是完全自旋极化的。由于原胞中有两个 Pt 原子, e_g 轨道支配的能带对于一个自旋通道是半满的, 对于另

表 3.1 用 GGA+SOC+ U 方法计算的几种不同磁构型单胞相对于基态 FM^y 的总能量差 E_{tot} (单位是 meV) 和这几种磁构型的平均自旋磁矩 $\langle S \rangle$ 和轨道磁矩 $\langle O \rangle$ (单位是 μ_B)。每种构型右上角字母代表磁化方向。

	FM^y	NAFM^y	SAFM^y	ZAFM^y	FM^z	FM^x	PM
E_{tot}	0.00	316.61	233.84	96.19	5.29	0.67	331.07
$\langle S \rangle$	0.76	0.80	0.78	0.77	0.76	0.76	0
$\langle O \rangle$	0.19	0.23	0.20	0.20	0.25	0.19	0

一个是空的，如图 3.3(a) 所示。费米能级周围的能带完全来自 e_g 轨道的自旋向上子带，因此使其成为具有 100% 自旋极化的半金属 (half-metal)。

接下来，我们将确定 FM 基态的磁化方向。我们通过扫描包括 SOC 的磁化方向 $\hat{m}$ 来比较能量，发现 (i) 面内磁化方向在能量上优于面外磁化方向，(ii) 面内方向中，垂直于 Pt 蜂窝晶格的扶手椅方向的能量最低（见表 3.1）。因此，三个反射镜中的一个（垂直于 $\hat{m}$ 的那个）保持在 FM 基态。基态构型周围的磁相互作用可近似由以下自旋哈密顿量描述：

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J(S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) - \sum_i D(S_i^y)^2, \quad (3.1)$$

其中 $S^{x,y}$ 是自旋算符， $\langle i,j \rangle$ 代表最近邻格点求和， J 和 D 分别代表交换相互作用和单离子各向异性的强度。 J 和 D 的值可以从第一性原理计算的结果中提取出来。将该模型近似处理成各向异性二维 XY 模型，铁磁基态居里温度可以估算为大约 200K^[178-180]。

到目前为止，我们的分析证实了单层 PtCl_3 的磁结构满足最初提出的 2D-WHS 条件。接下来，我们研究它的电子能带结构。从图 3.3(c) 的能带图中，我们观察到以下显著特征：在费米能级上，无论是有没有自旋轨道耦合，导带和价带都是线性交叉的。由于这两个交叉带是完全自旋极化的（自旋向上），交叉点是二重简并的，代表一个二维 Weyl 点。由于保留了空间反演对称性，BZ 中有一对 Weyl 点，位于镜像不变路径上 [参见图 3.3(e) 中的图示]。因此， PtCl_3 的基态确实是 2D-WHS，低能电子是 100% 自旋极化的 2D-Weyl 费米子。

3.4 有效模型

为了表征 2D-WHS 态的低能能带结构，我们构造了一个 $k \cdot p$ 有效模型。在没有 SOC 的情况下，有一对 Weyl 点位于 BZ 中的 K 点和 K' 点，类似于石墨烯，

但在这里它们是由单自旋态形成的。在没有 SOC 的情况下，电子波函数的自旋和轨道部分是分离的，因此，每个自旋通道的所有晶体对称性都被分别保留，就像对无自旋粒子一样。 $k \cdot p$ 模型中的 $\mathcal{H}_0$ 在 K (K') 处受 C_{3v} 小群的约束，有 C_{3z} 和 M_y 两个生成元。对称性约束分别为：

$$C_{3z}\mathcal{H}_0(q_+, q_-)C_{3z}^{-1} = \mathcal{H}_0(q_+e^{i2\pi/3}, q_-e^{-i2\pi/3}), \quad (3.2)$$

$$M_y\mathcal{H}_0(q_x, q_y)M_y^{-1} = \mathcal{H}_0(q_x, -q_y), \quad (3.3)$$

其中， $\mathbf{q}$ 是从 K (K') 处测量的， $q_{\pm} = q_x \pm iq_y$ 。两个 Weyl 点是靠空间反演联系在一起的。在 C_{3v} 的二维不可约表示 E 的基矢上，我们发现对于 $\mathbf{q}$ 的线性项，有效模型具有 2D-Weyl 费米子模型的形式，

$$\mathcal{H}_0(\mathbf{q}) = v_F(\tau q_x \sigma_x + q_y \sigma_y), \quad (3.4)$$

式中， v_F 是费米速度，对于 K (K') 点 τ 取 +1 (-1)， σ_i 是作用在两个基矢空间中的泡利矩阵。因此，低能电子确实类似于二维 Weyl 费米子。值得注意的是，尽管它与石墨烯的低能模型^[181] 相似，但我们这里的模型基础以及描述 2D-WHS 态的费米子是完全自旋极化的。

SOC 的引入将基态磁化方向固定到垂直于其中一个垂直反射镜的方向（这里取为 M_y ）。因此， C_{3z} 对称性已被破坏，但 M_y 仍然保留。保留的 M_y 表明自旋向上和自旋向下的能带仍然是完全自旋极化的（沿 y 方向），没有 SOC 杂化。两个 Weyl 点仍然在 M_y 上受到保护，除了它们的位置从 K 和 K' 略微移动到 M_y 不变路径 K - K' 上的一些附近点，如图 3.3(e) 所示。在有效模型的水平上，保留到 $\mathbf{q}$ 的线性阶，对于 K/K' 点 SOC 引入了下列一项作用：

$$\mathcal{H}_{\text{SOC}} = \eta \sigma_x. \quad (3.5)$$

结果， K/K' 处的原始的 Weyl 点沿 x 方向（即在镜像不变线上）移动了 $\mp \eta/v_F$ ，但没有打开能隙。这与我们的理论分析和图 3.3(d) 中的第一性原理计算结果是一致的。因此，我们可以得出结论：单层 PtCl_3 的基态确实实现了 2D-WHS 态，在 SOC 下具有一对稳定的完全自旋极化的 Weyl 点。

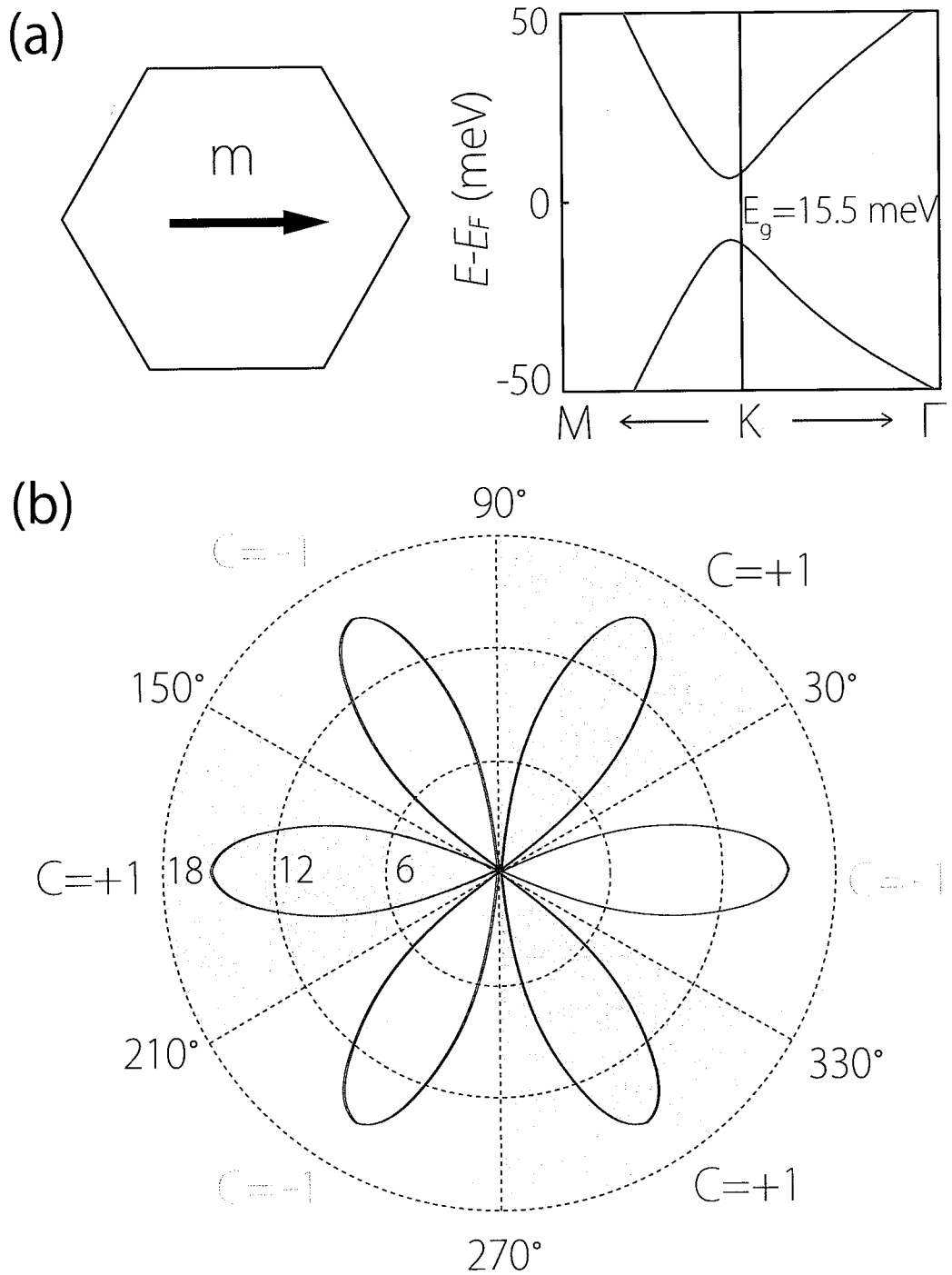


图 3.4 (a) 当磁化沿锯齿 (x) 方向进行时, 在原始 Weyl 点处会出现一个能隙。(b) 花瓣状曲线 (红线) 显示了带隙与磁化方向的方位角 ϕ 的函数关系, 其中极半径表示能隙大小 (meV)。蓝色 (橙色) 表示 Chern 数为 $C = +1$ (-1) 的区域。

3.5 可控的量子反常霍尔相

接下来, 我们研究从 2D-WHS 态到 QAH 相的转变。因为二维 WHS 中的 Weyl 点受到镜面 M_y 的保护, 破坏 M_y 通常会移除 Weyl 点并打开一个能隙。这种对称性的破坏可以很容易地通过稍微旋转 $\hat{m}$ 使其远离基态方向来实现。在有效模型的水平上, 这种效应通过添加质量项 $\mathcal{H}_\Delta = \frac{\Delta}{2}\sigma_z$ (其中 $|\Delta|$ 为间隙大小) 来表示, 这样模型就变成

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{SOC}} + \mathcal{H}_\Delta. \quad (3.6)$$

众所周知, 在 2D Weyl 点处的能隙打开将导致有限的 Berry 曲率 $\Omega(\mathbf{q}) = -2\text{Im}\langle\partial_{q_x}u_v|\partial_{q_y}u_v\rangle$, 其中 $|u_v\rangle$ 是价带的本征态。在 (原始) Weyl 点附近区域的 Berry 曲率积分给出了 $\pm 1/2$ ^[182,183] 的谷拓扑电荷, 其符号由 $\text{sgn}(\Delta)$ 确定。由于 $\mathcal{T}$ 在 2D-WHS 状态下被破坏, 因此作为 Berry 曲率在 BZ 上的积分 Chern 数 $\mathcal{C} = \int_{\text{BZ}} \Omega(\mathbf{k})d\mathbf{k}$ 通常是非零的。特别地, 由于是贝利曲率 Ω 是空间反演 $\mathcal{P}$ 的偶函数, 当两个 Weyl 点用 $\mathcal{P}$ 连接时, 两个谷拓扑电荷必须相同, 我们应该有 $\mathcal{C} = 1$ 或者 -1 。(注意, 可能存在来自更深价带的 Chern 数贡献, 尽管实际材料的可能性不大)。这一分析表明打破镜像对称将会把 2D-WHS 转换为 QAH 绝缘体。

此外, 我们还证明了二维 WHS 态必须是两个具有相反 Chern 数的 QAH 相之间的临界点。因为 2D 中的 Berry 曲率是垂直镜面 M_y 的奇函数, 所以与镜面操作相关的任何两个 QAH 相 [如图 3.5(b) 中的两个] 必须有相反的 Chern 数。因此, WHS 状态必须位于两个不同 QAH 绝缘体相之间拓扑相变的临界点。由于拓扑相变只在导带和价带接触时发生, 这一结论反过来表明, 在 2D-WHS 状态下, 能隙闭合与 Weyl 点受到对称性的保护。

为了验证在单层 PtCl_3 中的这些结论, 在图 3.4(a) 中, 我们绘制了磁化沿 $+x$ 方向 (即 Pt 蜂窝晶格的锯齿方向) 时的能带结构。显然, 有限的带隙 $\sim 15.5\text{meV}$ 在原来 Weyl 点处打开。通过第一性原理计算, 我们确认这是一个有限 Chern 数 $\mathcal{C} = -1$ 的 QAH 绝缘体。在图 3.4(b) 中, 我们将带隙和 Chern 数绘制为角 ϕ 的函数, 角 ϕ 是磁化矢量 $\hat{m}$ 的方位角, 假设 $\hat{m}$ 在平面内旋转。我们观察到能隙在 $\phi = \pm\frac{\pi}{6}, \pm\frac{\pi}{2},$ 和 $\pm\frac{5\pi}{6}$ 处消失, 此时三个垂直反射镜中的一个被保留, 并且此时系统状态对应于 2D-WHS。在这些值之间的区域中, 能隙变为非零, 对应 QAH 相, Chern 数取 $+1$ 或者 -1 。这些观察完全符合我们的理论。

QAH 相的标志是手性边缘态的存在, 即在边缘上存在单向传播的无能隙通道。图 3.5(a) 给出了从第一性原理计算获得的单层 PtCl_3 在图 3.4(a) 中的 QAH 相 (具有 $\mathcal{C} = -1$) 对应的边缘态, 这证实了每个边缘存在一个手性通道。由于边缘

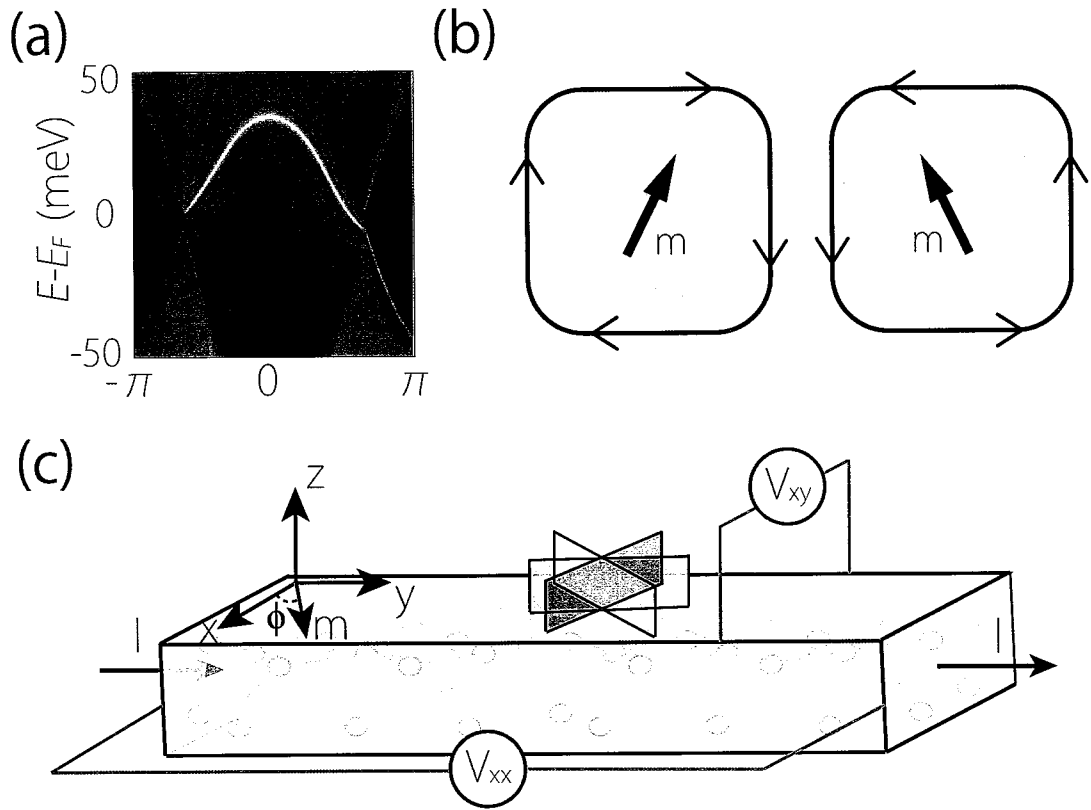


图 3.5 (a) 与图 3.4(a) 中的情况对应的边缘态, 显示了无能隙手性边缘态的存在。(b) 有限尺寸样品的俯视示意图。通过将磁化方向调整到具有相反 Chern 数的区域, 可以改变手性边缘态的传播方向。这可以通过 (c) 中的标准输运测量装置进行探测。

通道的手性是由 Chern 数的符号决定的, 所以 $C = \pm 1$ 的两个 QAH 相必须具有沿相反方向传播的边缘通道。因此, 通过调节两个 QAH 相之间的拓扑相变 (通过 WHS 状态), 可以切换边缘通道的传播方向 [参见图 3.5(b)]。如图 3.5(c) 所示, 这可以通过标准的电输运测量装置容易地检测到。

3.6 讨论和结论

首先, 这里提出的 2D-WHS 受镜面对称性的保护。因此, 在保持镜面对称性下, 施加沿平面内高对称方向的双轴应变或单轴应变, 2D-WHS 是稳定的。对于更一般的应变 (如剪切应变), 2D-WHS 态将转变为 QAH 相。应变可进一步用于调节 QAH 态的能隙。例如, 在单层 PtCl_3 上, 施加 5% 双轴压缩应变, 对图 3.4(a) 的情况其带隙可以增加至 20 meV。

第二, 电子关联效应对过渡金属化合物可能很重要, 尽管对于像 Pt 这样的 5d 元素来说它通常很弱。在这里, 我们通过密度泛函理论 + U 方法^[184,185] 来测试电子关联对单层 PtCl_3 的影响。我们发现, 当 U 值高达 2eV 时, 结果在定性上没有变化, 只有在非常大的 U ($>2.8\text{eV}$) 的情况下系统可转换为 Mott 绝缘体。由于 5d 元素的典型 U 值小于 1.5eV^[186,187], 因此本文给出的计算结果是可靠的。

第三, 我们在第二节中已经给出了实现 2D-WHS 的条件。然而, 寻找真正的候选材料仍然是一项非平凡的任务。这是因为磁性基态和低能带结构无法从材料的结构和成分中得到。我们已经研究了几种具有 CrI_3 型^[71] 晶格结构的二维材料, 但只有 PtCl_3 是处于基态的二维 WHS。例如, 我们发现单层 PtBr_3 ^[188] 在基态具有平面外磁化, 是量子反常霍尔绝缘体。另一方面, 单层 VCl_3 ^[162,187]、 OsCl_3 ^[187] 和 PtI_3 ^[188] 具有平面内磁化, 但磁化沿 x 方向, 这会破坏镜像线。所以, 当包括 SOC 时, Weyl 点是有能隙的。在未来, 高通量计算可能是寻找二维拓扑材料的一种可能途径。对于 2D-WHS 态, 可以结合智能结构搜索和磁基态确定。我们这里得到的对称性条件对简化搜索过程有很大帮助。

总之, 我们提出了一种二维物质新的拓扑态: 2D-WHS 态。这是一个非平庸的概念推广, 将 Weyl 概念从 3D 扩展到 2D, 并且得到了实现这种态的对称性条件。结果表明, 与 3D-Weyl 半金属相比, 在 2D 中失去拓扑保护实际上是一个优势: 通过对称性破缺来打开 2D-WHS 的能隙, 这提供了一条实现长期寻找的 QAH 相的途径。此外, 通过将磁性与 Weyl 带的拓扑结合, 我们通过调节磁序的方向来实现拓扑相的调控。我们证明了 2D-WHS 态是两个具有相反 Chern 数的 QAH 相之间发生拓扑相变的临界点, 因此改变手性边缘通道电子的运动的方向

只需要小范围调节平面内的磁场即可实现。实际上，这样的磁场通常比实现磁反转所需的磁场小得多。这也为新型拓扑电子器件的设计提供了一种新的机制。

第4章 二维镨基室温铁磁半导体

4.1 引言

自旋轨道耦合 (SOC) 描述了电子自旋和轨道角动量之间的相对论性相互作用^[189]。自旋轨道耦合可以导致丰富的物理现象, 如磁各向异性^[190]、自旋弛豫^[191]、磁阻尼^[192]、各向异性磁电阻^[193] 和反常霍尔效应^[194]。最近, 自旋轨道电子学 (spin-orbitronics) 一词被提出来覆盖了许多研究领域, 其中 SOC 是一个关键概念^[189,195,196]。将较强的 SOC 和磁性相结合, 可以实现一些有趣的物理现象, 包括电流驱动的磁化反转^[197-199]、畴壁移动^[200,201] 和电流驱动的 skyrmion 运动^[202-204]。过渡金属通常在自旋轨道电子学中起着重要作用。

磁各向异性是磁性材料的基本性质之一, 也是二维 (2D) 磁性半导体发展中需要大力关注的一个关键问题^[71,72,205,206]。根据 Mermin-Wagner 定理^[207], 在有限温度下, 一维或二维晶格中具有有限范围交换作用的各向同性量子海森堡模型在有限温度下既不会呈现出铁磁性也不会呈现出反铁磁性。因此, 为了在有限温度下稳定二维磁性半导体中的长程铁磁序, 使系统远离各向同性海森堡模型, 需要大的磁各向异性。

磁光克尔效应 (MOKE) 是一种基本的磁光效应, 与 SOC 密切相关。它描述了从磁性材料反射的平面偏振光变成椭圆偏振光并旋转偏振光平面的现象。MOKE 被广泛用于探测磁性材料的电子结构。人们发现了许多与 MOKE 有关的激发现象, 如量子限制效应^[208]、克尔旋转随磁层厚度的振荡^[209]、MOKE 与磁各向异性之间的强关联^[210]。由于 MOKE 在磁光存储器件读出过程中的应用, 人们一直致力于寻找克尔转角较大的磁性材料。

本章提出了三种稳定的二维镨 (Tc) 基铁磁半导体 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 , 它们与最近发现的二维磁性半导体 CrGeTe_3 ^[72] 具有相同的晶体结构。这些基于镨元素 (Tc) 的二维材料目前还没有在实验上合成。蒙特卡罗模拟给出了单层 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 的居里温度分别为 538、212 和 187K, 远远高于 CrGeTe_3 的居里温度。计算表明, 这些基于 Tc 的材料中每个 Tc 原子的自旋磁矩约为 $2\mu_B$, 轨道磁矩约为 $0.5\mu_B$ 。较大的轨道磁矩来自于部分占据的 d 轨道, 而部分占据的 d 轨道是由于这些基于 Tc 的 2D 材料中大小可比较的晶体场和电子关联作用。在这些材料中作用较大的 SOC。由于 SOC 较大, 导致了较大的磁晶各向异性 (MAE), 因此这些二维材料呈现面外磁化的 Ising 行为。此外, 这些

基于 Tc 的二维材料的克尔旋转角约为 3.6° ，远大于金属 Fe 中的 0.8° 。p 型和 n 型 TcGeTe₃ 中分别具有约为 $7.5 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 $1.1 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 的大的反常霍尔电导，与块体 Fe^[211,212] 和 Ni^[213] 中分别为 $7.5 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 $4.8 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 的反常霍尔电导大小相当。我们还讨论了这些基于 Tc 的二维铁磁材料高居里温度的微观机理。

4.2 结构及其稳定性

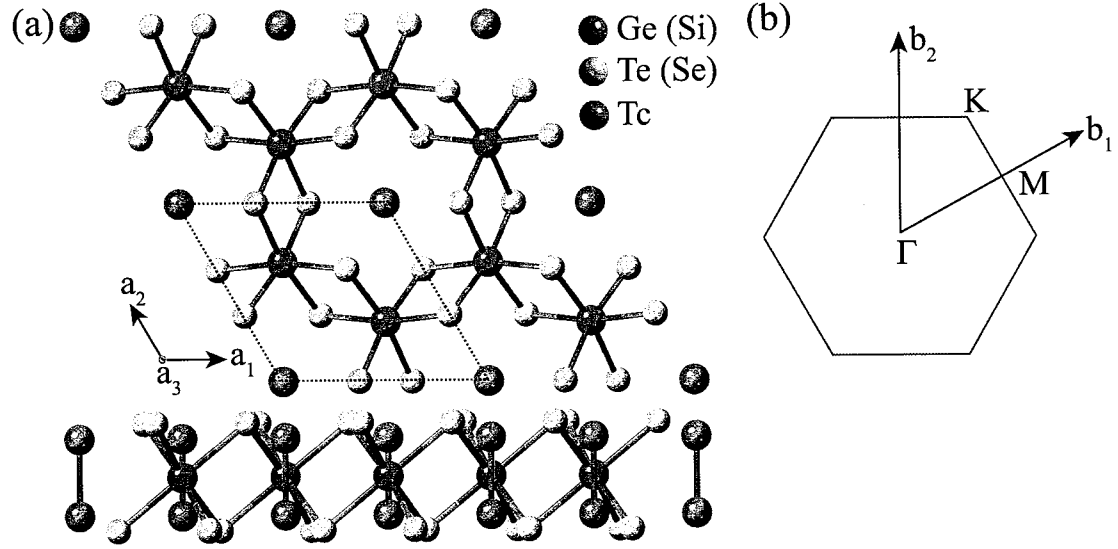


图 4.1 (a) 单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 晶体结构的俯视图和侧视图，其中 Tc 原子形成蜂窝状格子。(b) 第一布里渊区。

图 4.1(a) 展示了与单层 CrGeTe₃ 具有相同晶体结构的单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃，其空间群为 $P\bar{3}1m$ (No.191)。为了确定单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 的基态，在没有 SOC 的情况下，我们计算了铁磁 (FM) 和反铁磁 (AFM) 态的总能量作为晶格常数的函数，发现 FM 态的能量低于 AFM 态。单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 的最优晶格常数分别为 6.821、6.379 和 7.029 Å，根据原子半径判断上述结果是合理的。

为了证实这三种二维材料的稳定性，我们计算了它们的声子谱。发现整个布里渊区没有负频率模式，表明它们在动力学上是稳定的。我们用不同的电子关联 U_{eff} (1 和 3eV) 对这些结构的稳定性进行了检验，结果表明这些结构总是稳定的。为了进一步研究其热稳定性，我们使用一个包含 160 个原子的 $4 \times 4 \times 1$ 超胞进行第一性原理分子动力学模拟。在 300 和 500K 下加热 6ps，时间步长为 3fs，仅发生少量结构和能量变化，这意味着单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 是热力学稳定的。

TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 的结构稳定性也通过形成能来检验。形成能由 $E_f = E(\text{TcAB}_3) - E(\text{Tc}) - E(\text{A}) - 3E(\text{B})$ 计算, 其中 $E(\text{Tc})$, $E(\text{A})$ 和 $E(\text{B})$ 分别是块体 Tc、Ge (Si) 和 Se (Te) 晶体中每个原子的总能量。对于单层 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 得到的形成能都是负值, 分别为 $E_f = -0.856$ 、 -1.582 和 -0.694 eV。对于最近实验中发现的 CrGeTe_3 单层^[72], 通过同样的方法计算出的形成能为 -1.140 eV。与 CrGeTe_3 单层大小可比较的形成能表明, 这些基于 Tc 的二维材料在实验上也是可以实现。

4.3 大的自旋轨道耦合效应

由于 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 具有相似的性质, 我们将在下面的分析中采用 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 的计算结果, 详见文章^[214]的补充材料。用 GGA+U 方法计算了 TcSiTe_3 单层的分波态密度 (PDOS), 如图 4.2(a) 所示。由于 Tc 原子的八面体晶体场, Tc 原子的 d 轨道分为三重简并的 t_{2g} 轨道和两重简并的 e_g 轨道。对于单层 TcSiTe_3 中的 Tc^{2+} ($4d^5$), 我们得到了自旋矩 $S = 2 \mu_B$ 和轨道矩 $L = 0.6 \mu_B$ 。结果表明: 3 个自旋向上电子和 0.6 个自旋向下电子占据 t_{2g} 轨道, 0.5 个自旋向上电子和 0.9 个自旋向下电子占据 e_g 轨道。这反映了 Tc 的 $4d$ 电子的晶体场和库仑相互作用 U 大小是可比拟的。相反, 对于 CrGeTe_3 单层 (U 取 4eV) 中的 Cr^{2+} ($3d^4$), 3 个自旋向上电子占据 t_{2g} 轨道, 1 个自旋向上电子位于 e_g 轨道, 由此产生自旋矩 $S = 4 \mu_B$ 和轨道矩 $L=0$, 如图 4.2(b) 所示。这意味着库仑相互作用 U 远大于 Cr 的 $3d$ 电子的晶体场, 这些结果也可以分别对 t_{2g} 和 e_g 轨道自旋向上和自旋向下电子费米能级以下的总态密度积分得到。原子的 SOC 由 $H_{\text{SOC}} = \lambda \mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$ 计算, 其中 λ 是 SOC 的系数, $\mathbf{S}$ 和 $\mathbf{L}$ 分别表示自旋和轨道算符。由于与原子序数相关的 λ 和轨道磁矩 L 都比较大, 单层 TcSiTe_3 的 SOC 要比 CrGeTe_3 大得多。

图 4.3(a) 展示了用 GGA+U 方法计算的单层 TcSiTe_3 的电子能带结构, 表明它是一种 Weyl 半准金属, 只有一种电子自旋出现在费米能级。在高对称性路径 $K-M$ 上, 存在 Weyl 点。考虑到空间反演和 C_{3v} 对称性, BZ 内共有 12 个 Weyl 点。为了证明 SOC 的影响, 我们又用 GGA+SOC+U 方法计算了电子能带结构, 如图 4.3(b) 所示。由于包含了 SOC, 单层 TcSiTe_3 的能隙被打开。由于 GGA 型计算通常低估了带隙, 为了正确估计带隙, 我们还采用了 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 杂化泛函方法 HSE06。HSE06 计算表明 TcSiTe_3 单层的带隙变为 0.4eV , 如图 4.3(c) 所示。

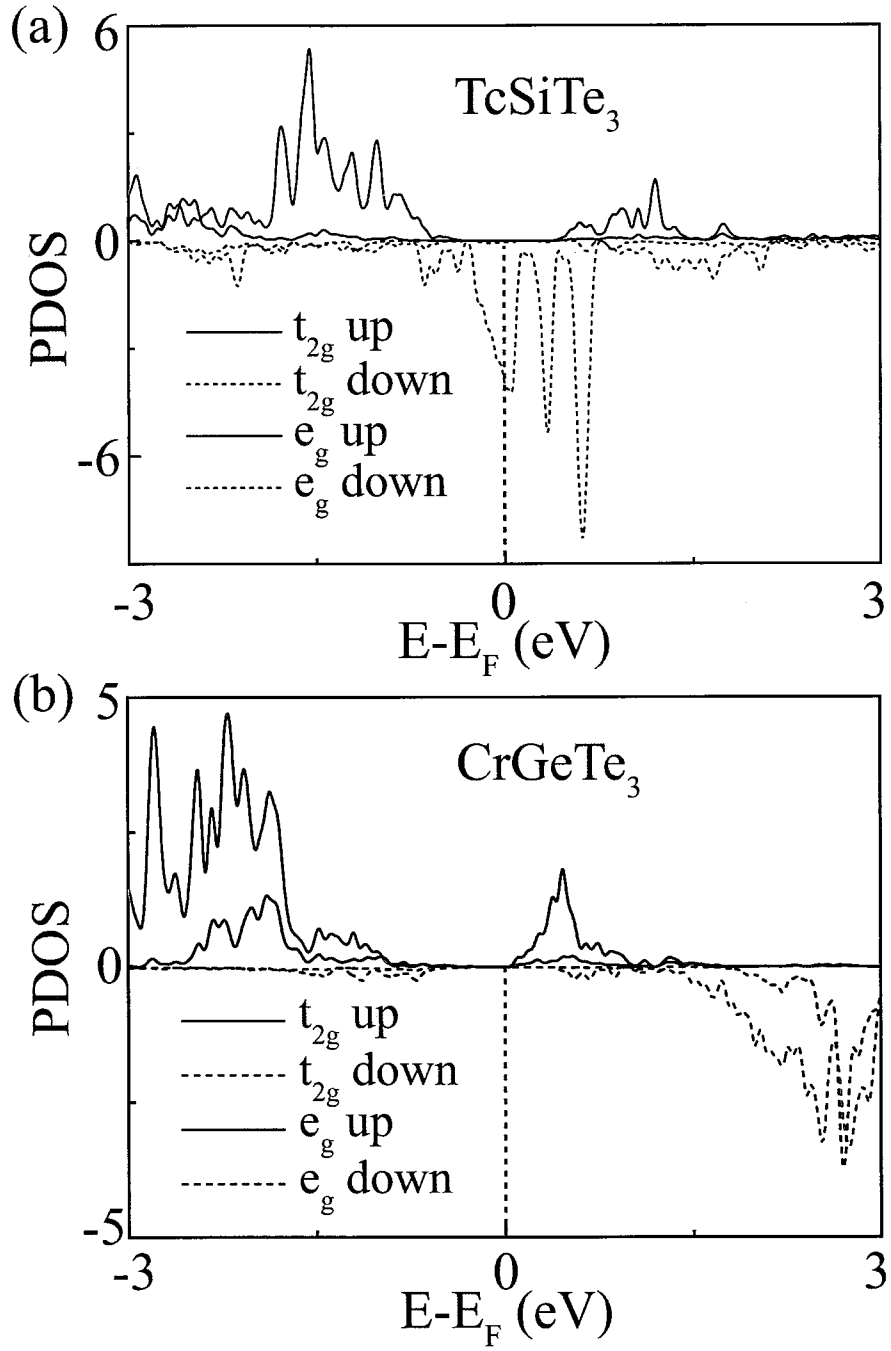
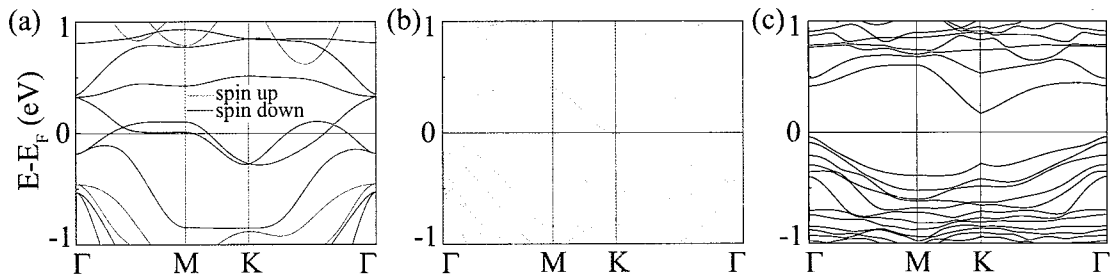

 图 4.2 单层 (a) TcSiTe_3 和 (b) CrGeTe_3 的分波态密度。

 图 4.3 用 (a) $\text{GGA}+U$, (b) $\text{GGA}+\text{SOC}+U$ 和 (c) HSE06 计算得到的单层 TcSiTe_3 的电子结构。

表 4.1 单层 TcSiTe_3 , TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 中 Tc 原子不同磁构型下单胞能量相对于基态 FM^z 的能量差 (单位: meV) (参见图 4.4(a)) 以及基态下的平均自旋磁矩 $\langle S \rangle$ 和轨道磁矩 $\langle O \rangle$ (单位: μ_B), 面外和面内单离子各项异性能差 (SIA, in meV), 交换相互作用 J (in meV) 和居里温度 T_{Curie} (in K)。也用同样方法针对单层 CrGeTe_3 ^[72] (其晶格参数采用实验值) 计算了上述各物理量的数值作为对比。

	FM^z	FM^x	FM^y	NAFM^z	SAFM^z	ZAFM^z	PM	$\langle S \rangle$	$\langle O \rangle$	SIA	J	$T_{\text{Curie}}(\text{K})$
TcSiTe_3	0.0	52.1	25.9	310.4	165.1	122.0	2000	1.866	0.540	-42.5	7.625	538
TcGeSe_3	0.0	53.6	211.9	295.3	95.9	138.0	2065	1.884	0.515	-37.7	2.997	212
TcGeTe_3	0.0	112.1	289.7	277.0	84.7	114.2	2300	1.991	0.562	-26.5	2.647	187
CrGeTe_3	0.0	3.7	3.8	143.6	84.7	4.3	6000	3.614	0.004	0.032	0.066	19

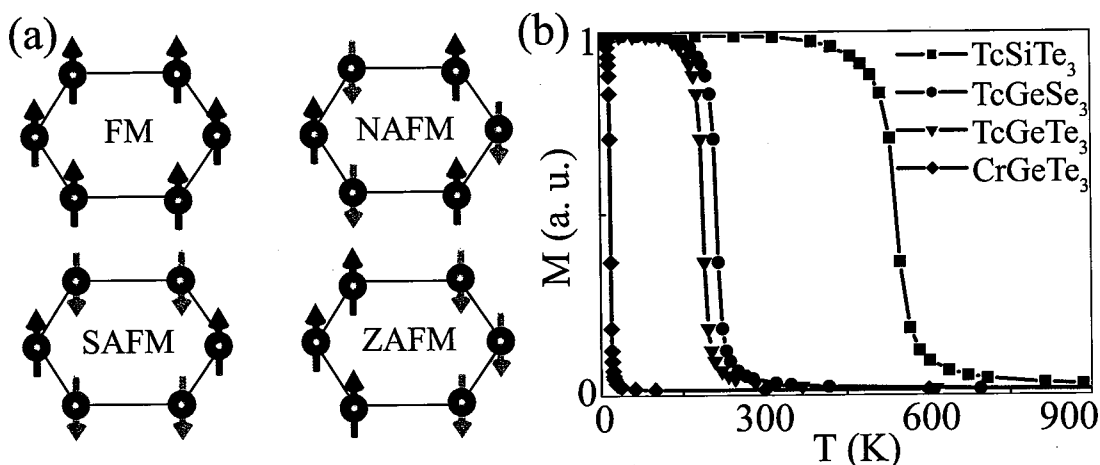


图 4.4 (a) Tc 六角格子几种可能的自旋构型: FM, Néel AFM (NAFM), 条纹 AFM (SAFM), 和锯齿 AFM (ZAFM). (b) 蒙特卡诺模拟的单层 TcSiTe_3 , TcGeSe_3 , TcGeTe_3 和 CrGeTe_3 归一化磁矩的温度依赖性。

由于 SOC 较大, 在单层 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 中期望能得到很大的磁各向异性。为了研究这些 2D 材料的磁各向异性, 我们计算了 Tc 原子在蜂窝晶格上可能的自旋构型的总能量, 包括顺磁 (PM)、FM、Néel 反铁磁 (NAFM)、条纹 AFM (SAFM) 和锯齿形 AFM (ZAFM), 如图 4.4(a) 所示。用同样的方法计算了单层 CrGeTe_3 并进行了比较。结果总结在表 4.1 中。可以看到, 在可能的自旋构型中, 面外磁化的铁磁态 FM^z 的能量最低。基于 Tc 元素的 2D 材料的面内磁化 FM^x 和 FM^y 与面外磁化 FM^z 能量差计算得到的磁各向异性能比 CrGeTe_3 大得多, 如表 4.1 中所列出的。我们进一步通过旋转磁化方向使其偏离 z 轴来计算不同铁磁态的能量, 发现 FM^z 在能量上是最有利的, 这显示了这些 2D 材料呈现 Ising 行为。计算表明, 磁各向异性起源于单离子各向异性 (SIA), 单离子各

向异性可由四个有序自旋态来计算^[215]。表 4.1 的结果表明，对于单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃，SIA 为负值且绝对值较大，这决定了其具有面外磁化的强 Ising 行为。对于单层 CrGeTe₃，SIA 可以忽略不计，接近于零，这表明了弱磁各向异性的类海森堡行为。

因此，单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 中的磁性可以用伊辛型哈密顿 $H_{spin} = -\sum_{\langle i,j \rangle} JS_i^z S_j^z$ 来描述，其中 J 表示最近邻交换积分， $S_{i,j}^z$ 是自旋算符的 z 分量， $\langle i,j \rangle$ 表示最近邻上的求和。此外， J 可以由 FM ^{z} 和能量最低的 AFM 构型之间的能量差来确定。在我们的例子中，对于单层 TcSiTe₃ 和 CrGeTe₃ 的 ZAFM ^{z} 构型能量最低，而对于单层 TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃，SAFM ^{z} 构型能量最低，如表 4.1 所示。因此，单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃、TcGeTe₃ 和 CrGeTe₃ 的 J 估算分别为 7.625、2.997、2.647 和 0.066meV。

基于上述伊辛哈密顿量和估计的交换积分 J ，我们进行了蒙特卡诺 (MC) 模拟来计算这些二维材料的居里温度^[216]。在 60×60 二维蜂窝点阵上进行了 MC 模拟，每个温度下采用 10⁶ 步。作为温度函数的归一化磁矩结果如图 4.4(b) 所示。可见，单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃、TcGeTe₃ 和 CrGeTe₃ 的归一化磁矩在居里温度分别为 538、212、187 和 19K 时迅速减小并消失。这表明单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 是高温二维铁磁半导体的潜在候选材料。

由于这些铁磁半导体中的 SOC 很大，预计会出现较大的反常霍尔电导 (AHC)。根据电子能带结构的 Berry 曲率，我们计算了固有的 AHC，如图 4.5(a) 所示。 p 型 TcGeTe₃ 的 AHC (σ_{xy}) 可达到 $7.5 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ， n 型 TcGeTe₃ 的 AHC (σ_{xy}) 可达到 $1.1 \times 10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。对于 p 型或 n 型 TcSiTe₃ 和 TcGeSe₃，其大小可达 $4 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。这些值与某些铁磁性金属的本征 σ_{xy} 相当，例如 bcc-Fe^[211,212] 的 AHC 为 $7.5 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 和 fcc-Ni^[213] 的为 $4.8 \times 10^2 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ，这是由于能带结构的 Berry 曲率所致。

在具有大 SOC 的二维铁磁材料中也可能存在大的磁光克尔效应^[217]。我们研究了单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃ 的磁光克尔效应。克尔旋转角由

$$\theta_{Kerr}(\omega) = -Re \frac{\epsilon_{xy}}{(\epsilon_{xx} - 1)\sqrt{\epsilon_{xx}}} \quad (4.1)$$

给出，其中 ϵ_{xx} 和 ϵ_{xy} 是介电张量 ϵ 的对角和非对角分量， ω 是光子能量。介电张量 ϵ 可以通过光导张量得到 $\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi i} [\epsilon(\omega) - I]$ ，其中 I 是单位张量。我们首先得到了光电导张量 σ 和克尔角 θ_{Kerr} 。对于单层 TcSiTe₃、TcGeSe₃ 和 TcGeTe₃，计算出的 θ_{Kerr} 是光子能量的函数，如图 4.5(b) 所示，我们对铁金属的计算结果和

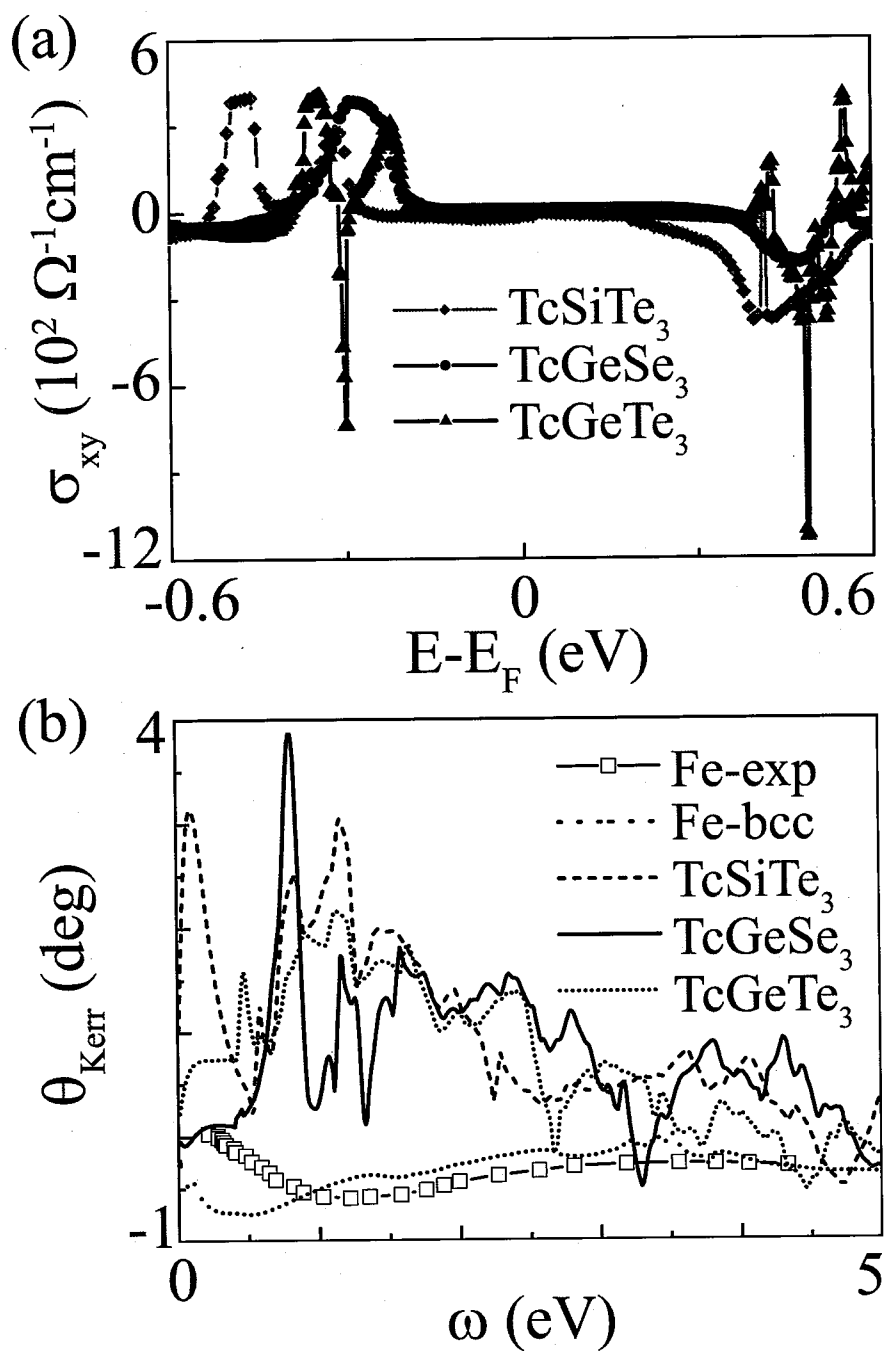


图 4.5 单层 TcSiTe_3 , TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 (a) 反常霍尔电导随化学势的依赖关系和 (b) 克尔角与光子能量的依赖关系, 其中块体 Fe 克尔角的实验值和我们计算的值也被展示出来作为比较。

表 4.2 单层 TcSiTe_3 (CrGeTe_3) 中 Si (Te) 的 p 轨道和 Tc (Cr) 的 d 轨道之间的主要跃迁矩阵元 $|V|$ 和能量差 $|E_p - E_d|$ ，单位是 eV。

monolayer		$p_z-d_{z^2}$	p_z-d_{xz}	p_z-d_{yz}	$p_z-d_{x^2-y^2}$	p_z-d_{xy}
TcSiTe_3	$ V $	0.444869	0.096455	0.254298	0.179421	0.386326
	$ E_p - E_d $	0.158048	0.118685	0.445139	0.296614	0.071643
		$p_x-d_{z^2}$	p_x-d_{xz}	p_x-d_{yz}	$p_x-d_{x^2-y^2}$	p_x-d_{xy}
CrGeTe_3	$ V $	0.447729	0.216707	0.045947	0.720887	0.055202
	$ E_p - E_d $	0.717856	1.045652	1.118030	0.627825	1.000211

先前的实验结果也包括在内，以便进行比较^[218]。可以看出，对于单层 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 ，特别是对于 1eV 附近的光子能量 ω ，获得了较大的克尔角 θ_{Kerr} 。单层 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 的最大克尔角比单层 CrGeTe_3 ^[72] 大一个数量级，大约是块体铁的五倍。

Sc	Ti 0.057 1.0	V 0.078 0.4	Cr 0.004 0.93	Mn 0.004 1.3	Fe 0.107 0.3	Co 0.233 4.0	Ni 0.090 1.8	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo 0.023 0.2	Tc 0.562 28.0	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
	Hf	Ta	W 0.021 0.5	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

图 4.6 单层 MGeTe_3 ($\text{M}=3\text{d}, 4\text{d}, 5\text{d}$ 过渡金属) 的轨道磁矩 (单位: μ_B) 和磁晶各向异性能 (MAE, 单位: meV)。化合物 MGeTe_3 是磁性材料的金属元素 M 用红色标记。MAE 是每个 M 原子的面外 (FM^z) 和面内 (FM^x) 磁构型的能量差。

4.4 居里温度增强的微观解释

与单层 CrGeTe_3 相比， TcSiTe_3 单层的居里温度增强是如何理解的？根据超交换相互作用^[219-221]，由于 Tc-Te-Tc 和 Cr-Te-Cr 键角接近 90 度，因此可以预期是铁磁耦合。Tc (Cr) 原子间的间接 FM 耦合与相邻 Tc (Cr) 原子与 Te 原子间的直接 AFM 耦合成正比。这种直接 AFM 耦合的大小可以粗略地估计为 $J = |V|^2 / |E_p - E_d|$ ，其中 $|V|$ 是 Tc (Cr) 的 d 轨道和 Te 的 p 轨道之间的跃迁矩阵元， $|E_p - E_d|$ 是 Tc (Cr) 的 d 轨道和 Te 的 p 轨道之间的能量差。通过使用最局域的 Wannier 轨道投影，可以得到二维 TcSiTe_3 和 CrGeTe_3 中的主要跃迁矩阵

元 $|V|$ 及其相应的能量差 $|E_p - E_d|$, 如表 4.2 所示。结果表明, TcSiTe_3 的直接 AFM 耦合主要由 Te 的 p_z 轨道和 Tc 的 d_{z^2} 和 d_{xy} 轨道所决定。因为 TcSiTe_3 单层的 Te 的 p_z 轨道和 Tc 的 d_{z^2} 和 d_{xy} 轨道在能量上彼此非常接近, 同时它们之间存在足够大的跃迁, 从而 TcSiTe_3 中的 Te 和 Tc 原子之间具有大的 AFM 耦合。尽管 CrGeTe_3 单层的 Te 的 p_x 轨道和 Cr 的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道之间的跃迁很大, 但由于它们之间的能量差较大, 因此 Te 和 Cr 原子之间的 AFM 耦合比 TcSiTe_3 单层要弱得多。

TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 单层中较大的轨道磁矩是唯一的吗? 为了回答这个问题, 我们研究了 $M=3d, 4d, 5d$ 过渡金属的二维 MGeTe_3 单层。轨道磁矩和磁晶各向异性能的结果如图 4.6 所示。从这些 2D 材料的自旋极化计算中, 我们发现只有 10 个是磁性的, 并在图 4.6 中将这些磁性材料的金属元素 M 用红色进行了标记。在这些磁性材料中, TcGeTe_3 的轨道磁矩最大为 $0.53\mu_B$, 比第二大的 CoGeTe_3 的轨道磁矩大两倍, 比其余 2D 材料的轨道磁矩大一个数量级。在 MAE 的结果中同样也发现了 Tc 的独特行为。如图 4.6 所示, 可以发现在这些 2D MGeTe_3 材料中, 2D TcGeTe_3 具有非常大的 MAE。

4.5 小结

利用第一性原理计算, 我们提出了三种稳定的二维伊辛型铁磁半导体 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 , 其居里温度分别为 538、212 和 187K。由于大的自旋轨道耦合, 在这些有趣的二维铁磁半导体中发现了大的磁晶各向异性能、大的反常霍尔电导率和大的磁光克尔效应。通过比较可能的 2D- MGeTe_3 材料 ($M=3d, 4d, 5d$ 过渡金属), 发现 Tc 的独特行为来源于一个非常大的轨道磁矩 $0.5\mu_B$ 。这些大的轨道磁矩来自于基于 Tc 的 2D 材料中大小可比拟的晶体场和电子关联作用。本章也讨论了高居里温度的微观机理。我们的发现提出了一系列具有较大自旋轨道耦合的磁性半导体材料, 这些材料对下一代微电子自旋电子学器件的设计具有重要的意义。

第5章 二维室温铁磁半导体和量子反常霍尔效应

5.1 引言

实现半导体和磁性结合的材料一直是材料物理学家的梦想。磁性半导体已经被证明可以在低温下工作，但还不能在室温下用于自旋电子学器件。“有可能制造出在室温下工作的磁性半导体吗？”被《Science》杂志选为125个重大科学问题之一^[57]。目前，最广泛研究的磁性半导体 (Ga,Mn)As 的最高居里温度仍然远低于室温^[222]。最近的研究表明，二维范德华材料为高居里温度的新型磁性半导体的发展提供了可能^[205]。

在二维系统中，具有非平庸拓扑结构的磁性会导致新奇的物理行为。一个例子是量子反常霍尔效应 (QAHE)，它是一种无外加磁场的量子化霍尔效应，在这种效应中，强自旋轨道耦合 (SOC) 和铁磁有序的结合可以在体态中产生带隙，而在边界产生无能隙的手性边缘态，量子化霍尔电导由边缘态携带^[13,14,24,223–225]。由于无耗散的手性边态，QAHE 在低功耗自旋电子学器件中具有潜在的应用前景^[15]。因此，寻找具有 QAHE 的材料引起了人们广泛的兴趣^[14,16–20]。受到 Haldane 开创性工作^[13] 的启发，蜂窝状晶格通常被认为是 QAHE 的合适平台。具有增强 SOC 的石墨烯，它可以是一个拓扑绝缘体^[28,226,227]，也可以通过掺杂磁性杂质或邻近效应实现 QAHE^[228–232]。

然而，目前实验中的 QAHE 只能在很低的温度下实现。在掺铬 (Bi,Sb)₂Te₃ 薄膜中在 30mK 下首先实现了 QAHE 的实验观察^[18]。随后，在掺钒 (Bi,Sb)₂Te₃ 薄膜中，在 25mK 下观察到 QAHE^[21]，后来在 Cr-V 共掺杂的 (Bi,Sb)₂Te₃ 系统中，在 300mK 观察到 QAHE^[22]。迄今为止，在掺铬 (Bi,Sb)₂Te₃ 薄膜中实现 QAHE 的最高温度约为 2K^[23]。在这些掺杂的拓扑绝缘体中，发现磁无序对观察 QAHE 的温度有显著的影响。边缘态对晶格无序具有很强的抵抗力，但受磁无序的影响很大。为了获得磁掺杂拓扑绝缘体中 QAHE 的完全量子化，在实验中通常使用极低的温度来抑制磁无序^[24]。

为了克服磁无序的影响，具有有限 Chern 数的二维本征铁磁半导体是实现 QAHE 的一种很有前途的方法。文献^[233] 讨论了具有面内磁化的 QAHE，最近在具有面内磁化的单层 LaCl 中提出了 20K 左右的 QAHE^[101]。为了 QAHE 的实际应用，人们对具有室温 QAHE 的新材料拥有很大的期待。一些铁磁过渡金属三卤化物被认为是实现 QAHE 的候选者^[234–237]，其中 PdCl₃ 单层有望成为实现高温

QAHE 的候选材料。

为了使 QAHE 材料在实验中更具可行性，我们注意到，1925 年 *Wöhler* 合成并描述了块体 PtBr_3 ^[238]，在 1969 年暗红色 PtBr_3 单晶被生长出来^[239]。本章通过第一性原理计算表明，具有蜂窝状晶格的 PdBr_3 和 PtBr_3 单层是具有平面外磁化的二维铁磁半导体，在相当高的温度下也能实现 QAHE，其中居里温度 T_C 和带隙 E_g/k_B 均高于室温。由自旋轨道耦合打开的大带隙来自多轨道电子关联。通过我们的计算，发现 PtBr_3 和 PdBr_3 单层的自由能和形成能均低于最近提出的 PdCl_3 单层^[237]，表明二维 PdBr_3 和 PtBr_3 可能是实验上实现室温 QAHE 的理想材料。

5.2 结构及其稳定性

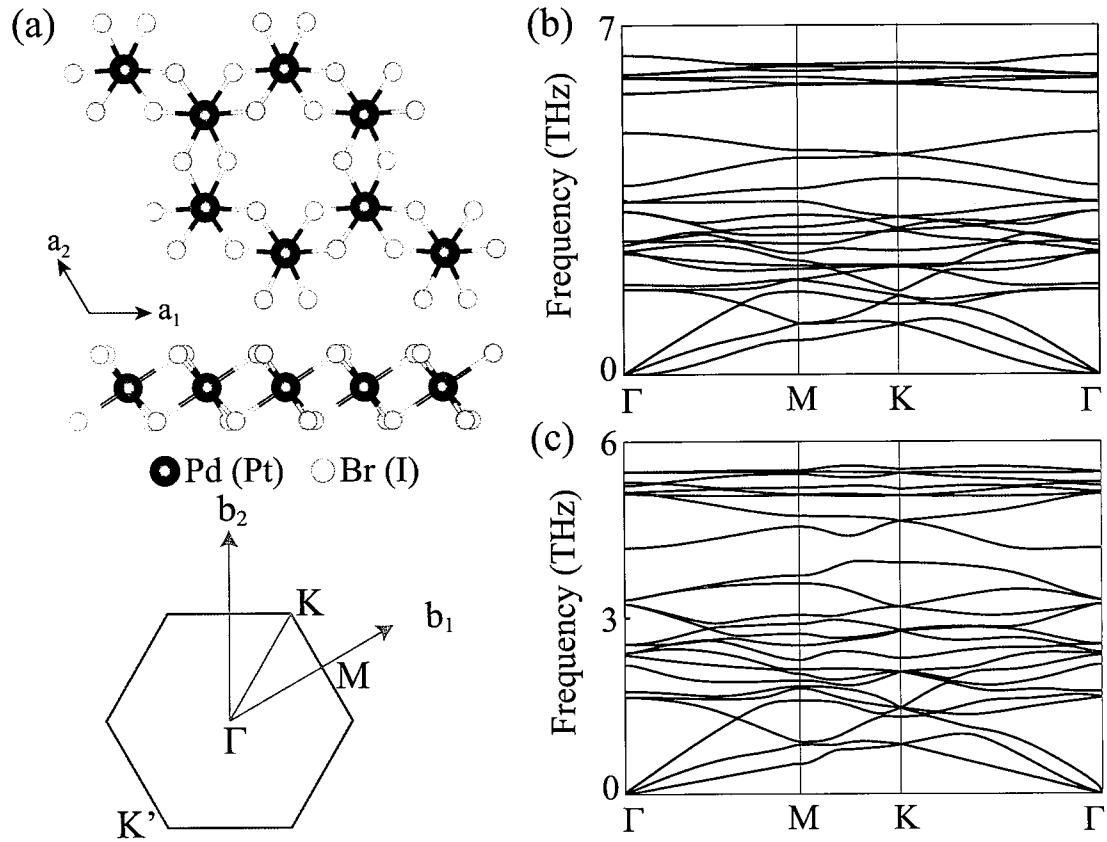


图 5.1 二维 PdBr_3 和 PtBr_3 蜂窝状单层的稳定结构。(a) PdBr_3 (PtBr_3) 单层的俯视图和侧视图，以及标记有高对称点的第一布里渊区。 Pd (Pt) 原子形成蜂窝状晶格，一个单胞含有 4 个 Pd (Pt) 原子。(b) PdBr_3 和 (c) PtBr_3 单层的声子谱。

PdBr_3 (PtBr_3) 单层的结构如图 5.1(a) 所示，其空间群为 $P\bar{3}1m$ (No.162)。每个原胞包含两个 PdBr_3 (PtBr_3) 单元，因此有两个 Pd (Pt) 原子。在 Br 围成的

表 5.1 单层 PdBr_3 , PtBr_3 , PdI_3 , PtI_3 和 PdCl_3 的形成能 E_f 。形成能是由 $E_f = E(\text{AB}_3) - E(\text{A}) - (3/2)E(\text{B}_2)$ 给出, 其中 $E(\text{AB}_3)$ 和 $E(\text{A})$ 分别是 PdBr_3 (PtBr_3 , PdI_3 和 PtI_3) 和 Pd (Pt) 晶体的总能量, 而 $E(\text{B}_2)$ 是 Br_2 (I_2) 分子的总能量。

	PdBr_3	PtBr_3	PdI_3	PtI_3	PdCl_3
E_f	-0.08	-2.41	0.13	-2.44	0.01

八面体晶体场中, 两个 Pd (Pt) 原子的 d 轨道分裂为三重的 t_{2g} 轨道和两重的 e_g 轨道, 后者能量更高。对于 PdBr_3 (PtBr_3) 单层中含有 7 个电子的 Pd^{3+} (Pt^{3+}), 由于晶体场很强, 6 个电子将填充 t_{2g} 轨道, 其余的电子将填充 e_g 轨道, 导致自旋 $S=1/2$ 。为了验证 PdBr_3 (PtBr_3) 单层的稳定性, 我们计算了其声子谱。如图 5.1(b) 和 5.1(c) 所示, 整个布里渊区没有虚频率模式, 表明 PdBr_3 和 PtBr_3 单层是动力学稳定的。

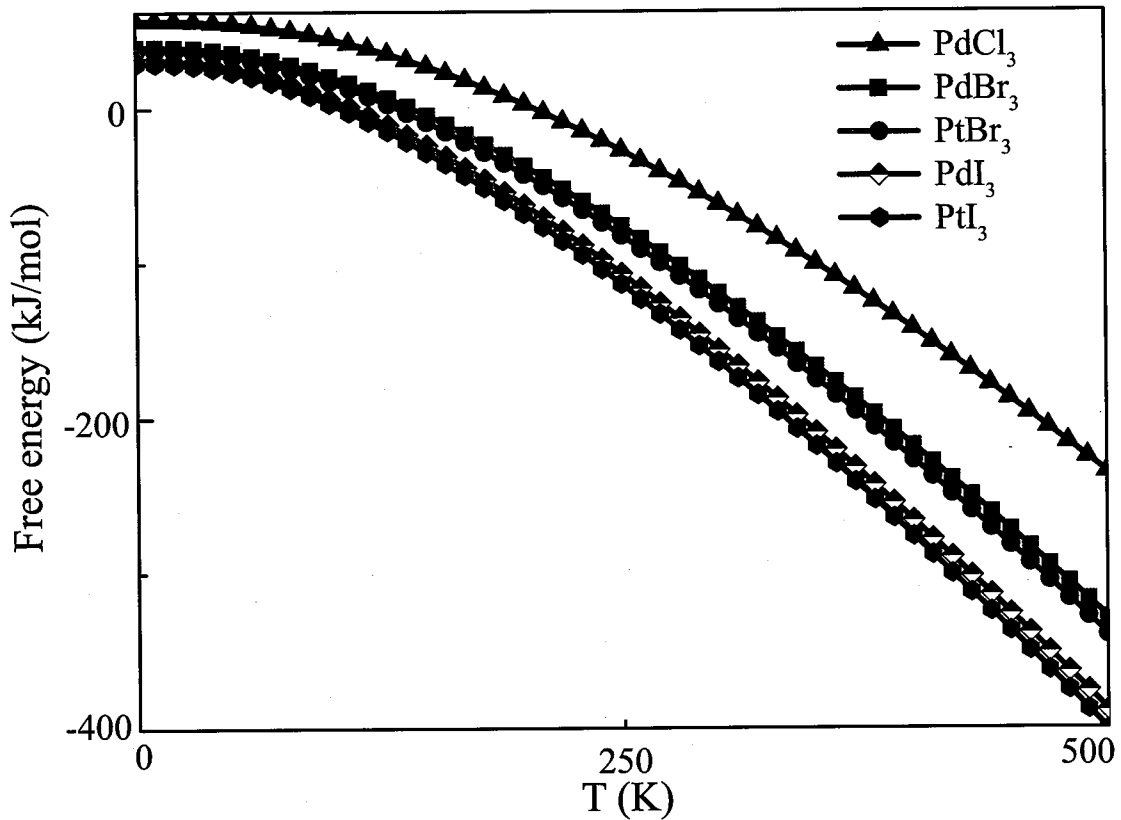


图 5.2 单层 PdBr_3 , PtBr_3 , PdI_3 , PtI_3 和 PdCl_3 温度依赖的自由能。

PdBr_3 和 PtBr_3 结构的稳定性也通过形成能 (表 5.1) 和自由能 (图 5.2) 来检验。对于 PdBr_3 和 PtBr_3 单层所获得的形成能都为负值, 分别为 $E_f = -0.08$ 和 -2.41eV , 形成能为负值表示放热反应。我们还使用与 PdBr_3 相同的方法计算了 PdCl_3 单层的形成能为 0.01eV 。单层 PdBr_3 和 PtBr_3 比 PdCl_3 具有更低的形成能,

表明单层 PdBr_3 和 PtBr_3 在实验上更可行。

5.3 室温铁磁性

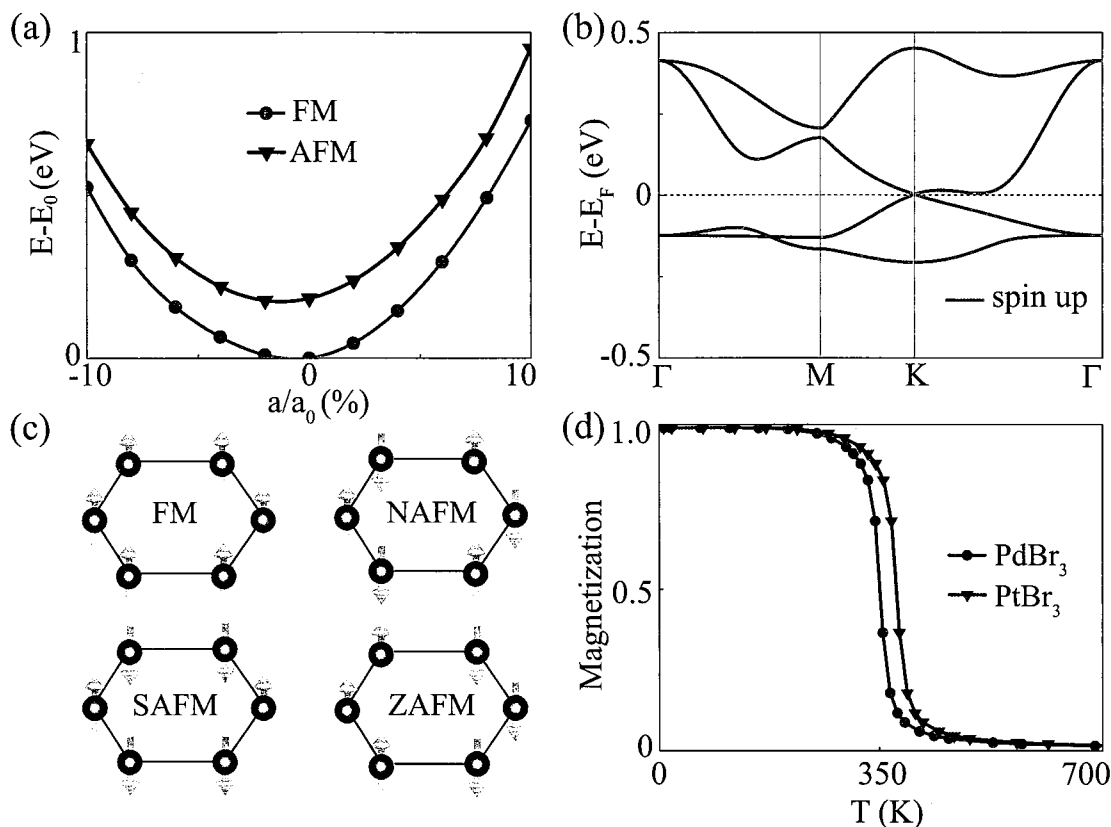


图 5.3 居里温度高于室温的自旋完全极化铁磁 PdBr_3 和 PtBr_3 单层。(a) 对于 FM 和 AFM 结构, PdBr_3 单层的总能量作为晶格常数函数的示意图。(b) 不含 SOC 的单层 PdBr_3 的能带结构, 其中自旋向下电子的能带离费米能级太远而没被包含。(c) 蜂窝晶格上 Pd (Pt) 自旋的可能构型: FM、NAFM、SAFM 和 ZAFM。(d) 用蒙特卡诺模拟 PdBr_3 和 PtBr_3 单层的归一化磁矩随温度的变化。

为了确定 PdBr_3 单层的基态, 在没有 SOC 的情况下, 我们计算了 FM 和反铁磁 (AFM) 组态的总能量作为晶格常数的函数, 发现 FM 态的能量低于 AFM 态。在图 5.3(a) 中, FM 态 PdBr_3 的平衡晶格常数为 $a_0 = 6.667 \text{ \AA}$ 。 PtBr_3 单层也具有铁磁基态, 但晶格常数较大, $a_0 = 6.732 \text{ \AA}$ 。

不含 SOC 的电子能带结构 (5.3(b)) 表明 PdBr_3 单层是 Weyl 半金属, 它在费米能级上是仅有一种自旋取向电子的半金属, 在高对称性 K 点上有一个受 C_{3v} 空间群保护的 Weyl 节点。由于空间反演对称性, 在 K' 处有另一个 Weyl 点, 总的态密度主要由 Br 原子的 p 电子和 Pd 原子的 e_g 电子贡献。

在 SOC 存在的情况下, 应考虑磁各向异性。为了确定 PdBr_3 和 PtBr_3 单层的

表 5.2 由 GGA+SOC+U 方法计算得到的几种不同 Pd (Pt) 原子自旋构型相对于基态自旋构型的单胞能量的差值 (单位: meV)。

	FM ^z	NAFM ^z	SAFM ^z	ZAFM ^z	FM ^x	FM ^y	PM
PdBr ₃	0.0	141.0	119.8	79.2	8.0	7.7	472.1
PtBr ₃	0.0	207.5	163.2	84.9	1.8	1.7	313.5
	FM ^x	NAFM ^x	SAFM ^x	ZAFM ^x	FM ^y	FM ^z	PM
PdI ₃	0.0	110.1	93.7	47.9	0.0	13.8	1306
PtI ₃	0.0	96.8	67.2	52.4	0.0	5.4	260.7

磁性, 我们计算了蜂窝晶格上不同 Pd 和 Pt 自旋组态的 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的总能量, 包括顺磁 (PM)、FM、Néel-AFM (NAFM)、条纹 AFM (SAFM) 和锯齿形 AFM (ZAFM) 构型, 如图 5.3(c) 所示, 结果总结在表 5.2 中。可以看到, 面外 FM^z 态的能量最低。我们进一步通过旋转磁化方向使其偏离 z 轴来计算 FM 构型的能量, 发现 FM^z 态在能量上是最有利的, 这显示了 PdBr₃ 单层具有伊辛行为。

因此, 有效哈密顿量可以用 $H_{spin} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J S_i^z S_j^z$ 来描述, 其中 J 表示最近邻交换积分, $S_{i,j}^z$ 是自旋算符, $\langle i,j \rangle$ 表示最近邻上的求和。 J 可以由 ZAFM^z 和 FM^z 构型之间的能量差来确定, 因为 ZAFM^z 结构具有这些 AFM 结构中的最低能量 (见表 5.2), PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的 J 分别为 79.2meV 和 84.9meV。

基于 Ising 模型进行 Monte Carlo 模拟^[216] 计算居里温度。在 60×60 二维蜂窝晶格上进行了 Monte Carlo 模拟, 每个温度 10⁶ 步。作为温度函数的归一化磁矩如图 5.3(d) 所示。结果表明, PdBr₃ 单层的磁矩在 350K 左右迅速减小, PtBr₃ 单层的磁矩在 375K 左右消失, 说明 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层在室温下可能成为铁磁半导体的候选材料。

在过渡金属化合物中, d 轨道通常不完全填满, 库仑关联 U 不可忽略。虽然 PdBr₃ 和 PtBr₃ 的 U 的精确值尚不清楚, 但 PdBr₃ 单层中 Pd 原子 4d 电子的库伦相互作用 U 应小于杂质 Pd 的 3eV^[240]。5d 电子的库伦相互作用 U 通常很弱, 合理值通常小于 1eV。因此, 在计算中, PdBr₃ 取 $U=2.5$ eV, PtBr₃ 取 $U=0.5$ eV。基于 GGA+SOC+ U 计算的 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的电子能带结构如图 5.4(a) 和 4(b) 所示。SOC 分别为 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层打开 $E_g=58.7$ 和 28.1meV 的带隙, E_g/k_B 值高于室温。由于 GGA 通常低估了带隙, HSE06 也被用来检验带隙。我们的计算表明, 对于 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层, HSE06 的带隙分别为 100.8 和 45meV。

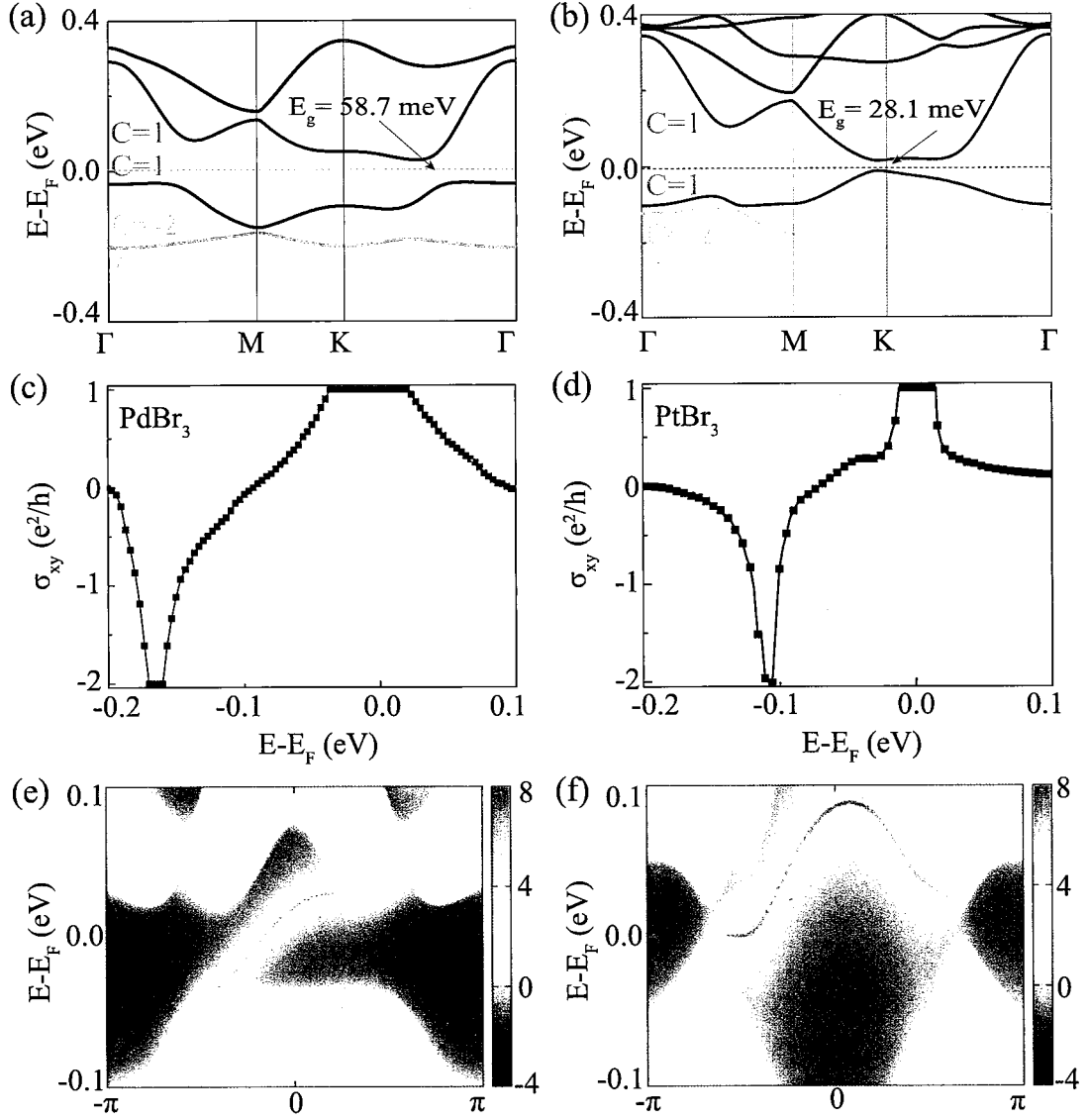


图 5.4 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层室温 QAHE。考虑 SOC 的单层 (a) PdBr₃ 和 (b) PtBr₃ 的能带结构，费米能级附近非平庸能带的 Chern 数 C 被标记出来了，其中 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的能隙分别为 58.7 和 28.1 meV。(c) PdBr₃ 和 (d) PtBr₃ 单层的反常霍尔电导随化学势的变化。(e) PdBr₃ 和 (f) PtBr₃ 单层的表面态。较暖的颜色表示较高的局域态密度，蓝色区域表示体能隙。结果是由 GGA+SOC+ U 计算得到。

5.4 室温量子反常霍尔效应

为了研究 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的拓扑性质，我们首先计算动量空间中规范不变的贝利曲率 $\Omega_z(K)$ 。拓扑非平庸能带结构的特征是非零的 Chern 数 C ，它计及了边缘态的数目。通过布里渊区上的 Berry 曲率 $\Omega_z(K)$ 积分得到的 Chern 数 C 为 1。正如非零 Chern 数所预期的那样，反常霍尔电导显示出 $\sigma_{xy} = Ce^2/h = e^2/h$ 的量化电荷霍尔平台，如图 5.4(c) 和 4(d) 所示。

二维材料的费米面可以通过栅极电压来调节。有趣的是，当电子占据数减少 1 时，Chern 数变为 -2，而当电子占据数增加 1 时，Chern 数仍为 1。当 e_g 带被半占据 ($E - E_F \approx 0.35$ eV) 或未占据 ($E - E_F \approx -0.25$ eV) 时，Chern 数变为 0，如图 5.4(c) 和 4(d) 所示。因此，可以通过 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层费米能级的轻微移动来调节反常霍尔电导。

根据体态边缘态对应原则^[241]，非零 Chern 数与出现在半无限系统体能隙内的非平庸手性边缘态的数目密切相关。如图 5.4(e) 和 4(f) 所示，有一个无能隙手性边缘态连接价带和导带。

为了验证 QAHE 对面内应变效应的稳定性，我们还计算了 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层在 5% 拉伸应变到 5% 压缩的不同晶格常数下的能带结构和霍尔电导，发现在这种情况下，能隙只发生了轻微的变化，而没有闭合，表明 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层中的 QAHE 具有很强的抗应变能力。

5.5 面外 Ising 型铁磁性

为了研究 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的 Ising 行为的可靠性，我们用同样的方法计算了 PtBr₃、PdBr₃ 和 CrI₃ 单层的磁各向异性，其中 CrI₃ 在最近的实验中已经实现。对于 CrI₃ 单层^[71,242,243]，面内和面外铁磁结构的单胞能量差约为 3.6 eV；对于 PtBr₃ 单层，单胞能量差约为 1.7 eV；对于 PdBr₃ 单层，为 7.7 eV。CrI₃ 单层具有 Ising 型的面外磁化的铁磁性。PdBr₃ 单层应具有比 CrI₃ 更强的各向异性的 Ising 铁磁性。为了研究 PtBr₃ 单层，我们采用文献^[244] 给出的哈密顿量，其中考虑了 Kitaev 相互作用和单离子各向异性，根据此哈密顿量可以很好解释 CrI₃ 的 Ising 行为^[234,242,243] 和 CrGeTe₃ 的 Heisenberg 行为^[72,207,243,245]。结果表明，对于 PtBr₃ 单层，Kitaev 各向异性和单离子各向异性均为负，这决定了 PtBr₃ 单层具有面外磁化的 Ising 行为。

为了验证库仑相互作用 U 对带隙的影响，我们用 GGA+SOC+ U 方法计算了 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的带隙。结果表明，当 U 从 2 eV 变化到 3 eV 时，PdBr₃ 单层的带隙由 61.3 meV 变化到 56.9 meV；当 U 从 0.5 eV 变化到 1 eV 时，PdBr₃ 单层的带隙由 28.1 meV 变化到 33.7 meV。在所有情况下，半导体性质都保持不变。注意，这里使用了 4d 和 5d 过渡金属的典型 U 值。GGA 方法通常低估了带隙，而杂化泛函（如 HSE06）方法可以给出接近实验结果的值。用 HSE06 方法，我们发现 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的带隙分别为 100.8 和 45 meV。因此，PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的半导体态是鲁棒的。

SOC 导致了带隙打开。Pd (4d) 原子的 SOC 比 Pt (5d) 原子的 SOC 小得多。然而, 可以看到 PdBr₃ 具有较大的带隙 [图 5.4(a)]、PtBr₃ 有较小的带隙 [图 5.4(b)]。为了理解这一难题, 我们通过 GGA+SOC+*U* 计算, 研究了 PdBr₃ 和 PtBr₃ 单层的能隙对库仑相互作用 *U* 的依赖性。产生于 SOC 的能隙随着库仑相互作用 *U* 的增加而增大。考虑相同自旋 σ 的轨道之间的库仑相互作用, 由 $H_{l^z\sigma} = (U' - J_H)(\bar{n}^2 - \frac{1}{4}\lambda_{SO}^2(l^z)^2\sigma^2(\delta n)^2)$ 给出, 其中 *U*(*U'*) 是轨道内(之间)的库仑排斥, *J_H* 是轨道之间的 Hund 耦合。在原子极限下有如下关系 $U = U' + 2J_H$ [246]。为了补偿这种相互作用, SOC 引起的能带分裂将随着 *U* 的增加而增加。在含 Fe 杂质的 Au 金属的自旋霍尔效应中也讨论了库仑相互作用引起的 SOC 的增强(重正化效应) [247]。增加 *U* 将产生增强的 SOC, 这将导致带隙的增加。4d 化合物 PdBr₃ 具有较大的带隙和各向异性, 主要是由于 PdBr₃ 中 Pd 原子较大 *U* 值导致较大的重整化 SOC 效应。计算结果表明, 当 PdBr₃ 单层的库仑相互作用范围为 1 ~ 3eV 时, 居里温度变化范围为 310 ~ 383K; 当 PtBr₃ 单层的库仑相互作用范围为 0 ~ 1eV 时, 居里温度变化范围为 340 ~ 400K, 远高于室温, 而在这两种情况下, QAHE 都是保持的。

用与单层 PtBr₃ 和 PdBr₃ 相同的方法计算了单层 PdI₃ 和 PtI₃。单层 PdI₃ 和 PtI₃ 声子谱没有虚频率, 这表明它们也是动力学稳定的。这两个单层的稳定性也由形成能(表 5.1)和自由能(图 5.2)来保证。单层 PdI₃ 和 PtI₃ 均表现出面内磁化, 居里温度估计 [248] 分别为 150 和 164K, 比目前实验中获得的磁性半导体材料的居里温度高。

基于二维室温铁磁半导体的 QAHE, 可以设计出新的自旋电子学器件。例如, 通过在双层结中的磁和自旋轨道邻近效应, 我们可以设计新的功能自旋电子学器件并可能克服各种制约 [249]。

5.6 小结

在第一性原理研究的基础上, 我们提出了单层 PdBr₃ 和 PtBr₃ 是居里温度分别为 350 和 375K 的室温面外磁化铁磁半导体。室温 QAHE 也可在二维 PdBr₃ 和 PtBr₃ 中实现, 由 GGA 方法计算的能隙分别为 58.7 和 28.1meV, 由 HSE06 方法得到的能隙分别是 100.8 和 45meV。大的带隙来自多轨道电子关联。块体 PtBr₃ 在很久前就已经被合成。因此, 通过一些努力, 二维 PtBr₃ 晶体的合成也应可以实现。我们期望本章所预测的二维室温铁磁半导体 PdBr₃ 和 PtBr₃ 具有 QAHE 的特性, 能够很快应用于实验中。利用具有 QAHE 的室温铁磁半导体材料, 在自

旋电子学器件和无损耗器件的开发方面有望取得令人瞩目的进展。

第6章 碳硯：具有 sp 、 sp^2 和 sp^3 化学键的拓扑节线碳

6.1 引言

碳是一种用途极其广泛的元素，它可以形成 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化键，具有很强的与其它元素结合的能力，形成无数具有化学和生物多样性的有机化合物，从而导致了现在五彩缤纷的世界。自 20 世纪 80 年代以来，人们合成了富勒烯^[75]、碳纳米管^[76]、石墨烯^[77] 等几种新的碳同素异形体，激发了人们在过去几十年中寻找碳的新结构的无数尝试。根据萨马拉碳同素异形体数据库 (SACADA)^[78]，除了上述著名的结构外，已经有 500 多个碳同素异形体在理论上被提出，其中只有一些碳的同素异形体，如一维 sp 杂化的 carbyne^[79]、二维 $sp-sp^2$ 杂化的 graphdiyne^[80] 和三维 sp^3 杂化的 T-Carbon^[81,82] 等，在实验室中被成功合成。此外，还有许多具有 sp^2 ^[83]、 sp^3 ^[84]、 $sp-sp^3$ ^[85,86]、 sp^2-sp^3 ^[87-89] 等杂化键的碳同素异形体被预测出来。然而，目前还没有在一个结构中同时含有 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化键的碳同素异形体被报道过，这种碳的同素异性体可能显示出非常有趣的物理和化学性质。

本章中提出了一种新的碳同素异形体，它由碳原子的三种杂化化学键 sp 、 sp^2 和 sp^3 组成，因在一个结构中同时包含有炔、烯和烷键因而被命名为 Carboneyane (中文名碳硯)。碳硯具有能量、动力学和热力学稳定性，以及很低的密度 (1.43g/cm^3)。它有一个简单的空间群 $C2/m$ ，是一个拓扑金属，有一对节点线穿过整个布里渊区 (BZ)。此外，由于其蓬松的结构，我们发现碳硯是一种很有前途的锂、钾、镁原子存储材料和锂、镁离子电池负极材料，具有广阔的潜在应用前景。

6.2 结构及其稳定性

碳硯的几何结构如图 6.1 所示。它是具有 12 号空间群 ($C2/m$) 的底心单斜晶格，具有两个基本对称性：空间反演对称性 P 和镜面对称性 M_y 。原胞中包含 8 个 C 原子，其中 3 个正格矢是 $\vec{a}_1=(a/2, -b/2, 0)$ ， $\vec{a}_2=(a/2, b/2, 0)$ ， $\vec{a}_3=(c\times\cos\beta, 0, c\times\sin\beta)$ ，其中 $a=8.82\text{Å}$ ， $b=5.09\text{Å}$ ， $c=4.96\text{Å}$ ， $\beta=91.49^\circ$ 。按成键性质可将碳硯中的碳原子分为三类，其中 C1、C2、C3 分别用红色、绿色和蓝色表示，分别代表 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子，其中 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化碳原子数之比为 1:2:1。

表 6.1 总结了立方和六方金刚石^[250]、石墨、T-碳^[81]、石墨炔^[80] 和碳硯的平衡态密度 (ρ)、键长 (d)、结合能 (E_{coh})、体积模量 (B) 和杂化化学键，以供

表 6.1 立方和六方金刚石、石墨、T-碳、石墨炔和碳砚的平衡态密度 (ρ)、键长 (d)、结合能 (E_{coh})、体积模量 (B) 和化学键。

Structure	$\rho(g/cm^3)$	$d(\text{\AA})$	$E_{coh}(eV/atom)$	$B(10^2 GPa)$	bonds
c-diamond	3.52	1.544	7.76	4.64	sp^3
h-diamond	3.52	1.539, 1.561	7.73	4.30	sp^3
graphite	2.22	1.422	7.89	2.94	sp^2
T-carbon	1.50	1.502, 1.417	6.57	1.69	sp^3
graphdiyne		1.233-1.432	7.11		$sp-sp^2$
carboneyane	1.43	1.218-1.544	6.92	1.40	$sp-sp^2-sp^3$

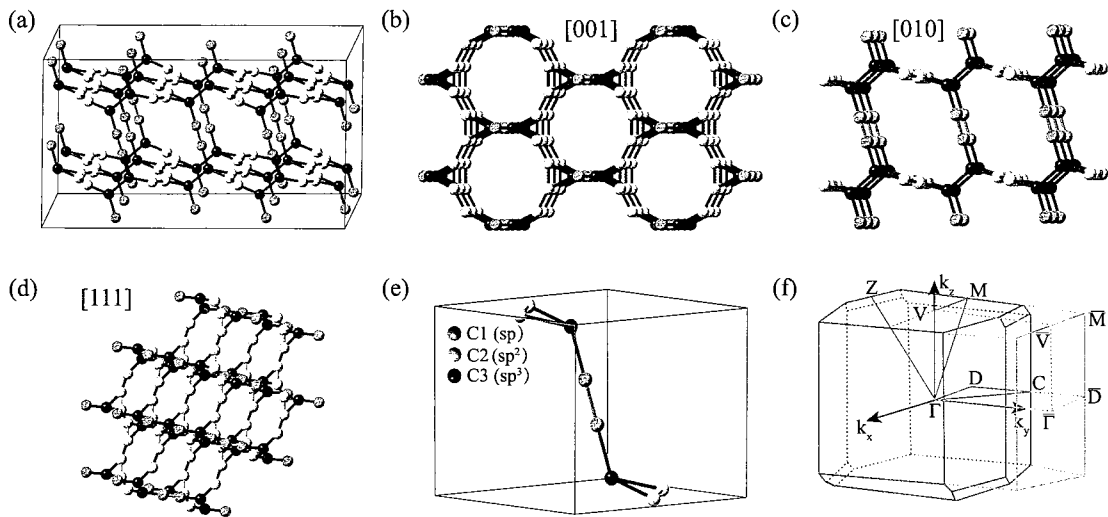


图 6.1 (a) 碳砚的几何结构, 以及 (b) [001], (c) [010] 和 (d) [111] 方向的视图。(e) 碳砚的原胞, 其中碳原子按成键性质分为三种类型 C1、C2、C3, 红色、绿色和蓝色的键分别代表三键、双键和单键。(f) 布里渊区中的高对称路径 (红线), 以及 (010) 面的投影表面 BZ (绿色矩形)。

比较。请注意, 这里提供的所有数据都是我们自己使用与碳砚相同的方法获得的, 因此可以在相同的水平上进行合理的比较。

计算结果表明, 在 GGA 水平上, 碳砚的每个原子内聚能为 6.92eV, 比 T-碳高出约 0.35eV/原子, 表明该结构是可以合成的。由于其蓬松的结构, 碳砚在金刚石、石墨和 T-碳中具有最小的密度和体积模量。

碳砚的几何结构在能量上是稳定的, 每个原子的最低能量为 -8.27eV, 低于 T-碳, 但高于其他碳同素异形体, 说明它是热力学亚稳相, 如图 6.2(a) 所示。如图 6.2(b) 所示, 通过计算碳砚的焓, 发现很明显, 碳砚的焓低于 T-碳, 这表明它比 T-碳更稳定, 更容易形成。在压强低于负 14.2GPa, 碳砚似乎比金刚石更稳

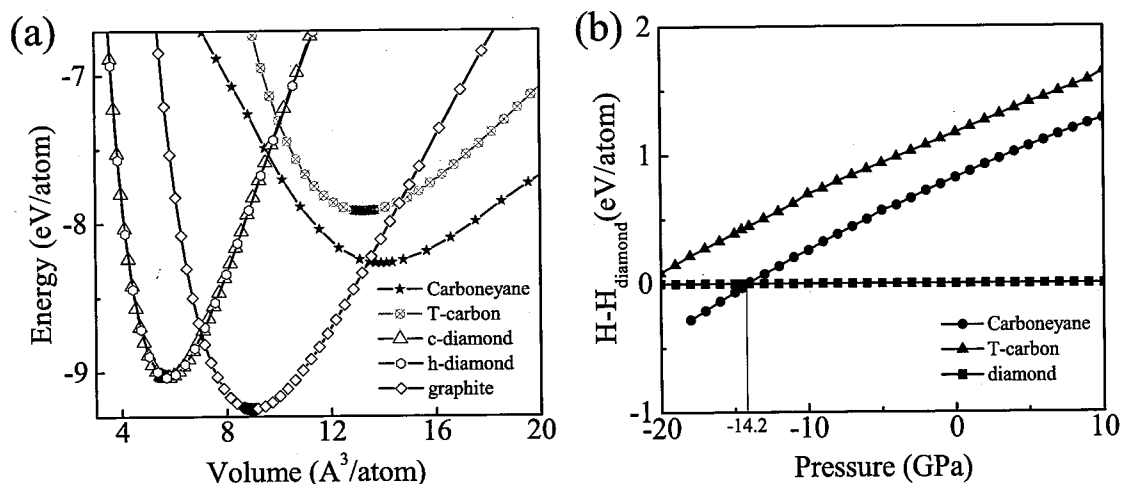


图 6.2 (a) 碳砷、T-碳、立方金刚石 (c-金刚石)、六角金刚石 (h-金刚石) 和石墨的每个原子总能量与每个原子体积的函数。(b) 碳砷和 T-碳每个原子相对于金刚石的焓值 (H) 与压力的函数关系。

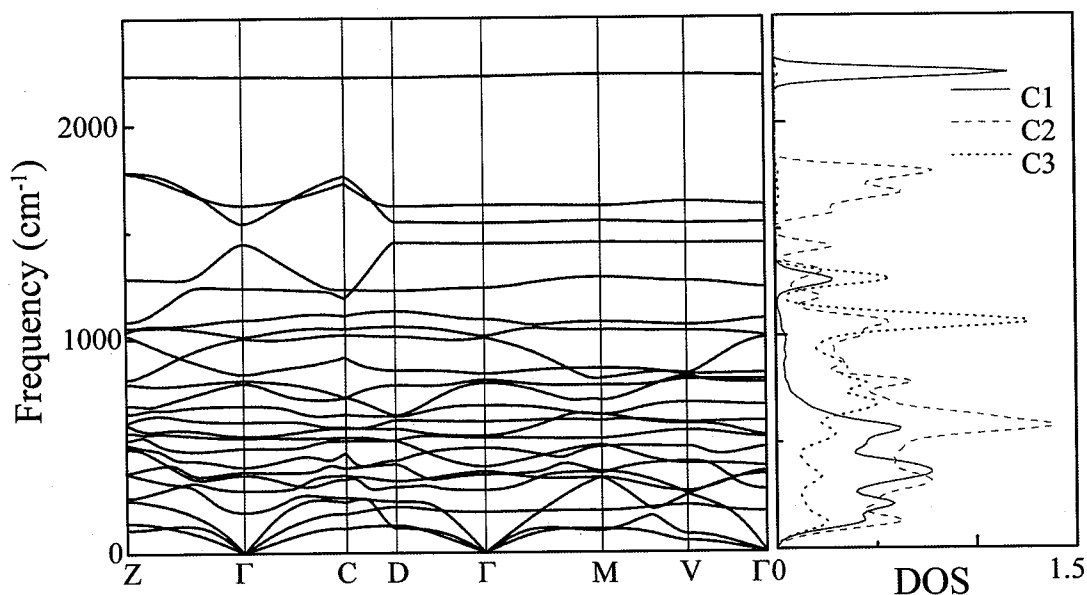


图 6.3 碳砷的声子谱和声子态密度。

定,因为在这种情况下,相对焓值变为小于零。为了证实碳砷的动力学稳定性,计算了其声子谱和声子态密度 (DOS),如图 6.3 所示。考虑到同素异形体中碳碳单、双、三键的成键性质,可以很好地解释所得到的声子本征值。在声子频率 2200cm^{-1} 左右可观察到由碳碳键长为 $1.218\text{\AA}$ (C1-C1) 三键引起的振动模式,碳碳键长为 $1.355\text{\AA}$ (C2-C2) 双键对应的声子振动频率主要分布在 1700cm^{-1} ,碳碳键长大于 $1.36\text{\AA}$ (C3-C3) 的单键振动模式分布在 1050cm^{-1} 左右。这三种化学键结合的振动模式在 800cm^{-1} 以下。在整个 BZ 中没有观察到负频率声子,表明碳砷是动力学稳定的。为了进一步研究热稳定性,我们使用包含 128 个碳原子

的 $2 \times 2 \times 2$ 超胞进行从头算分子动力学模拟。在 500 K 和 1000 K 下以 3 fs 的时间步长加热 9 ps 后, 没有发生结构变化, 表明碳砚可在实验上合成。

6.3 化学键成键性质

为了研究碳砚的力学性能, 计算了碳砚的弹性常数, C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} 、 C_{15} 、 C_{35} 和 C_{46} 分别为 236.4、447.8、426、95.2、82、20.1、86.8、58.4、7.9、34.9、26.2、82.7 和 22.1 GPa。这些值符合单斜晶系力学稳定性的标准^[251]。在 Voigt-Reuss-Hill 近似^[252] 中, 我们可以获得碳砚的体模量 (B) 和剪切 (G) 模量, 分别为 140 和 74 GPa。计算出的 B/G 比为 1.89, 表明碳砚是易延展的, 因为高 (低) B/G 值与延展性 (脆性) 有关, 根据普氏法则^[253], 区分延展性和脆性材料的临界值约为 1.75。碳砚的杨氏模量 E 和泊松比 ν 由 $E = 9BG/(3B + G) = 189$ GPa, $\nu = (3B - 2G)/[2(3B + G)] = 0.275$ 给出: 与 T-碳的 0.318 相比, 碳砚泊松比较小, 表明碳砚中的键更具方向性。

为了更好地理解碳砚中电子的成键性质, 我们计算了电子电荷密度、差分电荷密度 (EDD) 和电子局域函数 (ELF), 如图 6.4 所示。EDD 图反映了电子密度随化学键的变化, 因为 EDD 是通过从碳砚的自洽电子密度中减去重叠的原子电子密度来绘制的。ELF 图谱对基本化学键给出了清晰、定量的描述, ELF 值高 ($0.5 < \text{ELF} < 1$) 表明形成了共价键^[254-256]。从图 6.4(a) 和 (b) 中注意到, 碳砚中的电子在 (001) 平面沿着包括 sp^2 碳原子的扶手椅 (y 轴) 方向和 (010) 平面上沿着包含 sp 和 sp^3 碳原子的锯齿形 (z 轴) 方向分布。从图 6.4(c) 和 (d) 所示的 EDD 图中, 我们可以看到碳碳三键之间形成了更大的电子密度。同时, 从图 6.4(e) 和 (f) 所示的 ELF 图中, 我们发现碳碳三键之间电子密度存在明显的局域化增强, 这比碳碳单键和双键之间的局域化要大。结果表明, 杂化键 sp 、 sp^2 和 sp^3 在碳砚中的结合强度不同, 其中 sp 键最强, sp^2 和 sp^3 键结合强度相当。

为了给可能的实验检验提供更多的信息, 我们还用波长为 1.54 Å 的 x 射线模拟了碳砚的 x 射线衍射 (XRD) 光谱, 结果如图 6.5 所示。x 射线衍射峰 2θ 出现在 (001) 面 17.9° , (110) 面的 20.1° , (201) 面的 26.7° , (111) 面的 27.2° , (201) 面的 27.5° , (020) 面的 35.1° , (002) 面的 36.2° , (311) 面的 39.4° 和 (220) 面的 40.8° 。有趣的是, 在不同碳浓度的阿拉斯加 A、B 和 C 的爆轰碳烟灰样品中^[257], 实验 XRD 谱的最显著特征是 26.7° 左右的峰值, 与我们计算出的碳砚的一个 XRD 峰很好地吻合。此外, 爆轰烟尘的 35.1° 和 39.4° 附近的实验峰也与碳砚的计算值吻合。这一观察结果表明, 碳砚可能是爆轰烟尘中碳结构的候选者。

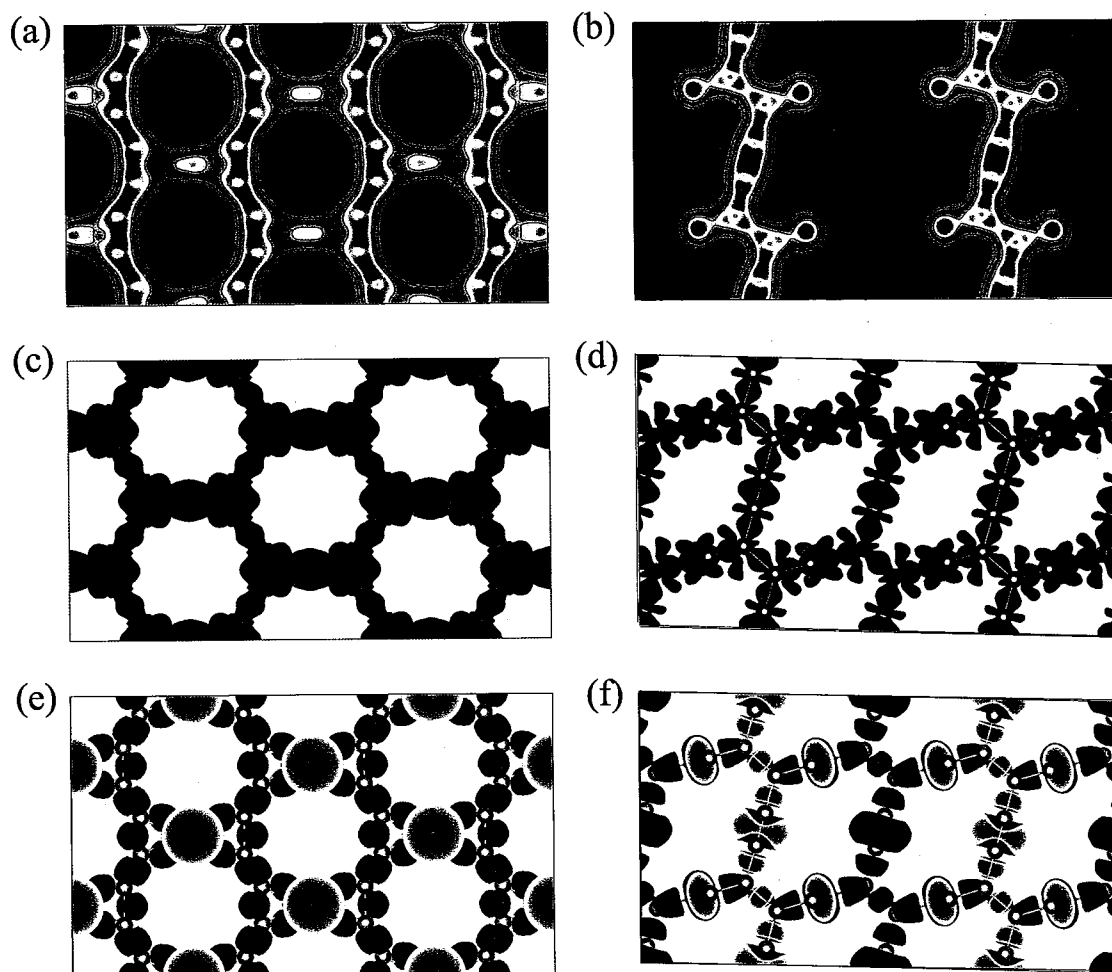


图 6.4 碳砚的电子电荷密度、差分电荷密度和电子局域函数。电子电荷密度分布在 (a) (001) 和 (b) (010) 平面上，其中较暖的（红色）颜色表示较高的局部电荷密度。在 (c) (001) 面和 (d) (010) 面上等密度为 $0.12\text{e}/\text{\AA}^3$ 的差分电荷密度 (EDD)。蓝色和红色分别表示电子密度的获得和损失。在 (e) (001) 面和 (f) (010) 面上等表面水平为 0.7 的电子局域函数 (ELF)。

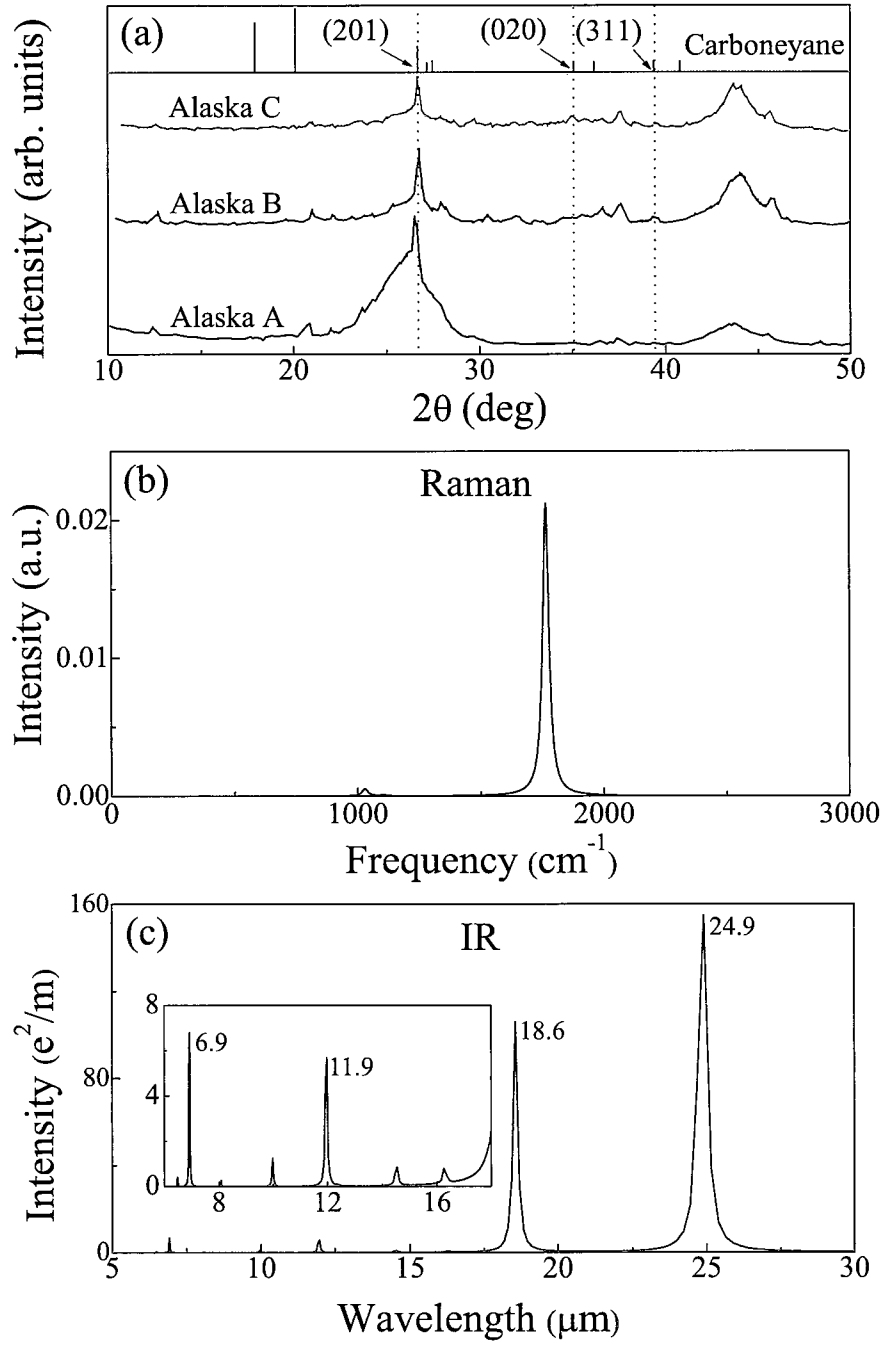


图 6.5 (a) 模拟了碳管的 x 射线衍射谱, 并与文献^[257] 的实验结果进行了比较。模拟使用了和实验^[257] 中相同波长的 x 射线 ($1.54\text{\AA}$)。 (b) 碳管的拉曼光谱和 (c) 红外光谱。

图 6.5(b) 和 (c) 分别给出了具有相应频率的模拟拉曼和红外 (IR) 振动模式。拉曼光谱在 1760cm^{-1} 处有明显的峰。红外光谱显示在 $5\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m}$ 波长范围内有许多峰。这些特征可能对今后实验上确定碳砚有用。

6.4 电子结构性质

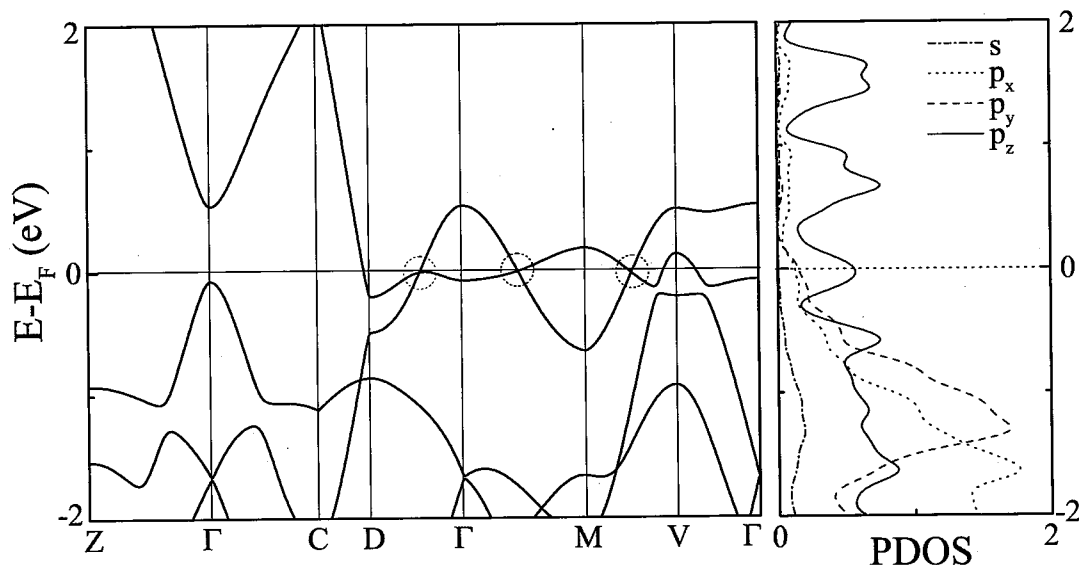


图 6.6 碳砚的电子能带结构和分波态密度。蓝色和红色圆圈分别代表 I 型和 II 型能带色散。II 型 Weyl 点导带和价带的斜率具有相同的符号。

用 GGA 计算的能带结构和分波态密度 (PDOS) 结果, 如图 6.6 所示。在能带结构中, 沿 $D-\Gamma$ 、 $\Gamma-M$ 和 $M-V$ 路径出现在费米能级处的线性能带交叉点, I 型和 II 型色散分别以蓝色和红色圆圈标记。因为系统保持了空间反演 ($\mathcal{P}$) 和时间反演 ($\mathcal{T}$) 对称, 表明这种线性交叉点不是孤立的^[258,259]。实际上, 仔细扫描能带结构可以发现, 两个能带之间的交叉形成一对节点线, 如图 6.6 所示。这两条节点线位于 (010) 平面上, 受 $\mathcal{M}_y$ 对称性的保护。有趣的是, 这里的节点线是混合型的, 因为 I 型和 II 型色散共存。根据节点周围的能带色散类型, 节点线可分为 I 型、II 型^[260] 或混合节点线^[260,261]。I 型 (II 型) 节点线仅由具有 I 型 (II 型) 色散的节点组成, 而混合节点线则包含两者。需要注意的是, $k_y = 0$ 平面是镜像不变的, 因此节点线受到镜像对称性 $\mathcal{M}_y$ 的保护, 这已被我们的第一性原理计算证实, 两个交叉带具有相反的镜像特征值。自旋轨道耦合在能带交叉点处打开了一个大约 0.1meV 的小能隙, 这表明 SOC 足够弱不会影响碳砚的拓扑性质。

节线半金属的表面具有鼓膜态。在这里, “鼓膜” 是指这些表面态由体节线

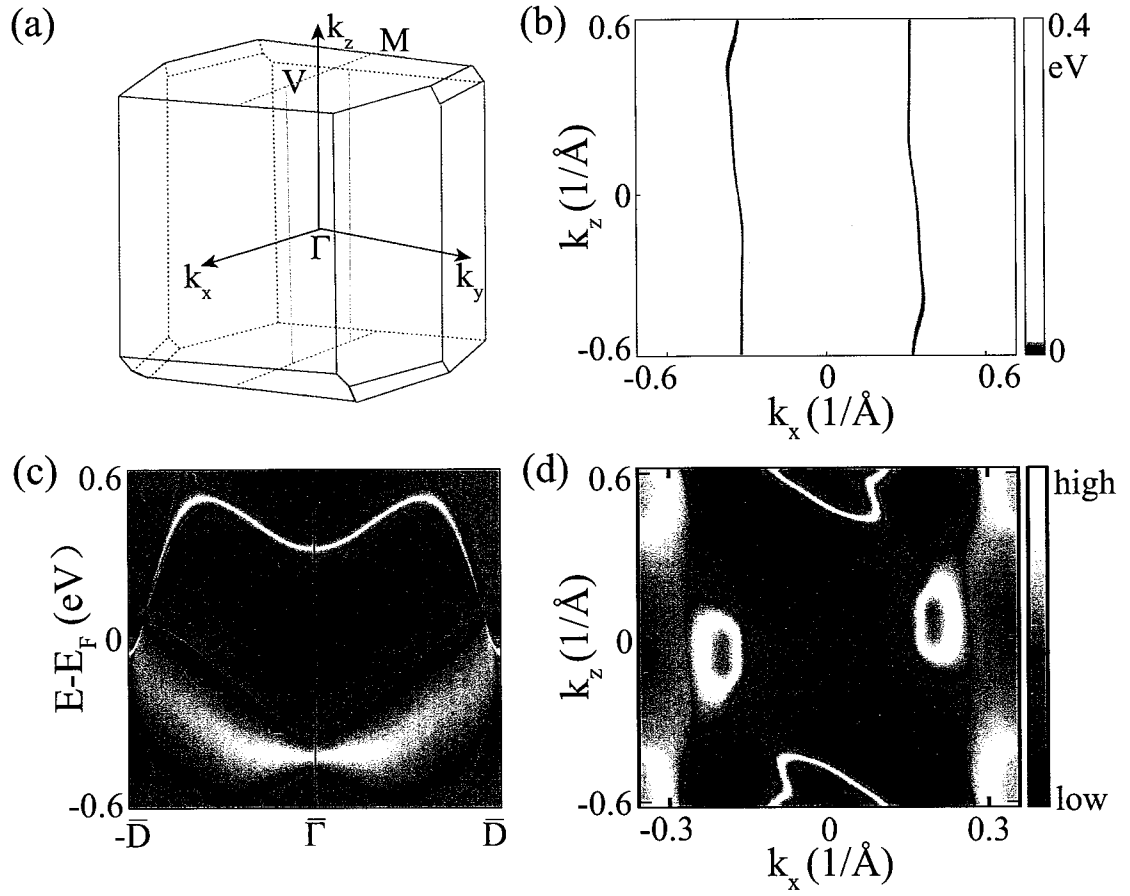


图 6.7 (a) 碳碲三维 BZ 中两条节点线（绿线）的示意图。(b) 由 DFT 计算得到的两个 Weyl 环的形状。颜色映射表示两个交叉带之间的局部带隙。(c) 碳碲在 (010) 表面的能谱投影。(d) 0.16eV 的恒定能量切片，其中亮线显示了表面“鼓膜”态。

在表面 BZ 中的投影。在图 6.7(c) 中，我们展示了碳砚在 (010) 表面上的表面态。事实上，我们可以观察到源自体节点的鼓膜表面带，通过表面 BZ 边界连接两条节线。除了图 6.7(c) 中这两个点的表面带外，还存在两条线上连接任意两点的条带，使得鼓状表面态出现在投影线内。在图 6.7(d) 中，我们绘制了 $E = 0.16\text{eV}$ 的恒定能量切片，它切过鼓膜态形成了两个费米圆和两个弧，因为鼓膜态的能量不是完全平坦的。

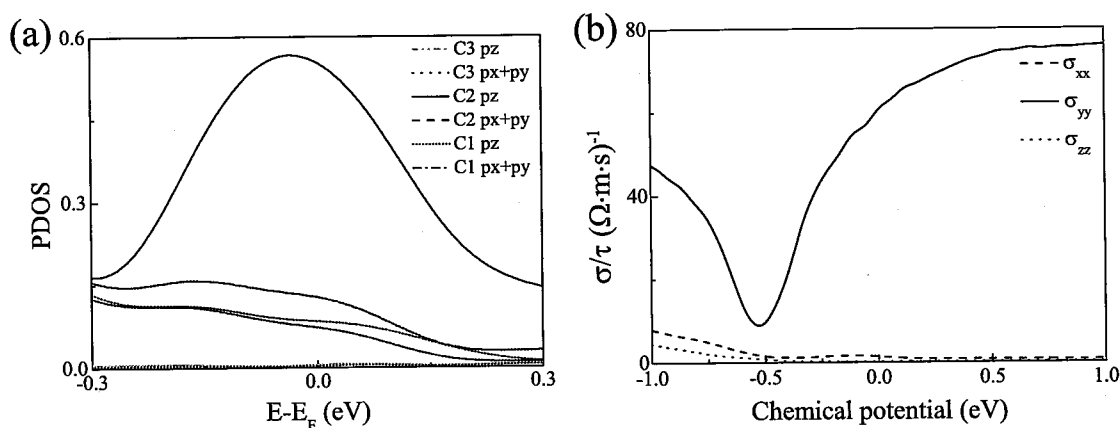


图 6.8 (a) 费米能级附近 ($-0.3\text{--}0.3\text{eV}$) 不同杂化碳原子的分波态密度。(b) 碳砚的电导，其中 σ_{xx} 、 σ_{yy} 和 σ_{zz} 分别用红色、蓝色和绿色表示。 τ 是碳砚中电子的弛豫时间。

从 PDOS 可以观察到费米能级附近的态主要来自于 p_z 轨道，这决定了碳砚的金属性质。通过对费米能级附近 ($-0.3\text{--}0.3\text{eV}$) PDOS 的仔细分析 [图 6.8(a)]，我们发现费米能级附近的 p_z 轨道来自于 (001) 平面上 sp^2 杂化碳原子的 p 电子，从而产生了碳砚的导电性质。通过用 BoltzTrap^[262] 计算碳砚的电导率，我们发现电导率 σ_{yy}/τ 约为 σ_{xx}/τ 的 40 倍，约为 σ_{zz}/τ 的 400 倍，其中 τ 为电子弛豫时间，这表明碳砚具有很强的各向异性电导率 [图 6.8(b)]。

表 6.2 碳砚的比容量 (C)、体积变形 (D)、M ($=\text{Li, Na, K, Mg}$) 原子与碳砚之间的结合能 (E_b)、相对于 M 金属阳极的电压 (U) 和 M 离子在碳砚中迁移的势垒 (E_a)。

Structure	Li	Na	K	Mg
C (mAh/g)	558	279	558	558
D (%)	5.3	2.7	6.2	1.5
E_b (eV)	2.802	2.321	2.442	1.942
U (V)	0.94	1.07	1.37	0.40
E_a (eV)	0.094	1.550	1.689	0.708

6.5 应用前景

碳砚具有独特的蓬松结构，碳原子之间的空隙很大，便于吸附和迁移。我们研究了碱 (Li, Na, K) 和碱土 (Mg) 原子在碳砚中的吸附和扩散，结果罗列在表 6.2 中。从表 6.2 可以发现，Li、K、Mg 原子的最大比容量估算为 588 mAhg^{-1} ，这比石墨的 372 mAhg^{-1} 要大。此外，掺杂的 Li 结构显示出作为理想电池正极的潜力，其离子迁移势垒仅为 0.094 eV ，远低于石墨中的 0.327 eV 。碳砚对镁离子也表现出极低的电压、高的存储容量和小的体积变形。因此，碳砚可以作为锂、钾、镁原子的良好存储和吸附材料，也可以作为锂、镁离子电池的正极材料。

6.6 小结

综上所述，通过第一性原理计算，我们首次提出了一种新的碳同素异形体，称为碳砚，它在一个结构中同时含有 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化化学键。这种碳同素异形体具有延展性和方向性，是已知的三维碳同素异形体中最轻的。对碳砚的电子性质的计算表明，碳砚是一种在费米能级附近受镜像对称保护的混合型节线拓扑金属。XRD 谱图表明，碳砚的三个峰与爆轰碳烟灰很吻合。所预测的碳砚不仅是锂、钾、镁原子良好的存储和吸附材料，而且可能是锂、镁离子电池的正极材料。

第7章 二维新型碳结构环石墨二炔中的平带和空穴诱导的铁磁性

7.1 引言

小角度扭转的双层石墨烯 (TBG) 中包含的 moiré 图案具有超过一万个碳原子的超大元胞。当扭转角处于魔角时, 两层石墨烯间的耦合很强, 导致了平带的出现^[263]。人们研究了 TBG 的紧束缚模型^[264] 和连续介质模型^[265], 提出了 TBG 的限制态^[266]。最近, 在 TBG 中观察到了半填充态的超导电性和关联绝缘态, 突显了费米能近平带的重要性^[119,120]。研究者还探讨了 TBG 中的强耦合相^[267]。结果表明, 电场可以提高低能平带的简并度^[268]。研究者还研究了 TBG 中电子能带结构^[269,270], 铁磁 Mott 态^[271] 和金属绝缘体转变^[272,273], 扩展 Hubbard 模型, 密度波涨落导致的向列型超导电性的拓扑性质^[274-276]。

TBG 的研究激发了人们对其它扭转双层材料的广泛研究。在实验中观察到了范德华异质结构中的莫尔 (moiré) 激子、莫尔俘获的谷激子和共振杂化激子^[277-280]。人们研究了二维 (2D) 材料中具有离散 Eshelby 扭转的 Van der Waals 晶体^[281], 以及三维金属与 2D 半导体之间的 Van der Waals 接触^[175], 还研究了手性扭转范德华纳米线^[282] 和螺旋范德华晶体^[283]。

本章通过第一性原理计算, 发现费米能 E_F 附近的平带可能出现在一个由 18 个碳原子组成的单分子层中, 该新的单层碳结构被命名为环石墨二炔。通过在环石墨二炔中掺杂空穴使平带被部分占据, 发现具有 1/8、1/4、3/8 和 1/2 空穴掺杂浓度的环石墨二炔出现铁磁性, 而没有掺杂空穴的环石墨二炔保持非磁性, 显示出空穴掺杂可以诱导该碳材料发生非磁到铁磁转变。通过对环石墨二炔结构稳定性的研究, 我们发现环石墨二炔在实验上是可行的。通过对几种碳单层的研究, 我们注意到在具有分开或角连接的三角构型和具有最近邻电子跳跃的晶格中可以出现一个完美的平带, 并且平带的色散可以通过最近邻跳跃来调节。我们的结果为 TBG 中平带形成的理解提供了新的视角。

7.2 结构及其稳定性

如图 7.1 所示, 在相邻的两个碳三角形之间分别插入一个乙炔键和两个乙炔键^[65], 可得到环石墨炔和环石墨二炔。晶体结构为空间群 $P6/mmm$ (No.191)。计算结果表明, 环石墨炔和环石墨二炔的平衡晶格常数分别为 $a_0 = 9.6452 \text{ \AA}$ 和 $a_0 = 14.0920 \text{ \AA}$ 。为了揭示环石墨炔和环石墨二炔的稳定性, 我们计算了声子谱,

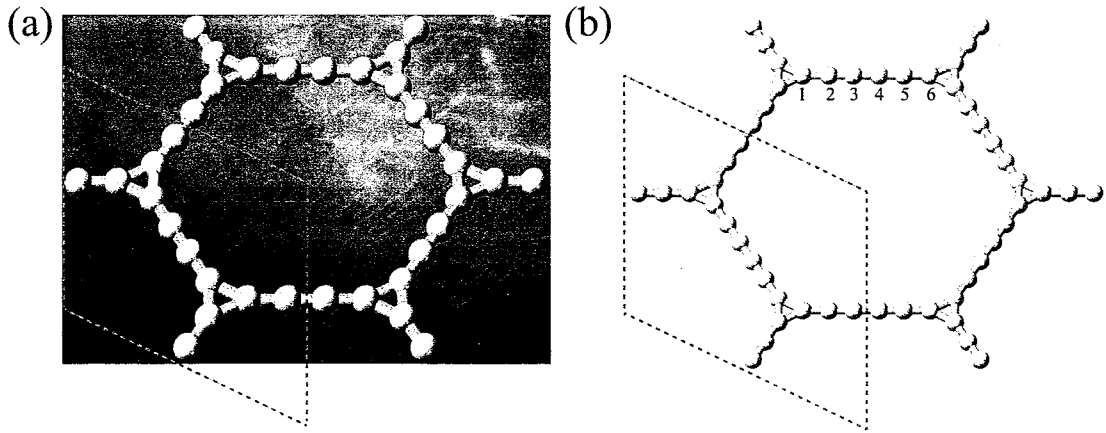


图 7.1 原胞中有 (a) 12 个碳原子的环石墨炔和 (b) 18 个碳原子的环石墨二炔的晶体结构，其中环石墨二炔中两个三角形之间链上的原子用数字标记了。

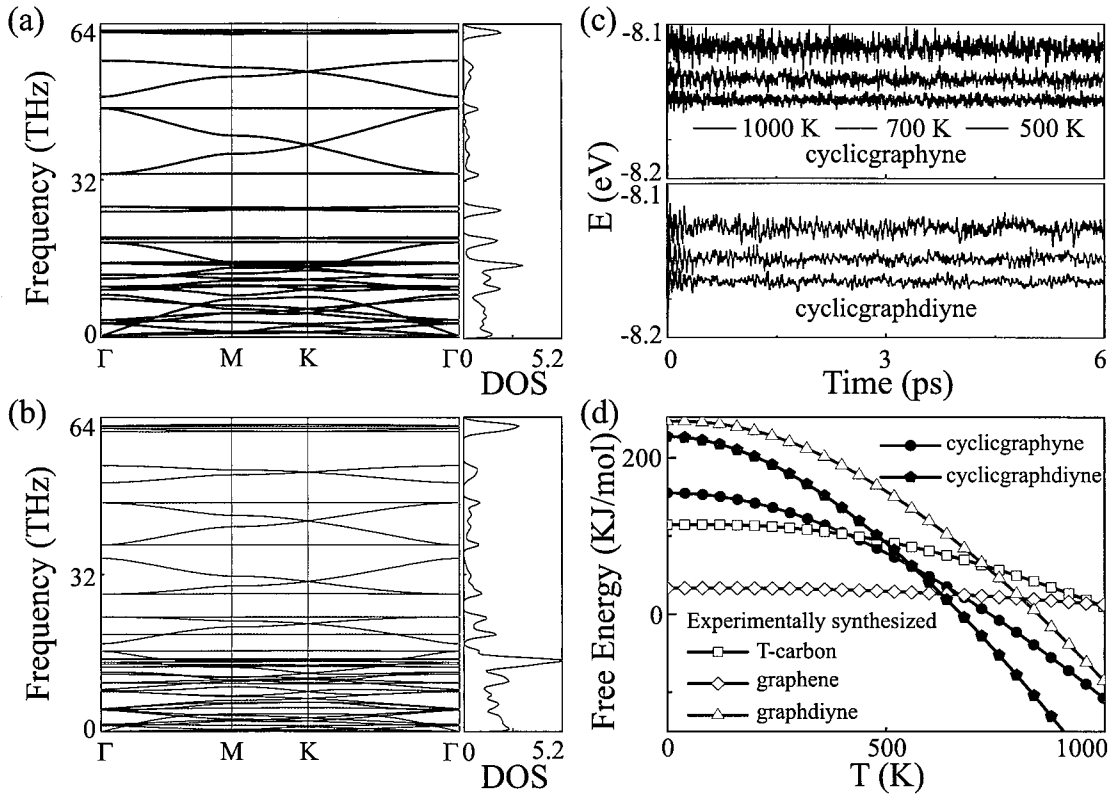


图 7.2 (a) 环石墨炔和 (b) 环石墨二炔的声子谱和对应的声子态密度。(c) 对于环石墨炔和环石墨二炔的 $3 \times 3 \times 1$ 超胞，每个碳原子的总能量随时间的变化。在 1000K (红线)、700K (绿线) 和 500K (蓝线) 温度下进行了分子动力学模拟。(d) 对环石墨炔和环石墨二炔以及实验上合成的 T-碳、石墨烯和石墨二炔的自由能进行了比较。

在整个布里渊区没有负频率声子，表明环石墨炔和环石墨二炔是动力学稳定的，如图 7.2(a) 和 (b) 所示。为了进一步考察其热稳定性，我们分别考虑了含有 108 个和 162 个碳原子的环石墨炔和环石墨二炔的 $3 \times 3 \times 1$ 超胞，进行了分子动力学模拟。如图 7.2(c) 所示，在 500K、700K 和 1000K 温度下以 3fs 的时间步长加

热 6ps 后, 没有发生结构变化, 表明环石墨炔和环石墨二炔也是动力学稳定的。如图 7.2(d) 所示, 与实验上合成的三种碳同素异形体 T-碳^[81]、石墨烯^[77] 和石墨二炔^[80] 相比, 环石墨炔和环石墨二炔的自由能低于石墨二炔。结果表明, 它们在实验上是可以合成的。

7.3 环石墨炔和环石墨二炔电子结构中的平带

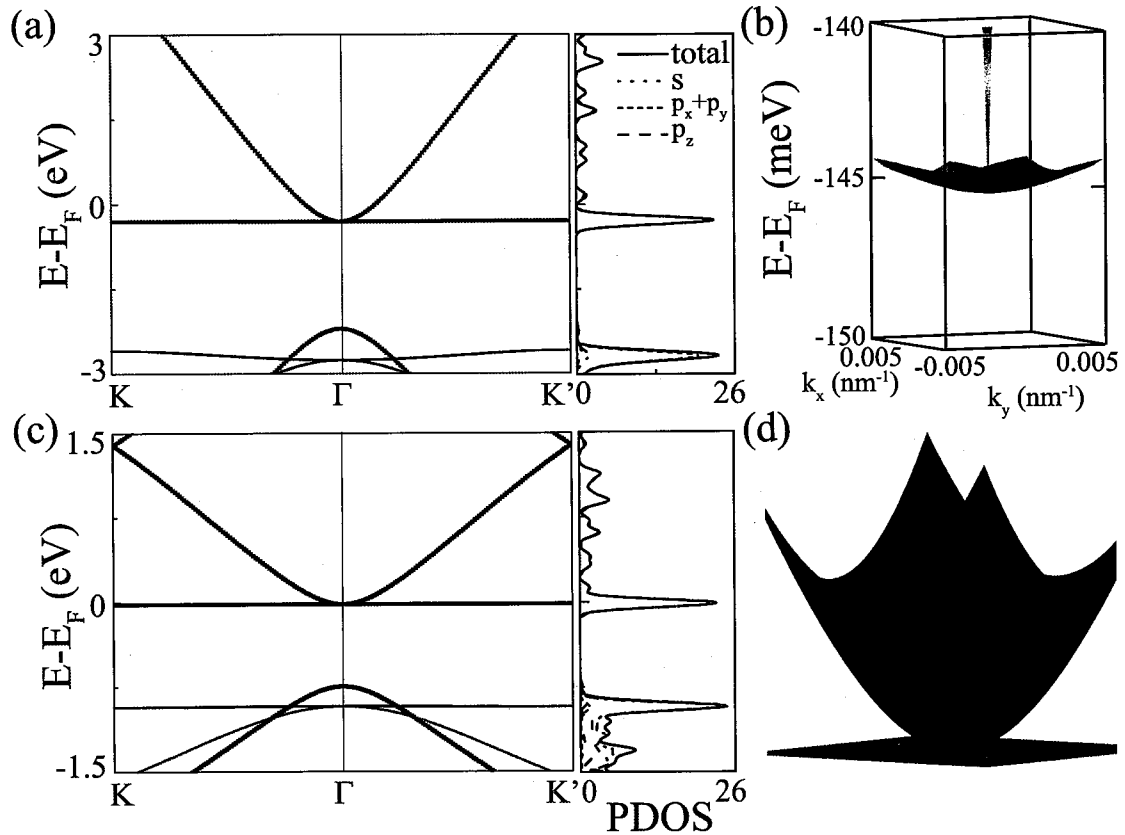


图 7.3 (a) 通过 DFT 计算, 得到了环石墨炔的电子能带结构, 其中在费米面 145meV 以下, 在整个动量空间中有一个带宽约为 2meV 的平带 (b)。(c) 通过 DFT 计算, 我们清楚地观察到了环石墨二炔的电子能带结构在费米面附近有一个完美的平带。(d) 动量空间中费米能级附近 (c) 的三维图。

通过 DFT 计算, 发现费米能 E_F 附近环石墨炔的能带结构如图 7.3(a) 所示。在费米能量 E_F 以下 145meV 处, 观察到带宽约为 2meV 的平带 [图 7.3(b)]。平带主要来自 p_z 电子, 如图 7.3(a) 中的分波态密度 (PDOS) 所示。我们对环石墨炔中平带的研究结果与之前的研究^[284,285] 一致。如图 7.3(c) 所示, 在环石墨二炔中获得了非常相似的电子能带结构, 可以看到, 几乎在 E_F 处出现了一个完美的平带 (另见图 7.3(d))。

7.4 环石墨二炔中电子结构平带的来源

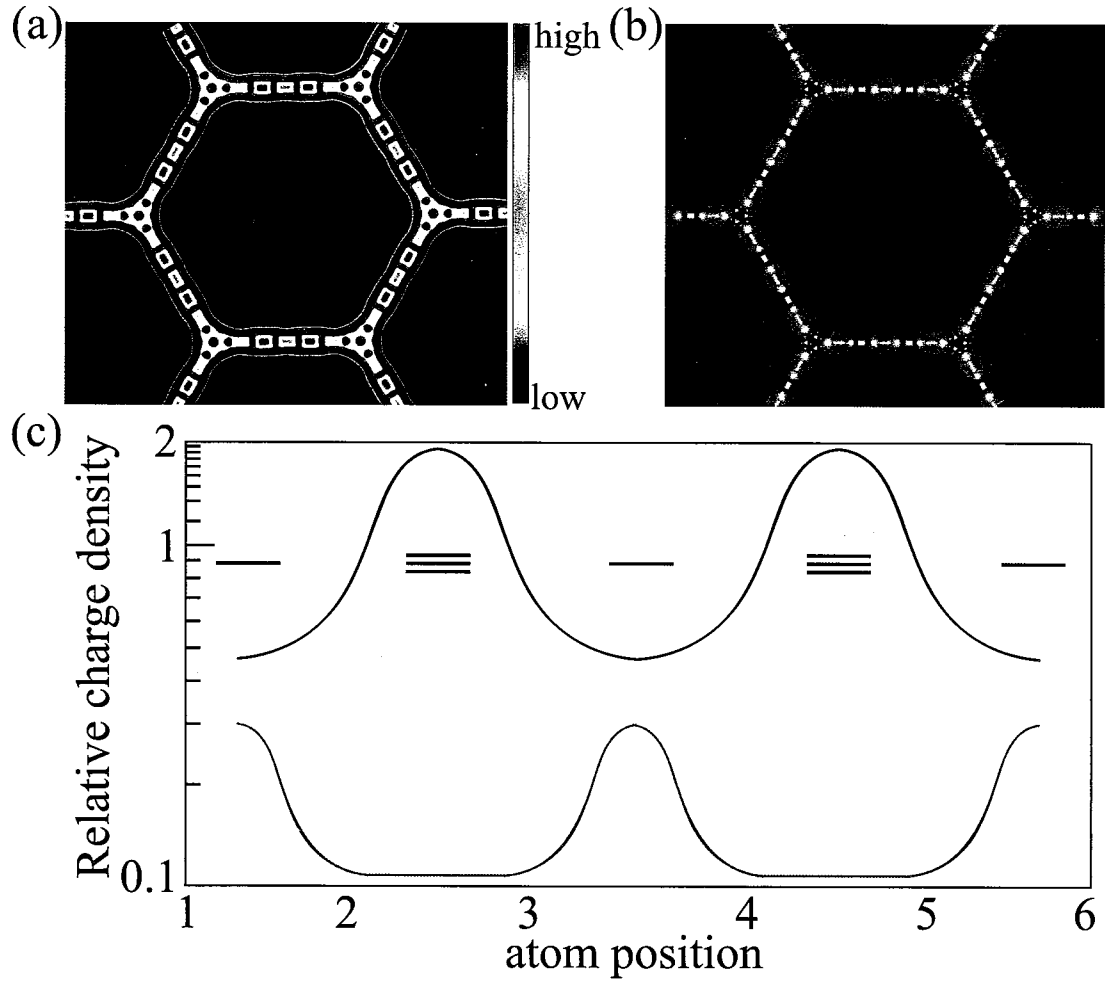


图 7.4 (a) 环石墨二炔的总电子电荷密度。(b) 费米能级近平带贡献的电子电荷密度。(c) 总电子电荷密度(黑线)与平带贡献的电子电荷密度(红线)沿两个相邻碳三角形之间的链的相对值的对数示意图。蓝线指明了三键和单键区域。可以看出总电子电荷密度的峰值出现在三键上,而平带电子电荷密度的峰值出现在单键和三角形上。平带电子电荷密度的峰值约为总电荷密度峰值的 2%。

环石墨二炔的总电子电荷密度如图 7.4(a) 所示。值得注意的是,总电子电荷密度的峰值出现在乙炔键上,而谷值出现在单键和三角形上。如果我们只计算 E_F 近平带贡献的电子电荷密度(图 7.4(b)),它具有 p_z 轨道的特性,没有分布在环石墨二炔链上的碳原子上。通过比较图 7.4(a) 和 (b),我们知道平带应该主要来自总电子电荷密度的谷部分,如图 7.4(c) 所示。

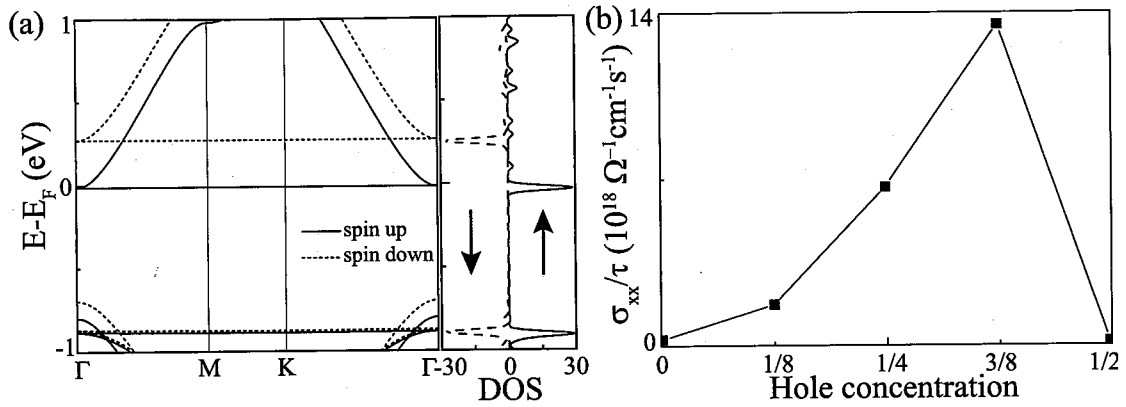


图 7.5 (a) 单空穴掺杂 (即 1/2 空穴浓度) 的环石墨二炔原胞的分自旋能带结构和态密度 (DOS), 表现为铁磁基态 (自旋完全极化的半金属态)。(b) 电导率 (σ) 与弛豫时间 (τ) 的比值与环石墨二炔中掺杂空穴浓度的关系。

7.5 环石墨二炔中空穴诱导的铁磁性

平带与库仑相互作用的竞争可能会导致平带具有磁性。为了研究平带的磁性,我们在环石墨二炔的原胞中掺杂了一个空穴,使 E_F 附近的平带半满填充。图 7.5(a) 显示了掺杂铁磁基态的能带结构,每个原子的平均自旋磁矩约为 $0.03\mu_B$ 。平带的自旋分裂约为 0.28eV 。为了研究不同空穴掺杂浓度对环石墨二炔导电性的影响,我们分别计算了 0、1、2、3 和 4 空穴掺杂环石墨二炔 $2\times 2\times 1$ 超胞后的电导除以弛豫时间的比值 (图 7.5(b)),即空穴掺杂浓度分别对应于 0、1/8、1/4、3/8 和 1/2 的空穴填充量。从图 7.5(b) 中,我们注意到环石墨二炔中平带半满填充和全部填充时的导电性远小于 1/8、1/4 和 3/8 空穴掺杂的情况。图 7.5(b) 中的电导率行为可以用态密度 (DOS) 来理解。结果表明,费米能级附近的态密度在 1/8、1/4 和 3/8 空穴填充时变为有限值,而在半满填充时几乎为零。这表明,空穴掺杂环石墨二炔是一种自旋完全极化的半金属材料,对自旋电子学具有重要意义。图 7.5(b) 中的环石墨二炔与实验中观察到的 TBG^[119,120] 作为空穴掺杂浓度函数的电导率具有相似性,这使得环石墨二炔非常有吸引力。

7.6 平带和紧束缚模型

为了了解环石墨二炔中平带的起源,我们基于环石墨二炔的 p_z 轨道构造了一个特定的紧束缚模型。一个基于碳原子 p_z 轨道的简化的环石墨二炔的有效模型可以用一个 12 能带的哈密顿量来描述,其中我们只考虑了三角形上的碳原子及其最近邻碳原子,碳原子在乙炔键上的相互作用归结为有效跳跃参数 t'' ,如图

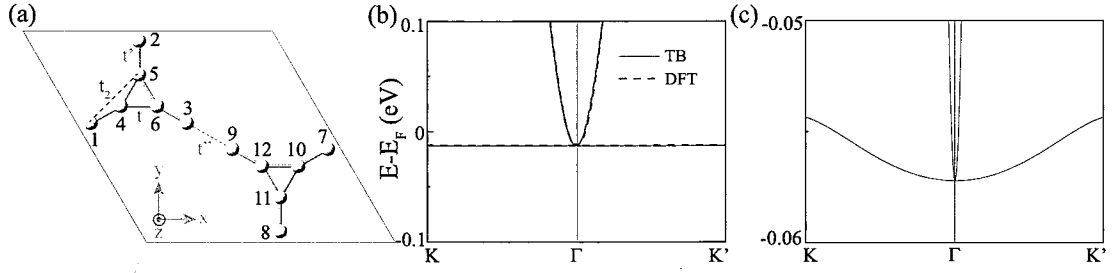


图 7.6 (a) 具有原子标记的环石墨二快的晶体结构。(b) 基于碳原子 p_z 轨道的环石墨二快的紧束缚电子能带, 跳跃参数为 $t=-2.76$, $t'=-1.99$ 和 $t''=-1.42$ 。(c) 基于 (b) 的具有很小次近邻跳跃 $t_2 = 0.05$ 的紧束缚电子能带。

7.6 所示。所以我们有

$$H(k_x, k_y) = \begin{pmatrix} 0 & B & C & 0 \\ B^* & A & 0 & 0 \\ C^* & 0 & 0 & B^* \\ 0 & 0 & B & A^* \end{pmatrix},$$

其中

$$A = \begin{pmatrix} 0 & a & b \\ a^* & 0 & c \\ b^* & c^* & 0 \end{pmatrix},$$

$a = te^{i \cdot (k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2) \cdot l}$, $b = te^{i \cdot k_x \cdot l}$, $c = te^{i \cdot (k_x/2 - \sqrt{3}k_y/2) \cdot l}$, $B = \text{Diag}[t' e^{i \cdot 0.5473 \cdot (3k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2) \cdot l}, t' e^{-i \cdot 0.5473 \cdot \sqrt{3}k_y \cdot l}, t' e^{-i \cdot 0.5473 \cdot (3k_x/2 - \sqrt{3}k_y/2) \cdot l}]$, $C = \text{Diag}[t'' e^{i \cdot 1.5476 \cdot (3k_x/2 + \sqrt{3}k_y/2) \cdot l}, t'' e^{-i \cdot 1.5476 \cdot \sqrt{3}k_y \cdot l}, t'' e^{-i \cdot 1.5476 \cdot (3k_x/2 - \sqrt{3}k_y/2) \cdot l}]$, $l=1.425 \text{ \AA}$ (三角形上两个碳原子键长), t , t' 和 t'' 是最近邻 (NN) 跳跃参数, 如图 7.6(a) 所示。通过 DFT 计算^[144], 获得了这些 NN 跳跃参数, 紧束缚 (TB) 平带与 DFT 带非常吻合, 如图 7.6(b) 所示。如果包括次近邻 (NNN) 电子跳跃 (例如 t_2), 即

$$H_{NNN}(k_x, k_y) = t_2 \begin{pmatrix} 0 & D & 0 & 0 \\ D^* & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^* \\ 0 & 0 & D & 0 \end{pmatrix},$$

其中

$$D = \begin{pmatrix} 0 & e & f \\ m & 0 & n \\ p & q & 0 \end{pmatrix},$$

$e = e^{i[(0.5473 \cdot 3 + 1)k_x/2 + (0.5473 + 1)\sqrt{3}k_y/2] \cdot l}$, $f = e^{i[(0.5473 \cdot 3 + 2)k_x/2 + 0.5473\sqrt{3}k_y/2] \cdot l}$,
 $m = e^{i[-k_x/2 - (0.5473 \cdot 2 + 1)\sqrt{3}k_y/2] \cdot l}$, $n = e^{i[k_x/2 - (0.5473 \cdot 2 + 1)\sqrt{3}k_y/2] \cdot l}$,
 $p = e^{i[-(0.5473 \cdot 3 + 2)k_x/2 + 0.5473\sqrt{3}k_y/2] \cdot l}$, $q = e^{i[-(0.5473 \cdot 3 + 1)k_x/2 + (0.5473 + 1)\sqrt{3}k_y/2] \cdot l}$, 则平带可以被调控。一个很小的次近邻 $t_2 = -0.05$ 能够诱发一个很小的带宽, 如图 7.6(c)。

上述结果通常是在一个 kagome 晶格中实现的, 在这个晶格中, 一个完美的平带在只有最近邻跃迁时出现, 并且可以通过次近邻跳跃来调节。通过比较图 7.6 中环石墨二炔和 kagome 晶格的结果, 我们研究了几种具有三角形和六边形结构的材料, 可以得出如下结论: 对于只有最近邻跳跃的三角形构型, 无论是分开的还是角连接的, 系统都可以出现一个完美的平带, 平带还可以通过次近邻跳跃来调节。

7.7 TBG 中的平带和隐藏的谷 kagome 格子

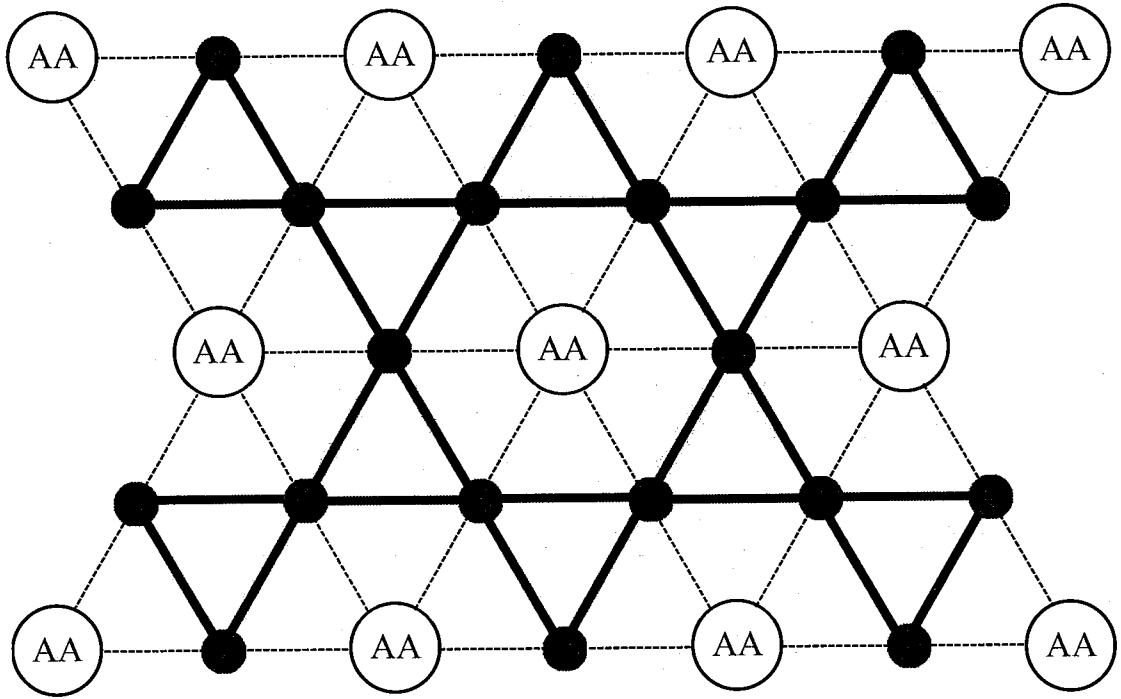


图 7.7 对于转角双层石墨烯 (TBG), 单胞可以看作一个巨大的三角形晶格, 其中格点 AA 由 TBG 的局域态密度 (LDOS) 峰值组成。如果考虑 LDOS 的谷, 即每个相邻 AA 点连线的中点, 可以观察到, 如红线所示, 在 TBG 中隐藏着一个 kagome 晶格。

对于具有小魔角的 TBG, 单胞可以从魔尔斑 (moiré pattern) 构造, 魔尔斑可组成一个巨大的三角形晶格^[119], 其中格点是由 TBG 的局域态密度 (LDOS) 的峰值组成, 而 LDOS 的谷即三角形边长的中心形成一个隐藏的 kagome 晶格,

如图 7.7 所示。已知只有最近邻跳跃的 kagome 晶格可以诱导出平带^[286,287]。在 TBG 中，由 moiré 斑得到的隐藏 kagome 晶格相当大，因此次近邻跳跃要比最近邻跳跃小得多，这样一个在 moiré 斑晶格中隐藏的 kagome 可以得到几乎完美的平带。与环石墨二炔中的平带类似（图 7.3(d)），其平带是主要来自于总电子电荷密度的谷，因此我们认为 TBG 中的平带可能归因于 moiré 斑中隐藏的 kagome 晶格。

7.8 小结

通过密度泛函理论计算，我们提出了一种新的碳单层结构，它的原胞由 18 个碳原子组成，被称为环石墨二炔。环石墨二炔在费米能 E_F 处出现一条平带。通过掺杂空穴使环石墨二炔中的平带部分被占据，发现空穴掺杂浓度为 1/8、1/4、3/8 和 1/2 的环石墨二炔具有铁磁性，并且空穴掺杂浓度为 1/8、1/4 和 3/8 时环石墨二炔的电导率远高于平带全占据或半满占据。这些结果使我们这里提出的环石墨二炔具有很强的吸引力。通过对不同碳单层的研究，我们发现在具有三角形结构的晶格中，只有最近邻跃迁能产生一个理想的平带，而次近邻跃迁能将平带调节没了。由于环石墨二炔与 TBG 的电子结构相似，我们的研究结果对 TBG 中平带的形成机理也有一定的指导意义。我们认为 TBG 中的平带可能是由 moiré 图案中一个隐藏的谷 kagome 晶格引起的。本研究提出了一种简单的碳单层，为二维碳材料中平带的形成和磁性的操控提供了另一种可能的解释。

第8章 钠掺杂的 T-碳超导

8.1 引言

碳材料中超导电性的观测一直是凝聚态物理和材料科学中的一个重要而有趣的课题,近年来备受关注。据报道,有几种碳的化合物是超导体。例如,石墨插层化合物 KC_8 是已知的具有非常低超导转变温度 T_c 的超导体^[102]; 掺硼金刚石块体是第 II 类超导体, 超导转变温度低于 4K^[103]。富勒烯 C_{60} 和 C_{70} 的发现为探索新的碳同素异形体打开了一扇门, 这导致了碳同素异形体的后续研究^[75]。 C_{60} 分子可以形成固体^[104], C_{60} 固体是带隙约 2eV 的宽带隙半导体, 原子间具有非常大的空隙, 可以允许元素掺杂, 因此实验上合成了碱金属^[105-107]、碱土金属^[108,109] 或稀土^[110,111] 元素掺杂的 C_{60} 固体。碱金属掺杂的 C_{60} 固体中的超导电性首次在 K_3C_{60} 中被发现, 其 T_c 为 18K, 随后发现在 Rb_3C_{60} 中, 超导转变温度 T_c 约为 30K^[112,113]。此后, 人们又发现 $Cs_xRb_yC_{60}$ ^[114-116] 和 Cs_3C_{60} ^[117] 的超导转变温度 T_c 分别在 1bar 和 15kbar 的压力下达到 33K 和 40K。此外, 在纯碳中也发现了低温超导电性, 如单壁碳纳米管^[118] 和最近的魔角双层石墨烯^[119,120]。

2011 年我们实验室提出了一种新的碳同素异形体 T-碳 (T-carbon)^[81], 最近在两个独立的实验中被成功合成。一个实验是将皮秒脉冲激光照射到甲醇溶液中的多壁碳纳米管悬浮液, 通过赝拓扑转换成功制备出了 T-碳的纳米线^[82]。另一个实验是利用等离子体增强化学气相沉积法分别在多晶金刚石和单晶金刚石衬底上在实验室成功制备出了 T-碳^[288], 这意味着大规模生产 T-碳是可行的。从结构上看, T-碳中碳原子间有较大的间隙, 其密度 ($1.50g/cm^3$) 低于石墨和金刚石。由于其碳原子间距大、密度低, 在众多领域都有重要的应用前景^[289], 这引起了人们对 T-碳多功能性质研究的兴趣。仅举几个例子, 人们研究发现, T-碳纳米线表现出力学各向异性和良好的延展性^[290]; T-碳的机械性能可以通过应变速率和晶粒尺寸来调节^[175]; T-碳在三维碳同素异形体中具有最低的晶格热导率, 可以用作隔热材料^[291]; 通过掺杂元素, 可以调节 T-碳的带隙^[292,293]; T-碳中的电子迁移率比传统的 TiO_2 、 ZnO 和 SnO_2 等电子传输材料中的电子迁移率高, 这意味着 T-碳具有作为良好的光催化剂和太阳能电池的潜力^[292-294]; T-碳的 Seebeck 系数与一些优良的热电材料的 Seebeck 系数相当甚至更大, 表明其作为热电材料在能量回收和转换方面具有潜力^[289]; T-碳的输运特性也可以通过施加应变、掺杂适当的元素来改性, 或切割成低维结构^[295,296] 等。

本章通过第一性原理计算，发现掺钠的 T-碳在常压下可以成为一种超导转变温度 T_c 为 11K 的新超导体，在 14GPa 的压力下， T_c 可以达到 19K 左右。掺钠 T-碳超导体的转变温度 T_c 随压力增大而升高，其原因是由于压力增大使其声子谱权重向低频方向移动，从而增强了电子-声子的耦合强度。掺钠 T-碳中的超导电性可能是由电-声相互作用通过 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 机制引起的。研究还发现，在 50K 以下，该超导体的正常态表现出非费米液体行为，同时明显违反了 Wiedemann-Franz 定律。这项工作丰富了碳基超导体 (CBS) 的家族，并将有助于推动人们对 CBS 物理性质的更多研究。

8.2 结构及其稳定性

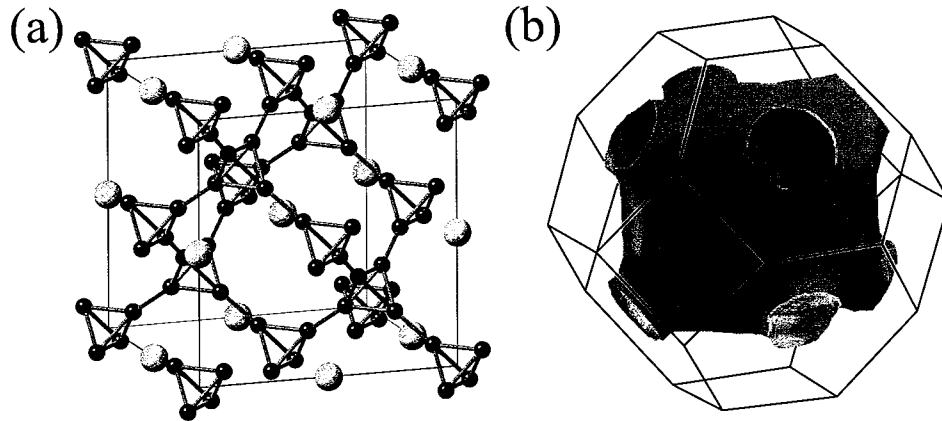


图 8.1 (a) 掺钠 T-碳 NaC_8 的立方晶体结构，Na 原子 (绿色) 占据 Wyckoff 位置 $4a$ 。(b) 掺钠 T-碳的费米面。

T-碳具有立方晶格，其空间群 $Fd\bar{3}m$ (No.227) 与金刚石相同。每个原胞包含两个四面体，八个碳原子，晶格常数约为 $7.52 \text{ \AA}$ 。三个原胞基矢分别为 $\vec{a} = (l/2)(0, 1, 1)$ ， $\vec{b} = (l/2)(1, 0, 1)$ ，和 $\vec{c} = (l/2)(1, 1, 0)$ ，碳原子占据 Wyckoff 位置 $32e(x; x; x)$ ，其中 $x \sim 0.0706$ 。掺钠的 T-碳具有半 Heusler 结构，空间群为 $F\bar{4}3m$ (No.216)，其中 Na 原子占据 Wyckoff 位置 $4a(0.5; 0; 0)$ ，碳原子占据 Wyckoff 位置 $16e(0.92954; 0.57046; 0.42954)$ 或 $16e(0.32066; 0.17934; 0.32066)$ ，如图 8.1(a) 所示。掺钠 T-碳的最佳晶格常数约为 $7.5794 \text{ \AA}$ ，略大于 T-碳。

为了给实验确定结构提供更多的信息，我们针对波长为 $1.54 \text{ \AA}$ 的 x 射线，模拟了掺钠 T-碳的 x 射线衍射 (XRD) 光谱，结果如图 8.2(a) 所示。x 射线衍射谱的峰值 2θ 出现在 (111) 面的 20.3° 、(200) 面的 23.5° 、(220) 面的 33.4° 、(311) 面的 39.4° 、(511) 面的 63.8° 、(531) 面的 73.9° 和 (600) 面的 75.2° 。图 8.2(b) 和 (c) 中给出模拟的具有相应频率的红外 (IR) 和拉曼振动模式。红外光谱显示

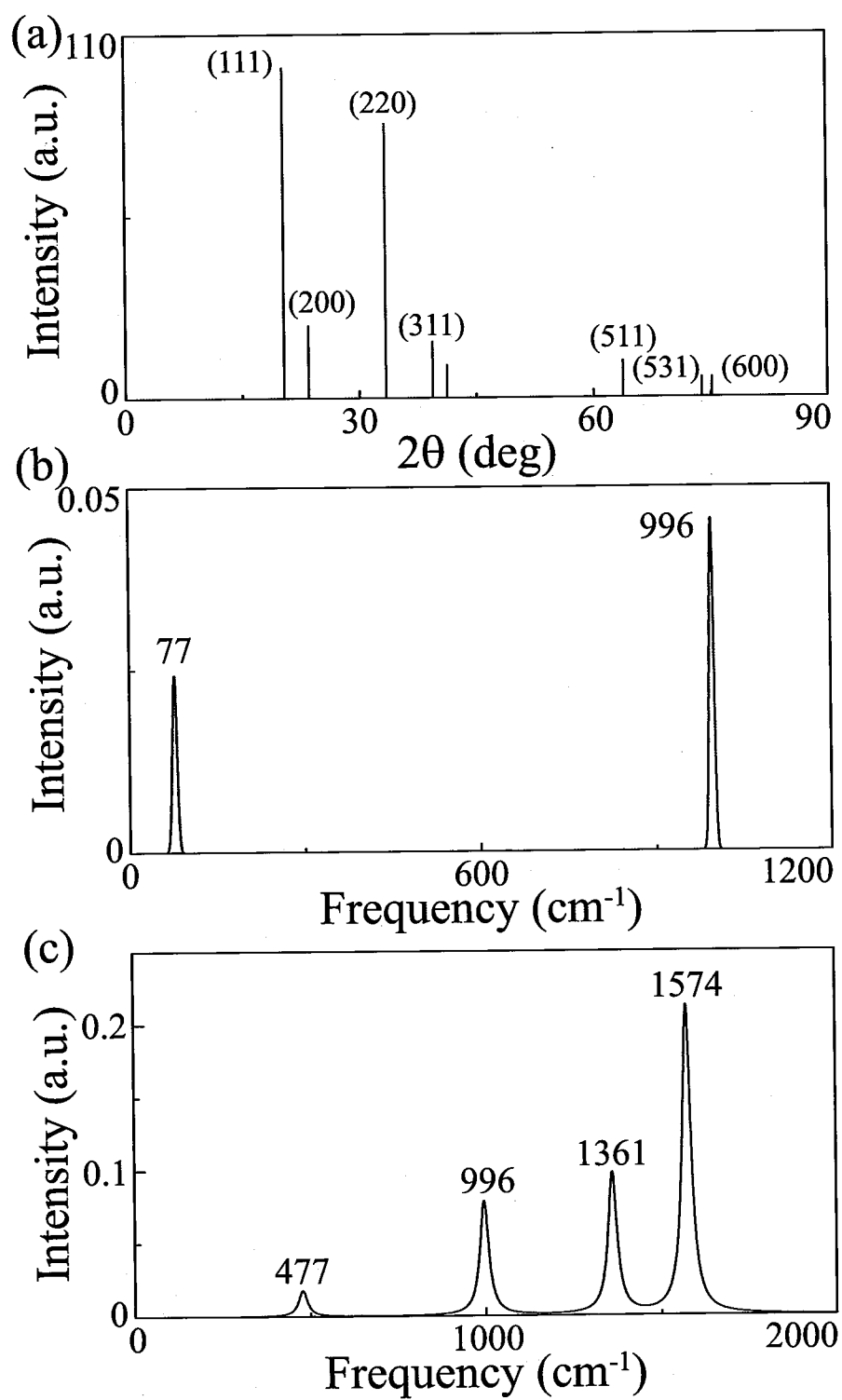


图 8.2 模拟了掺钠 T-碳的 (a) x 射线衍射 (XRD)、(b) 红外 (IR) 和 (c) 拉曼光谱。x 射线的波长为 1.54 Å。

在 77cm^{-1} (2.31 THz) 和 996cm^{-1} (29.90 THz) 处有两个峰。拉曼光谱在 477 、 996 、 1361 和 1574cm^{-1} 处有明显的峰。这些特征对今后掺钠 T-碳的实验检验具有重要的参考价值。

8.3 电子结构

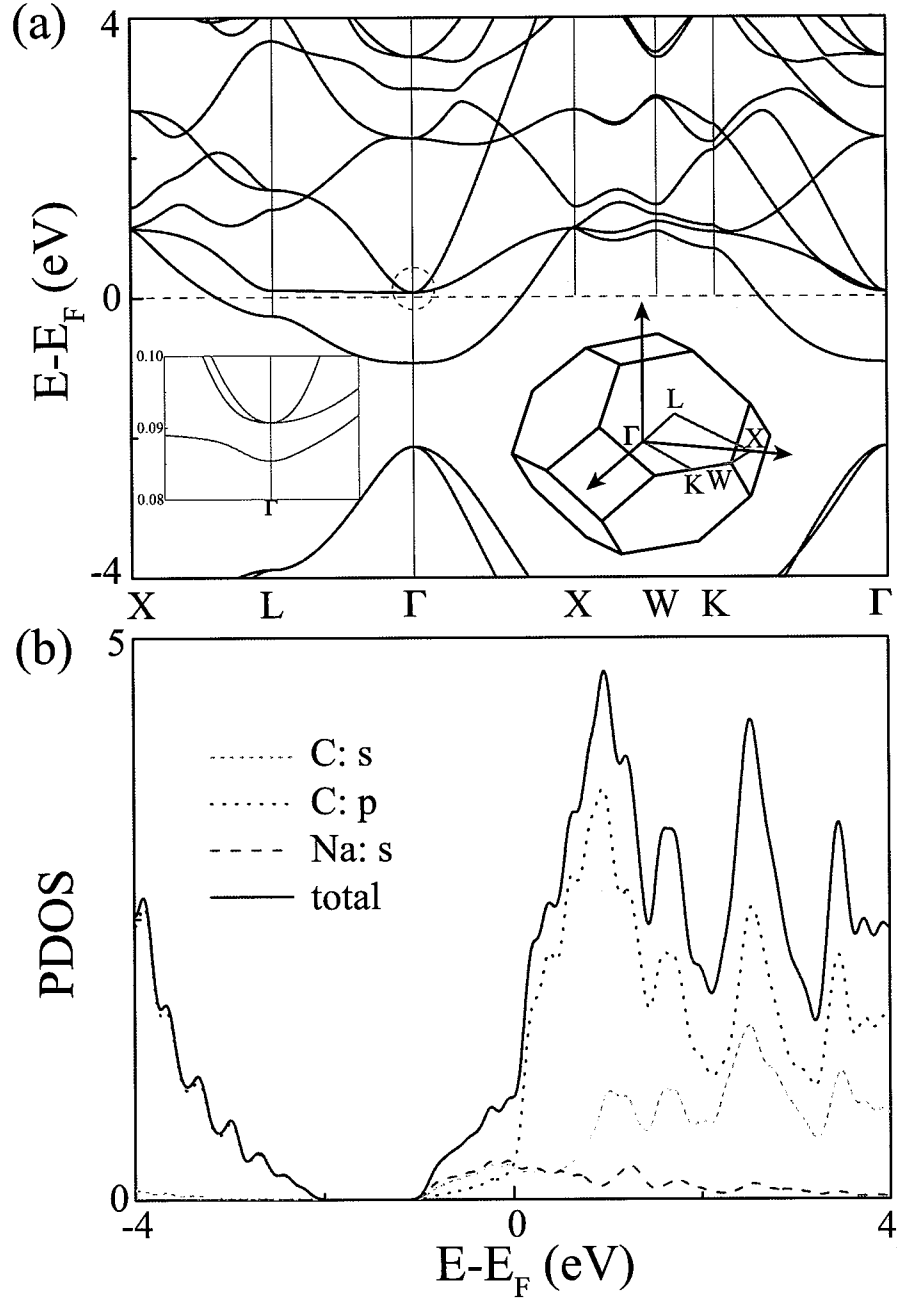


图 8.3 考虑 SOC 的掺钠 T-碳的 (a) 电子能带结构和 (b) 分波态密度。(a) 中的左插图是红色虚线环中能带结构的放大图。

掺钠 T-碳的电子结构和态密度 (DOS) 如图 8.3 所示。掺钠 T-碳是一种金

属，其色散带穿过费米能级。费米能带由 C 原子的 s 、 p 轨道和 Na 原子的 s 轨道的电子贡献。在没有自旋轨道耦合 (SOC) 的情况下，费米能级附近有一个三重简并点。考虑到 SOC 的存在，由于对称性，每条能带都是两重简并的，因此在 Γ 点的三重简并点变成四重简并点。此外，在简并点附近，能带具有沿所有方向的二次色散关系。这样的点称为二次方接触点^[297]，它可以转化为各种拓扑相，并且在强磁场下具有 Landau 能级的非常规特征。在图 8.1(b) 中绘制了掺钠 T-碳的费米面。可以看出，它是一个“电子型”的截角十四面体。费米面的对称性与掺钠 T-碳的晶体对称性相同。

8.4 超导性

因为钠掺杂的 T-碳是一个金属，拥有由 s 和 p 轨道电子贡献的电子型费米面，所以可能会产生由声子作为媒介的电子配对的超导体。我们现在先研究其声子性质和电-声耦合 (EPC) 情况。图 8.4(a) 展示了掺钠 T-碳沿高对称路径 $L-\Gamma-X-W-K-\Gamma$ 的声子谱，结果发现没有虚频声子模式，表明该化合物是动力学稳定的。可以看到 Γ 点在频率为 21 到 30THz 范围内有一个约为 9THz 的大的直接声子带隙。从声子振动模式中我们发现，在 2THz 以下，声学支低频模的主要贡献来自 (111) 平面上 C 和 Na 原子的振动。钠原子的振动只发生在低频，声子态密度 (PhDOS) 在 2THz 左右出现峰值。根据 Migdal-Eliashberg 理论^[298,299]，EPC 参数 λ_{qv} 可由

$$\lambda_{qv} = \frac{\gamma_{qv}}{\pi \hbar N(E_F) \omega_{qv}^2} \quad (8.1)$$

确定，其中 γ_{qv} 是声子线宽， ω_{qv} 是声子频率， $N(E_F)$ 是费米能级处的电子态密度。 γ_{qv} 由下式得到：

$$\gamma_{qv} = \frac{2\pi\omega_{qv}}{\Omega_{BZ}} \sum_{k,n,m} |g_{kn,k+qm}^v|^2 \delta(\epsilon_{kn} - \epsilon_F) \delta(\epsilon_{k+qm} - \epsilon_F), \quad (8.2)$$

其中 Ω_{BZ} 是布里渊区的体积， ϵ_{kn} 和 ϵ_{k+qm} 表示 Kohn-Sham 能量， $g_{kn,k+qm}^v$ 表示 EPC 矩阵元，它描述了电子在晶体转移动量 q 下散射的概率振幅，并且可以用线性响应理论自洽地得到^[300]。Eliashberg 电声子谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 和累积的依赖于频率的 EPC $\lambda(\omega)$ 可以分别由

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(E_F)} \sum_{qv} \frac{\gamma_{qv}}{\omega_{qv}} \delta(\omega - \omega_{qv}), \quad (8.3)$$

和

$$\lambda(\omega) = 2 \int_0^\omega \frac{\alpha^2 F(\omega')}{\omega'} d\omega', \quad (8.4)$$

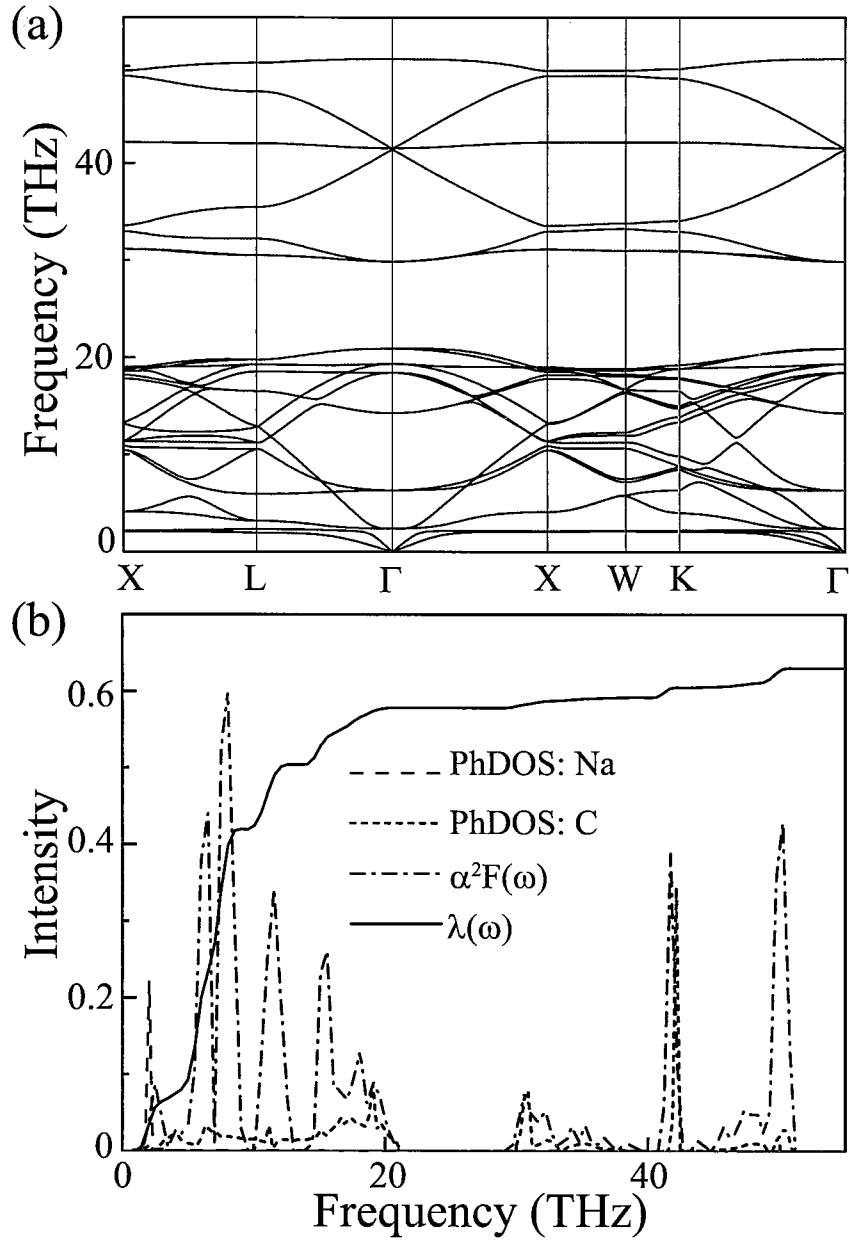


图 8.4 标准大气压下掺钠 T-碳的(a) 声子谱和(b)除以 40 的声子态密度(PhDOS), Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 和频率依赖的累积 EPC $\lambda(\omega)$ 。

计算得到。

声子谱、声子态密度、 $\alpha^2 F(\omega)$ 和 $\lambda(\omega)$ 的计算结果如图 8.4(b) 所示。从 Ph-DOS 可以观察到源于 Na 原子的低频峰。值得注意的是，低频声子 (10THz 以下) 贡献了总 EPC 的 67% ($\lambda = \lambda(\infty) = 0.63$)，而 20THz 以下声子贡献了总 EPC 的 92%。PhDOS 和 $\alpha^2 F(\omega)$ 的主要部分也分布在这一区域，而高频区的声子对 EPC 强度贡献不大。

利用我们计算的 $\alpha^2 F(\omega)$ 和 $\lambda(\omega)$ 以及有效屏蔽库仑排斥常数的典型值 $\mu^* = 0.1$ ，我们可以通过

$$\omega_{log} = \exp\left[\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \log \omega\right] \quad (8.5)$$

计算对数平均频率。超导转变温度 T_c 可以通过下式获得：

$$T_c = \frac{\omega_{log}}{1.2} \exp\left[-\frac{1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right]. \quad (8.6)$$

表 8.1 列出了掺钠 T-碳的 $N(E_F)$, ω_{log} , λ 和 T_c 的相关数值。在常压下，掺钠 T-碳的 T_c 为 10.9K，表明它可能是一种新的超导体。与碱金属掺杂富勒烯类似^[301]，钠掺杂的 T-碳具有高度对称的电子型费米表面，可能是 s 波超导体。

8.5 热力学性质

如图 8.5(a) 所示，我们计算了正常态下掺钠 T-碳的电子比热随温度的变化。结果表明，比热 $C(T)$ 在不同温区具有明显不同的行为特征。在低温 ($T < 15$ K)， $C(T) \sim T^3$ (上插图)； 15 K $< T < 50$ K， $C(T) \sim T^2$ (下插图)； $T > 50$ K， $C(T) \sim T$ 。很明显看到低于 50K 时，正常态表现为非费米液体行为。为了进一步验证这一结果，我们还研究了由 $L = \kappa/(\sigma T)$ 定义的 Lorenz 数 L 的温度依赖性，如图 8.5(b) 所示，其中计算了电导率 σ 和热导率 κ 与弛豫时间 τ 的比值，如插图所示。可以看到，在低温 ($T < 50$ K) 下， $\kappa/(\sigma T)$ 不是常数，这说明它明显违反了 Wiedemann-Franz 定律，而在高温下几乎是常数，显示出费米液体的行为。因此，掺钠 T-碳超导体的正常态在低于 50K 的温度下表现出非费米液体行为，这意味着电子间的相互作用在超导体的正常态中可能起着重要作用。

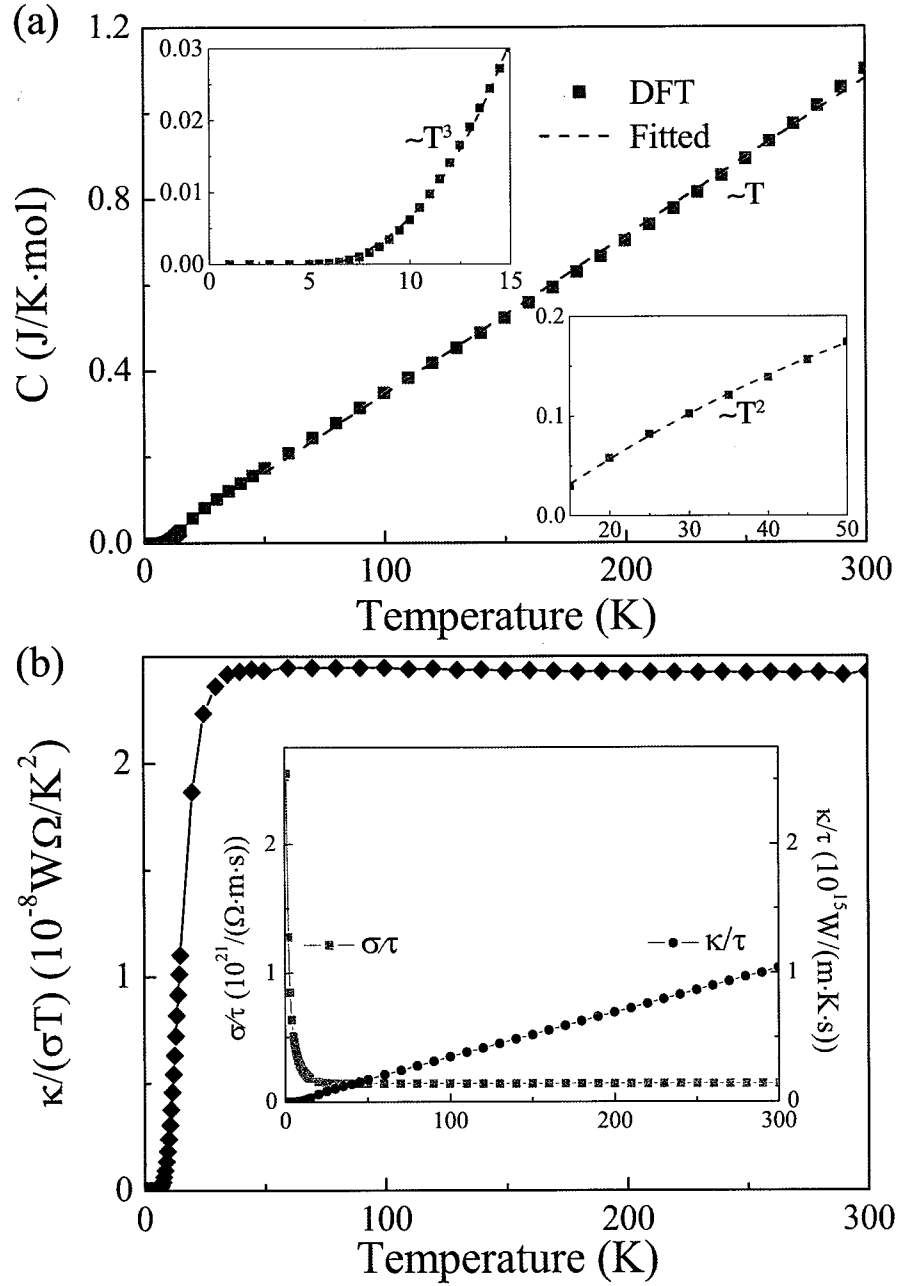


图 8.5 (a) 掺钠 T-碳超导体正常态电子比热 C 的温度依赖性。上下插图分别是 $T < 15\text{K}$ 和 $15\text{K} < T < 50\text{K}$ 时比热的放大部分。虚线是不同温度区域的拟合曲线。(b) 与温度有关的 Lorenz 数 L ($L = \kappa/(\sigma T)$)。插图显示了随温度变化的导电性 (σ) 和导热性 (κ) 与弛豫时间 (τ) 的比值。

8.6 压强效应

表 8.1 掺钠 T-碳中压强依赖的参数 $N(E_F)$ (单位: states/spin/eV/cell), 体积 ($\text{\AA}^3$), ω_{log} (单位: K), λ , 和 T_c (单位: K)。

P(GPa)	$N(E_F)$	$V(\text{\AA}^3)$	$\omega_{log}(K)$	λ	$T_c(K)$
0	0.85	108.85	413.2	0.63	10.9
3	0.83	106.81	389.8	0.67	12.1
5	0.82	105.54	369.8	0.70	12.9
7	0.82	104.35	348.0	0.74	13.8
10	0.80	102.67	297.2	0.86	16.0
12	0.79	101.61	254.4	0.98	17.2
14	0.79	100.60	181.0	1.36	18.7

为了研究压力对掺钠 T-碳超导体超导转变温度 T_c 的影响, 我们计算了几个低压情况 (低于 14 GPa), 结果见表 8.1。可见, 随着压力的增加, 累积 $EPC\lambda$ 增大, 而 $\alpha^2F(\omega)$ 减小, 两者共同导致 T_c 的增加。与压力有关的 $T_c(P)$ 如图 8.6(a) 所示。 $T_c(P)$ 遵循以下关系^[302]

$$\frac{d\ln T_c}{d\ln V} = -B \frac{d\ln T_c}{dP} = -\gamma + \Delta \left\{ \frac{d\ln \eta}{d\ln V} + 2\gamma \right\}, \quad (8.7)$$

其中 B 是体模 (~ 178 GPa), $\gamma \equiv -d\ln \langle \omega \rangle / d\ln V$ 是 Grüneisen 参数, $\eta \equiv N(E_f) \langle I^2 \rangle$ 是 Hopfield 参数^[303], $\langle I^2 \rangle$ 是电子-声子矩阵元平方在费米面上的平均, $\Delta \equiv 1.04\lambda(1+0.38\mu^*)[\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)]^{-2}$ 。由于等式 (8.7) 右侧的第一项小于第二项^[304], 因此 dT_c/dP 的符号由花括号中两项的相对大小确定。Grüneisen 参数 (γ) 可直接从表 8.1 中获得, Hopfield 项可由式 (8.7) 确定。这些结果如图 8.6 所示。可以看出, 我们的计算结果与式 (8.7) 完全一致。从图 8.6(a), 基于 B 和 $d\ln T_c/dP (=0.039)$, 我们可以得到 $d\ln T_c/d\ln V = -6.94$, 其中 Grüneisen 参数 $\gamma < 0$ 和 Hopfield 项 $d\ln \eta/d\ln V > 0$ [图 8.6(b)], 后者来源于表 8.1 中所示的压力下电子态密度 $N(E_f)$ 的略微降低。因此, 我们可以看到, 钠掺杂的 T-碳其 T_c 随压强的增加而增加是由于声子谱向低频方向移动而增强了电-声耦合强度 λ 的结果。

值得一提的是, 与掺杂富勒烯 A_3C_{60} ($A=K, Rb, Cs$) 超导体^[115,117,305-307] 相比, 掺钠 T-碳中 T_c 的压强依赖行为明显不同, 随压强的增加, 其超导转变温度升高。而在压力作用下, A_3C_{60} 的 T_c 随压强增加迅速降低, 这是由于电子态密

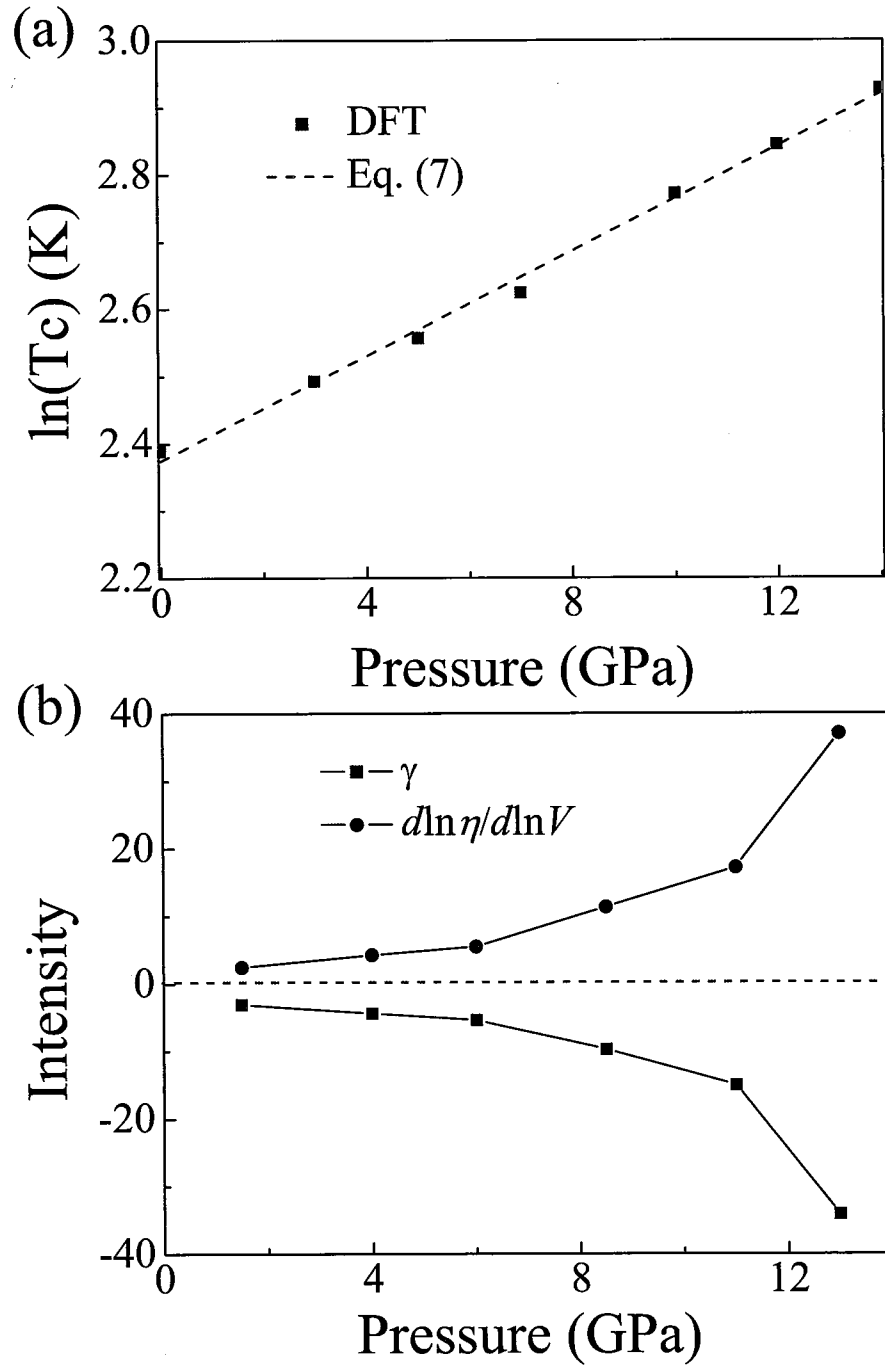


图 8.6 掺钠 T-碳(a) 压强依赖的超导转变温度的对数;(b) 方程 (8.7) 中的 Hopfield ($d \ln \eta / d \ln V$) 和 Grüneisen (γ) 参数随压强的变化。

度 $N(E_f)$ 在压力下急剧降低, 因为在压强作用下, C_{60} 分子被压在一起, 导致导带的宽度迅速增加。

8.7 小结

在这项工作中,我们发现钠掺杂的 T-碳可能是一种声子为媒介的超导体,符合 BCS 机制。在常压下,计算得到的超导转变温度 T_c 约为 11K,在 14GPa 的压强下 T_c 可以达到 19K。压强下 T_c 的增加是由于其声子谱向低频方向移动,导致电-声耦合增强。我们发现压力下掺钠 T-碳超导体的超导转变温度升高与 A_3C_{60} 超导体的情形相反, A_3C_{60} 超导体随压强增加 T_c 降低是由于电子态密度 $N(E_f)$ 随压力的增加而急剧降低所致。计算得到的比热和热导率的低温行为表明,掺钠 T-碳超导体的正常态在 50K 以下表现出非费米液体行为,意味着电子间的相互作用可能在其正常态中起作用。我们的研究结果可能会引起人们在实验和理论上探索新型碳基超导体的兴趣,进一步加深我们对碳物质的理解。

第9章 总结和展望

基于第一性原理计算方法,本文针对我们设计的几种新型量子功能材料进行了细致研究,主要包括新型拓扑物态、高居里温度的二维铁磁半导体以及碳材料等。现总结如下:

第一章详细介绍了拓扑物态和磁性半导体的研究意义与背景。拓扑绝缘体因其具有无能隙、无耗散的表面态,有望用于低功耗的自旋电子学器件中。拓扑半金属(Weyl 半金属)因其表面存在独特的费米弧表面态,被预测具有很多新奇的性质,比如超高迁移率、负磁阻、巨大的光伏响应和增强的催化性能等。磁性半导体运用了电子的电荷和自旋两个自由度,是实现自旋电子学器件的基础材料。

第二章详细介绍了本文中运用的计算方法和理论,主要包括密度泛函理论、wannier 函数投影以及拓扑不变量。通过密度泛函理论和一系列近似方法,我们可以得到单电子薛定谔方程。通过求解薛定谔方程可以得到固体许多基本性质,力学、电学、光学、磁学及拓扑等性质。第一性原理计算是在 $\mathbf{k}$ 空间 Bloch 基下定义的,但很多强关联、磁性和拓扑等问题在局域基下计算更方便,所以采用构造局域 wannier 函数的方法得到系统紧束缚哈密顿量,根据系统紧束缚哈密顿量计算系统的拓扑不变量,确定拓扑性质。

第三章详细介绍了一种新的拓扑物态-二维 Weyl 半准金属态 (WHS)。将 Weyl 半金属从 3D 扩展到 2D,我们得到了实现这种状态的对称性条件。结果表明,与 3D-Weyl 半金属相比,在 2D 中失去拓扑保护实际上是一个优势:通过对称性破缺来打开 2D-WHS,为实现长期寻找的 QAH 相提供了一条途径。此外,通过将磁性与 Weyl 点拓扑耦合,我们通过调整磁序来实现拓扑相控制。我们证明了 2D-WHS 可以是两个具有相反 Chern 数的 QAH 相之间拓扑相变的临界点,因此切换手性边缘通道的方向只需要在面内磁场的作用下进行小范围的调节即可。实际上,这样的磁场通常比实现磁反转所需的磁场小得多。这为新型拓扑电子器件的设计提供了一种新的机制。

第四章详细介绍了一组具有大自旋轨道耦合、高居里温度的镨基伊辛型铁磁半导体。利用第一性原理计算,我们提出了三种稳定的二维伊辛型铁磁半导体 TcSiTe_3 、 TcGeSe_3 和 TcGeTe_3 ,居里温度分别估算为 538、212 和 187K。由于大的自旋轨道耦合,在这些有趣的二维铁磁半导体中发现了大的磁晶各向异性

能、大的反常霍尔电导率和大的磁光克尔效应。比较所有可能的 2D-MGeTe₃ 材料 (M=3d, 4d, 5d 过渡金属), 发现 Tc 的独特行为是由于其具有一个非常大的轨道矩 $0.5\mu_B$ 。大的轨道磁矩来自于这些基于 Tc 的 2D 材料中大小可比拟的晶体场和电子关联作用。本章也讨论了高居里温度的微观机理。我们提出的这些具有大自旋轨道耦合的材料, 将对下一代微电子自旋电子器件的设计具有重要的意义。

第五章详细介绍了一种同时包含 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化键的新型拓扑节线碳结构。我们首次提出了一种新的碳同素异形体, 称为碳砚, 它在一个结构中同时含有 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂化化学键。这种碳同素异形体具有良好的延展性和方向性, 是已知三维碳同素异形体中最轻的。对碳砚电子性质的计算表明, 碳砚是一种在费米能级附近受镜像对称保护的混合型节线拓扑金属。XRD 谱图表明, 碳砚的三个峰与爆轰碳烟灰很吻合。我们预测的碳砚不仅是锂、钾、镁原子良好的存储和吸附材料, 而且是锂、镁离子电池的正极材料。

第六章详细介绍了室温铁磁半导体和量子反常霍尔效应。在第一性原理计算的基础上, 我们报道了单层 PdBr₃ 和 PtBr₃ 是居里温度分别为 350 和 375K 的室温面外磁化的铁磁半导体。室温 QAHE 也可在二维 PdBr₃ 和 PtBr₃ 中实现, 由 GGA 方法计算的能隙分别为 58.7 和 28.1meV, 由 HSE06 方法得到的能隙分别是 100.8 和 45meV。大的带隙来自多轨道电子的关联。块体 PtBr₃ 是很久以前就被合成的, 通过一些努力, 二维 PtBr₃ 晶体的实验合成也可能实现。因此, 我们期望本文所预测的可实现室温 QAHE 的二维室温铁磁半导体 PdBr₃ 和 PtBr₃, 能够很快在实验中实现。利用具有室温 QAHE 的铁磁半导体材料, 在自旋电子学器件和无损耗器件的开发方面有望取得令人瞩目的进展。

第七章详细介绍了一种新型碳单层中的平带和空穴诱导的铁磁性。我们提出了一种新的碳单层结构, 它由 18 个碳原子组成, 被称为环石墨二炔。环石墨二炔在费米能级 E_F 处出现一条平带。通过掺杂空穴使环石墨二炔中的平带部分被占据, 发现空穴掺杂浓度在 1/8、1/4、3/8 和 1/2 时环石墨二炔具有铁磁性, 并且空穴掺杂浓度为 1/8、1/4 和 3/8 时环石墨二炔的电导率远高于平带全部占据或半满占据。这些结果使本文提出的环石墨二炔具有很强的吸引力。通过对不同碳单层的研究, 我们发现在具有三角构型的晶格中, 只有最近邻跃迁能产生一个理想的平带, 而次近邻跃迁能将平带调节没了。由于环石墨二炔与转角双层石墨烯 TBG 的电子结构相似, 我们的研究结果对 TBG 中平带的形成机理也有一定的启发意义。我们认为 TBG 中的平带可能是由 moiré 斑中一个隐藏的谷

kagome 晶格引起的。本研究提出了一种简单的碳单层，为二维碳材料中平带的形成和磁性的操控提供了另一种可能的解释。

第八章详细介绍了钠掺杂的 T-碳超导。我们发现钠掺杂的 T-碳是一种声子作为媒介的超导体，符合 BCS 超导机制。在环境压强下，超导转变温度 T_c 估计为 11K，在 14GPa 的压强下可以达到 19K。压强下 T_c 的增加是由于声子谱向低频方向移动，导致电-声耦合强度增强所致。压力下掺钠 T-碳超导体的超导转变温度升高与 A_3C_{60} 超导体相反， A_3C_{60} 超导体随压强增大导致 T_c 降低是由于其电子态密度 $N(E_f)$ 随压力的增加而急剧降低。计算得到的比热和热导率的低温行为表明，掺钠 T-碳超导体的正常态在 50K 以下表现出非费米液体行为，提示电子间的关联可能在其正常态中起重要作用。我们的研究结果将激发人们在实验和理论上探索新型碳基超导体的兴趣，加深我们对碳材料新性质的理解。

未来我们将深化发展二维磁性半导体理论，预测高居里温度、能实现高温量子反常霍尔效应的二维磁性半导体材料，同时继续加强对碳材料的研究。

二维体系与三维体系不同，要在二维体系中实现稳定的铁磁长程序，需要体系中存在较强的磁各向异性，后者可以由强的自旋-轨道耦合导致。所以二维磁性半导体材料，往往伴随着强的自旋-轨道耦合，同时后者还可以影响体系的拓扑性质。结合我们最近预测的具有室温铁磁性的镓基和过渡金属三卤化物等新型二维磁性半导体材料，深化发展二维磁性半导体理论，系统研究磁各向异性、自旋-轨道耦合、能带拓扑性质，以及杂质态对磁性的影响，研究最近实验报道的高居里温度的二维磁性半导体，预测新的二维磁性半导体材料及其物性。