拓扑节线半金属研究进展

张泽英^{1,2}, 付波涛^{1,3}, 余智明¹, 姚裕贵^{1*}

1. 北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081;

2. 北京化工大学数理学院, 北京 100029;

3. 四川师范大学物理与电子工程学院, 计算科学中心, 成都 610068

*联系人, E-mail: ygyao@bit.edu.cn

收稿日期: 2020-04-27; 接受日期: 2020-06-17; 网络出版日期: 2020-08-11

国家自然科学基金(编号: 11734003)、国家重点研发计划(编号: 2016YFA0300600)、中国科学院战略先导科技专项(B类)(编号: XDB30000000)和中央高校基本科研业务费专项资金(编号: ZY2018)资助项目

摘要 拓扑量子材料包括拓扑绝缘体、拓扑半金属和拓扑超导体等, 是现代凝聚态物理和材料科学的研究重点. 本文旨在简要介绍近年来关于拓扑节线半金属材料的研究结果, 并重点阐述本课题组在这一领域的最新研究进展. 拓扑节线半金属主要通过能带的简并和色散两个方面来进行分类. 在能带的简并方面本文主要介绍不同对称性保护的节线半金属: 在时间反演对称性存在的体系中由点式空间群和非点式空间群保护的节线半金属; 在时间反演破缺体系中磁序和拓扑序耦合的节线半金属. 在能带的色散关系方面, 本文主要介绍具有高次色散的高阶节线半金属和由能带倾斜效应导致的第二类节线半金属.

关键词 拓扑半金属, 节线半金属, 第一性原理计算

PACS: 03.65.Vf, 31.15.Ar, 71.20.Gj, 75.50.-y

1 引言

1980年Klitzing等人^[1,2]发现在二维电子气中施加垂直于二维电子气所在平面方向的强磁场, 体系的霍尔电导会出现量子化的平台即量子霍尔效应, 由此打开了拓扑量子态的大门. 此后, 量子反常霍尔效应和量子自旋霍尔效应等新奇物理现象也相继被理论和实验所预言和证实^[3-9]. 拓扑材料因其丰富的物理性质和潜在的应用价值受到凝聚态物理的广泛关注^[10]. 经过近40年的发展, 在拓扑材料研究方面已经有了丰硕的

成果, 例如在拓扑绝缘体方面有Chern绝缘体^[4]、受时间反演保护的 Z_2 拓扑绝缘体^[5]和受晶体对称性保护的拓扑晶体绝缘体等^[11]. 在拓扑绝缘体的表面或边缘拥有稳定的零能隙金属态, 利用这些非平庸的表面态或者边缘态有望实现低能耗量子输运和拓扑量子计算^[10]. 在拓扑半金属领域, 科学家根据能带的交叉方式和色散关系也定义了不同种类的拓扑半金属, 包括外尔半金属^[12,13]、狄拉克半金属^[14,15]、节线半金属^[16,17]等, 因其具有手性反常、负磁阻、费米弧、高迁移率等新奇物理性质, 可能在未来的自旋电子学领

引用格式: 张泽英, 付波涛, 余智明, 等. 拓扑节线半金属研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 090002

Zhang Z Y, Fu B T, Yu Z M, et al. Research progress on topological nodal line semimetals (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 090002, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0149](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0149)

域具有广泛的应用前景^[12,18-22].

在拓扑材料中对称性一直扮演着至关重要的角色. 根据系统的内禀对称性(比如时间反演对称性、粒子-空穴对称性、手征对称性)可以对拓扑绝缘体和拓扑超导体进行拓扑分类^[23-25]. 如若考虑晶体对称性, 拓扑绝缘体态可以有更多细致的分类, 例如 C_4 拓扑晶体绝缘体^[11]和表面态为沙漏型的拓扑绝缘体^[26]. 科学家还利用空间群的表示理论^[27-30]得到了所有空间群的对称性指标, 并利用对称性指标已预言了大量拓扑绝缘体材料^[31-33]. 然而, 无论是理论还是实验上所发现的大带隙拓扑绝缘体依然稀少. 在拓扑半金属中, 对称性也起着重要作用, 例如时间反演对称性会在时间反演不动点产生Kramers简并, 并且在晶体对称性的约束下, 体系还可能出现更高重的简并点^[34].

当体系的简并点在费米能级连成一条封闭曲线时即为节线半金属, 时间反演对称性一般不会使体系的能带产生 $d(d > 0)$ 维简并. 因此节线半金属还需要额外的对称性约束哈密顿量^[35,36], 在晶体对称性的约束下, 体系可能出现额外的简并, 从而能带会产生一维简并的线. 此类简并一般分为四种情况. 第一种情况为当体系同时存在时间反演对称性 T 和空间反演对称性 T 时, 如果不考虑自旋轨道耦合效应, 总是可以找到一组合适的基使得 $IT = K$, 其中 K 为复共轭算符, 此时有 $H(\mathbf{k}) = H^*(\mathbf{k})$, 即体系的哈密顿量总是可以写成实矩阵, 这使得体系的能谱有可能会出现一维简并的线(Nodal Line), 此类节线由于不受其他对称性约束, 其形状一般在倒空间内是不规则的, 当考虑自旋轨道耦合时, 由于 $T^2 = -1$, 体系会在整个倒空间形成Kramers简并, 因此节线相会消失^[16]. 第二种情况是由镜面对称性保护的节线相, 当体系存在镜面对称性时, 体系的哈密顿量可以在镜面反射不变面上被镜面算符严格块对角化, 两个分块的哈密顿量具有相反的镜面本征值, 因此其能谱有可能在镜面反射不变面上交叉, 从而形成相应的节线相. 第三种是由滑移面保护的节线相, 例如当考虑自旋轨道耦合时, 利用空间群不可约表示的相容性关系可以证明当体系的两个时间反演不动点 Γ_1, Γ_2 满足 $(\Gamma_1 - \Gamma_2) \cdot t = \pi/2 \bmod \pi$ (t 为平移矢量与镜面平行的分量)时, Kramers简并对能带沿着任意连接 Γ_1, Γ_2 路径会发生交换, 从而形成能带交叉, 形成相应的节线相. 此类节线与另外两类不同, 只要存在相应的

对称性就必然会在高对称面上出现简并, 而与材料的具体性质无关^[37-39]. 第四种是由于体系在高对称线上存在高维的不可约表示或共表示所形成的节线相, 此类节线一般会穿过整个布里渊区并且能带会在整条高对称线上都简并^[40]. 若考虑能带的倾斜效应对节线半金属分类, 也有可能出现与第二类外尔半金属类似的第二类节线半金属, 从而会导致新奇的磁输运性质^[41,42], 进一步通过空间群的表示理论, 在特定的空间群下还可以得到二次型和三次型的节线相^[43]、多重的节线相^[44]以及外尔点处有两个电子口袋或者两个空穴口袋接触的第三类外尔半金属^[45]. 如果考虑多条节线之间相互耦合缠绕可以形成网状(节链)的节线(Nodal-Chain)^[38,46,47]以及相互嵌套的节线(Nodal-Link)^[48-52]等. 此外, 一些非点式对称操作还可能导能带在整个面上是简并的, 可以形成“节面半金属”^[53-55]. 在实验上观测节线半金属最直接的方法是通过角分辨电子谱(ARPES)测量体系的电子结构(鼓膜型表面态)^[56-59], 其次还可以通过Shubnikov-de Haas (SdH)振荡探测节线相^[60-62], 此外科学家还在节线半金属中观察到了巨大的表面电声耦合效应^[63]. 拓扑节线相不仅仅在电子体系中存在, 在其他体系中只要符合相应的对称性都有可能观察到相应节线相, 例如在声子晶体中同样存在的拓扑节线相^[64,65].

本文重点介绍节线半金属材料近年来的研究进展, 主要从能带的简并和色散关系的角度出发并通过具体的材料来阐述节线半金属的物理性质. 第2节将介绍非磁性体系中的节线半金属, 包括由点式对称操作和非点式对称操作保护的节线相, 并给出两个具体的例子. 第3节将介绍磁性体系中的节线半金属, 并根据是否考虑自旋轨道耦合效应讨论相应的节线相. 第4节将介绍用能带的色散关系来分类节线半金属, 包括高阶节线半金属和第二类节线半金属. 最后对本文进行总结.

2 非磁性体系中的节线半金属

在绝缘体中, 可以利用基本对称性对拓扑材料分类, 当考虑晶体对称性时会出现更多的拓扑分类. 而在拓扑半金属中, 对称性亦扮演着重要角色. 例如在时间反演破缺的体系中最少可能存在一对外尔点, 但在含有时间反演对称性且 $T^2 = -1$ 的体系中, 假设其中

一个外尔点的坐标为 $\mathbf{k}_0$, 时间反演会在 $-\mathbf{k}_0$ 点产生手性相同的外尔点, 根据No-Go定理^[13], 至少需要存在两对外尔点才能保证相反手性的外尔点总是成对出现; 若体系除了具有时间反演对称性外还具有镜面对称性, 利用

$$P^{-1}(R)H(\mathbf{k})P(R) = H(R^{-1}\mathbf{k}), \quad (1)$$

其中, $P(R)$ 为哈密顿量关于镜面反射 R 的对称算符, 在满足 $R\mathbf{k} = \mathbf{k}$ 的平面上哈密顿量可以被镜面算符分块对角化. 因此当 $T^2 = 1$ 时, 两个分块矩阵的本征值可能在倒空间相交形成一维的节线. 当 $T^2 = -1$ 时, 可以分两种情况考虑: (1) 自旋是个好量子数, 此时哈密顿量的维数虽然增加一倍, 但是可以把上自旋和下自旋分开考虑, 对于每个自旋有 $K^{-1}H(\mathbf{k})K = H(-\mathbf{k})$, 此时仍然可以按照 $T^2 = 1$ 时的情形来解决问题; (2) 自旋不是个好量子数, 例如当考虑自旋轨道耦合且体系不具有空间反演对称性时, 体系的哈密顿量仍然可以在满足 $R\mathbf{k} = \mathbf{k}$ 的平面上被镜面算符分块对角化, 进而可能形成相应的节线相; 但是当存在空间反演对称性时, 由于空间反演和镜面反射对称性对易, 体系具有相反镜面本征值的能带会在倒空间中处处简并, 故这种情况下节线相会消失^[16,66]. 此外, 当存在滑移面时, 体系的倒空间也有可能出现一维的节线^[38,67,68]. 在材料方面很多非磁性节线半金属已经被理论和实验所证实, 例如三维的拓扑节线半金属有 Ag_2BiO_3 ^[39], CuTeO_3 ^[69], X_3SiTe_6 ($\text{X}=\text{Ta}, \text{Nb}$)^[70], PbO_2 ^[71], IVX_2 ($\text{IV}=\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)^[72], ZrO ^[73], 单质铍^[74], ZrSiS ^[75,76]等; 二维材料有 Cu_2Si ^[58]等. 本节以 Cu_2Si 和 Ag_2BiO_3 为例分别介绍本课题组发现的由点式空间群

和非点式空间群保护的节线半金属, 其中 Cu_2Si 是首次被实验证实的二维节线半金属.

2.1 由点式空间群保护的节线半金属

在点式空间群中, 对称操作的平移部分仅含有晶格常数整数倍的平移, 问题分析起来相对比较简单. 下面以 Cu_2Si 为例来阐述点式空间群保护的节线半金属^[58]. 单层 Cu_2Si 由六角蜂窝结构的Cu原子和三角结构的Si原子构成. 声子谱和分子动力学的计算表明, 单层 Cu_2Si 可以稳定存在, 当体系位于基态时, 所有的原子位于同一水平面上^[77]. 当不考虑自旋轨道耦合时, Cu_2Si 的能带结构如图1(b)所示. 通过对全布里渊区零带隙点的搜索发现费米能级附近有一维交叉的节线, 且节线位于镜面 M_z 的不变面上, 如图1(c)所示. 对称性分析表明 Cu_2Si 所属的点群为 D_{6h} , 不含非点式对称操作, 其点群的生成元分别为空间反演 I , 绕 z 轴的六重旋转操作 C_{6z} , 以及绕 x 轴的二重旋转操作 C_{2x} . 根据群元的封闭性, 体系有垂直于 z 轴的镜面对称性 $M_z = C_{6z}^3 I$, 所以有 $M_z^{-1}H(k_x, k_y)M_z = H(k_x, k_y)$. 因此可以用 M_z 的本征值来标记每条能带. 在费米能级附近, 体系 α, β 能带主要由Si原子的 p_x, p_y 轨道和Cu原子的 $p_x, p_y, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ 轨道构成; γ 能带主要由Si的 p_z 轨道和Cu的 p_z 轨道构成. 由于 p_z 关于 M_z 操作是奇函数, 因此其本征值为-1. 对于其他轨道 M_z 操作是偶函数, 其镜面本征值为+1, 如图1(b)所示, 因此两个属于相反镜面本征值的能带可能会在镜面上形成一维简并的线, 这与第一性原理的计算结果一致. 当考虑自旋轨道耦合时, 由于体系具有空间反演 I , 结合时间反演对称性,

图1 (网络版彩图) (a) Cu_2Si 的晶体结构; (b) 当不考虑自旋轨道耦合时的能带结构; (c) Cu_2Si 的费米面图; (d) 在ARPES实验中利用30 eV的p-极化光测量的能量等值线. 图片摘自[58]并获得授权

Figure 1 (Color online) (a) Crystal structure of Cu_2Si ; (b) band structure when spin-orbit coupling is not considered; (c) Fermi surface of Cu_2Si ; (d) derivative constant energy contours measured using 30-eV p-polarized photons. Pictures are taken from ref. [58] with permission.

每一条能带至少是两重简并的, 又因 $[M_z, I] = 0$, M_z 在两条简并的能带上必然有两个相反的镜面本征值 $\pm i$, 导致节线结构消失. 若要使该节线在考虑自旋轨道耦合时依然存在, 必须破坏时间反演或空间反演对称性^[68], 例如第三节中的 C_4CrX_3 ($X=Si, Ge$)体系.

在实验上, 采用单晶 $Cu(111)$ 表面蒸发沉积 Si 原子的方法得到单层 Cu_2Si 材料^[78,79]. 通过角分辨电子谱测量了体系的电子结构, 得到的结果和理论预测一致.

2.2 由非点式空间群保护的节线半金属

前面介绍了由点式空间群保护的二维节线半金属, 这种半金属可通过能带反转机制形成. 对于此类节线半金属, 虽然体系的节线是由镜面对称性所保证的, 但是节线的形成和材料的具体轨道有关, 可以在保持体系的对称性不变情况下通过调节参数来改变带和价带能级位置, 从而使节线相消失. 除包含点式空间群以外, 230个空间群中还有157个非点式空间群, 即包含非点式操作, $g = \{R | t\}$, 其中 t 为晶格常数的分数倍. 在非点式空间群描述的体系中, 由于非点式操作的特殊性, 体系在费米面附近可能会存在一种新的节线结构, 它们受非点式对称操作保护, 非常鲁棒, 不会因材料参数不同而湮灭, 因而被称为对称性保护的强制的节线相^[67,80]. 本小节给出 $Pnna$ 空间群下的沙漏型节网半金属 Ag_2BiO_3 , 此类半金属属于对称性保护的强制的节线半金属^[39].

$Pnna$ 为非点式空间群, 它包含了八个对称操作: 单位操作 E , 空间反演 I , 非中心的二重旋转操作 $\left\{C_{2x} \left| 0\frac{11}{22} \right.\right\}, \left\{C_{2z} \left| \frac{1}{2}00 \right.\right\}$, 二重螺旋轴 $\left\{C_{2y} \left| \frac{111}{222} \right.\right\}$ 和滑移镜面 $\left\{M_x \left| 0\frac{11}{22} \right.\right\}, \left\{M_y \left| \frac{111}{222} \right.\right\}, \left\{M_z \left| \frac{1}{2}00 \right.\right\}$. 为了证明能带在布里渊区边界的二重简并性, 考虑联合对称操作

$$g = \left\{M_z \left| \frac{1}{2}00 \right.\right\}T,$$

其中 T 为时间反演. g 在动量空间上有

$$g : (k_x, k_y, k_z) \rightarrow (-k_x, -k_y, k_z).$$

根据式(1), 当 $k = (0/\pi, 0/\pi, k_z)$ 时, 联合操作 g 和体系哈密顿量 $H(k)$ 对易. 当不考虑自旋轨道耦合时

($T^2 = 1$), 有 $g^2 = e^{ik_x}$, 因此当 $k_x = \pi$ 时, $g^2 = -1$. 根据Kramers定理, 体系会在 $X-U(\pi, 0, k_z)$ 和 $R-S(\pi, \pi, k_z)$ 路径上保持二重简并. 同理, 利用其他的非点式操作可以分别证明能带在 $Z-T$, $X-S$, $Z-U$, $Y-S$ 路径以及在 $RTYS$ ($k_y=\pi$)平面上均为二重简并. 此外, 利用 $\left\{M_y \left| \frac{111}{222} \right.\right\}$,

$\left\{C_{2z} \left| \frac{1}{2}00 \right.\right\}$, I 三者之间的对易关系, 可以证明在 $S(\pi, \pi, 0)$ 点存在四重简并点^[34]. 现在对于滑移镜面操作 $\left\{M_x \left| 0\frac{11}{22} \right.\right\}$ 考虑镜面不动平面 $XURS$ ($k_x = \pi$), 在这个平面上每一条能带可以由该操作的本征值 $\pm e^{i(k_y/2 + k_z/2)}$ 来表征. 首先, 在 $U(\pi, 0, \pi)$ 点, 由于时间反演对称性, 一对简并的能带对应的本征值为 $\pm i$. 而在 $R(\pi, \pi, \pi)$ 点, 基于 $\left\{M_x \left| 0\frac{11}{22} \right.\right\}$ 和 $\left\{C_{2y} \left| \frac{111}{222} \right.\right\}T$ 的对易关系, 容易证明一对简并能带的本征值为 $(+1, +1)$ 或者 $(-1, -1)$. 因此, 如图2(b)所示, 沿着 $U-R$ 高对称线上的两对能带必然会交换伙伴^[37,69], 从而形成沙漏型的能带结构. 通过类似的分析, 同样可以得到在 $XIYS$ 平面上得到沙漏型的能带结构. 进一步发现这些能带的交叉点从 S 点出发, 穿过 UR , 然后回到下一个 S 点, 从而形成沙漏型节网结构. 通过拟合最局域化Wannier函数^[81], 使用迭代格林函数的方法^[82]可以计算体系在不同方向上的表面态. 如图2(d)所示, 可以看到在 (001) 表面有非常明显的鼓膜形表面态. 与2.1节的讨论类似, 当考虑自旋轨道耦合时, 由于存在空间反演对称性, 体系的节链结构会消失, 对非中心反演体系, 在考虑自旋轨道耦合效应情况下, 滑移面对称操作仍然可以保证存在这类节线结构^[68]. 通过类似的对称性分析, 虽然 URS 平面和 $XIYS$ 平面的沙漏型能带结构被破坏, 但在 $S-X$ 高对称线上会产生一对新的狄拉克点, 受到二重螺旋轴保护, 同时由于能带特殊联络这类狄拉克点具有沙漏能带结构.

在材料方面, 任意属于 $Pnna$ 空间群的材料都会出现这种交叉型的能带, 但注意到 Ag_2BiO_3 的交叉点正好位于费米能级附近, 所以是一个很好的候选材料. Ag_2BiO_3 的晶体结构如图2(a)所示, 其原胞内有四个 Bi 原子, 分别位于氧八面体中心, 八个 Ag 原子填充间隙

图2 (网络版彩图) (a) Ag_2BiO_3 的晶体结构; (b) XURS 平面上的能带结构以及 $\left\{M_x \left| 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right.\right\}$ 在高对称路径上的本征值; (c) Ag_2BiO_3 的能带结构; (d) Ag_2BiO_3 体系的费米面; (e) Ag_2BiO_3 (001) 表面的表面态; (f) 体系在扩展的布里渊区内的无带隙点示意图, 颜色代表每个点相对于费米面的能量值. 图片摘自文献[39]并获得授权

Figure 2 (Color online) (a) Crystal structure of Ag_2BiO_3 ; (b) the band structure at the XURS plane. The eigenvalues of $\left\{M_x \left| 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right.\right\}$ are shown. (c) The band structure of Ag_2BiO_3 along high symmetry line; (d) the Fermi surface of Ag_2BiO_3 ; (e) the calculated surface states of Ag_2BiO_3 on the (001) surface plane; (f) display of the gapless points in the extended Brillouin zone. The color represents the energy dispersion of each point with respect to the Fermi level. Pictures are taken from ref. [39] with permission.

位置. 经过充分的结构弛豫, Ag_2BiO_3 的晶格常数与实验结果基本一致^[83]. 当不考虑自旋轨道耦合时, 其电子结构如图2(c)所示, 从能带中可以看到体系在X-S, S-Y, Z-U, R-S高对称线上为二重简并. 在U-R高对称线上会出现“沙漏型”的能带结构. 通过进一步对全局无带隙点的搜索, 发现体系会在动量空间形成沙漏节线结构, 且每一条节线都穿过布里渊区的顶点S, 因此可以看作是结链半金属^[38].

2.3 小结

本节分别分析了点式对称操作和非点式对称操作下的节线半金属态, 并给出两个详细的例子来说明体系的拓扑性质. 两者之间最大的不同在于点式对称性保护的节线相和材料的具体轨道有关, 而非点式对称性保护的节线相非常稳定, 与材料的具体轨道无关. 如果体系存在多个非点式操作, 不同的节线会相互联络从而会形成节链或者节网结构. 在考虑自旋轨道耦合后, 且存在空间反演的情况下, 这些节线均会消失.

3 时间反演对称性破缺的节线半金属

当体系含有内禀磁矩或被施加外磁场时, 体系的时间反演对称性破缺, 体系的哈密顿量也变为复矩阵. 这时会出现很多新奇的物理性质, 例如量子霍尔效应^[1]、量子反常霍尔效应^[8]、斯格明子^[84]等. 此外, 在拓扑半金属领域, 磁性体系中由于其最少能存在一对外尔点使得理论上研究其物理性质时相对容易, 引起了拓扑半金属领域的极大重视^[85]. 磁性拓扑半金属还有更多潜在的应用, 例如负磁阻效应^[86]、自旋轨道力矩^[87]等. 在本节中主要分两种情况来讨论时间反演对称性破缺的节线半金属: 一种是在自旋轨道耦合可以忽略的情况下的节线半金属, 另一种是考虑自旋轨道耦合效应时的节线半金属. 根据狄拉克方程, 自旋轨道耦合强度一般和原子序数的四次方成正比. 当元素足够“轻”时自旋轨道耦合效应较弱, 在分析问题时可以忽略, 即自旋仍是好量子数, 在不施加外磁场的情况下, 对于每个自旋子空间, 其哈密顿量仍有 $K^{-1}H(\mathbf{k})K = H(-\mathbf{k})$, 可以使用和第2节相同的方法来

分析. 但严格来说, 虽然自旋轨道耦合较弱, 还是可以影响到体系的拓扑性质, 要完全描述其拓扑性质, 需要利用双值点群或双值空间群来分析问题. 在磁性体系中, 具有节线相的材料有 XF_3 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Mn}$)^[88], Eu_5Bi_3 ^[89]等, 此外磁性材料由于多了一个自由度可以调控体系的拓扑性质, 在 C_4CrX_3 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$)^[90]和 MX ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)^[91]中可以通过改变磁化方向来调控体系的拓扑性质. 在本节中分别以 XF_3 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Mn}$)和 C_4CrX_3 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$)为例来分别阐述体系是否考虑自旋轨道耦合效应时的节线相.

3.1 自旋仍是好量子数

下面以 XF_3 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Mn}$)为例来说明在时间反演对称性破缺且自旋仍是好量子数时的节线半金属^[90]. XF_3 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Mn}$)所属的空间群为 $R\bar{3}c$ ^[92,93], 其晶体结构如图3(a)所示. 空间群生成元为关于 $(01\bar{1})$ 平面的滑移面 $\left\{M_{y-z} \left| \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right. \right\}$ 以及沿着 $[111]$ 方向的非正当旋转轴 S_6 . 显然该体系具有空间反演对称性($I = S_6^3$). 在不考虑自旋轨道耦合的情况下, 体系虽然不再具有时间反演对称性, 但是每个自旋分量的哈密顿量仍然与复共轭算符 K 对易. 利用和2.1节类似的方法可以很容易证明体系在 $\text{L}-\text{B}_1$, $\text{B}-\text{Z}$ 路径上的能带位于非点式对称操作的不变点上, 且在高对称路径上有 $g^2 = -1$, 结合复共轭算符 K , 有类似Kramers简并的二重简并态. 除此之外, $\text{Z}-\Gamma$ 路径上的能带也是二重简并的, 但此类简并不是仅由非点式对称操作保证的, 还与体系的轨道有

关. 经过计算发现 $\text{Z}-\Gamma$ 路径上的电子态主要由 $\text{Pd}(\text{Mn})$ 原子的 d_{yz}, d_{xz} 轨道构成. $\text{Z}-\Gamma$ 路径为 $C_3(=S_6^2)$ 操作的不不变线, 分别以 yz, xz 为基函数构成 C_3 操作的一个二维实表示^[10], 因此在 $\text{Z}-\Gamma$ 路径上以 d_{yz}, d_{xz} 原子轨道为基函数的情况下存在二重简并, 注意到此类简并和由非点式对称操作所保护的二重简并态不同, 后者是必然的, 前者与轨道有关. 此外注意到 Z 是四重简并点, 但产生机理与2.2节的 Ag_2BiO_3 不同, 这是由于 Z 点既有非点式对称操作所保护的二重简并态(来自不同原子)又有由点式对称操作保护的二重简并态(来自相同原子的 d 轨道), 所以 Z 点是四重简并的. 为了更好地研究其拓扑性质, 可以利用群的表示理论构造对称化紧束缚模型:

$$H_{lml'm'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{d}_j} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{d}_j} E_{lml'm'}(\mathbf{d}_j), \quad (2)$$

其中, $E_{lml'm'}(\mathbf{d}_j)$ 为两个距离 $\mathbf{d}_j$ 的轨道的能量积分, 一般通过拟合第一性原理计算的结果来得到, 利用空间群的不可约表示理论 $E_{lml'm'}(\mathbf{d}_j)$ 还可以通过以下公式进行化简^[94]:

$$E_{\bar{l}m\bar{l}'m'}(\mathbf{R}\mathbf{d}_j) = D(R)E_{lml'm'}(\mathbf{d}_j)D(R)^\dagger,$$

其中, $\bar{l}$ 为 l 原子通过对称操作变换后的原子, m 为轨道指标, R 为对称操作在实空间的表示矩阵, $D(R)$ 为对称操作在相应基函数下的表示矩阵. 利用对称性的约束, 在仅考虑最近邻和次近邻的轨道积分后, 该模型仅保留7个参数就足以描述体系的拓扑性质. 如图3(b)所示,

图3 (网络版彩图) (a) XF_3 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Mn}$)的晶体结构图; (b) PdF_3 的能带结构, 红线为第一性原理计算的结果, 黑线为紧束缚模型拟合的结果; (c), (d) 体系在全布里渊区内的无带隙点示意图(顶视图和侧视图), 不同的节线用不同的颜色标出; (e) PdF_3 在(111)表面的表面态. 图片摘自文献[88]并获得授权

Figure 3 (Color online) (a) Crystal structure of XF_3 ($\text{X}=\text{Pd}, \text{Mn}$); (b) band structure of PdF_3 , the red line stand for the first-principles calculation results, the black line is from the tight-binding mode. (c), (d) The profile of the gapless points of PdF_3 in Brillouin zone, including the top views and the side views. Different colors correspond to different orientations of the nodal lines. (e) The surface states of PdF_3 for surface (111). Pictures are taken from ref. [88] with permission.

其中紧束缚模型中的参数使用最小二乘法与第一性原理的结果拟合, 其能带与第一性原理基本吻合. 结合紧束缚模型和第一性原理计算, 发现体系具有两类节线相, 如图3(c)和(d)所示. 其中NL1-NL3为非点式对称操作所保证的节线, 但这些节线与第2.2节的情况有所不同,

$\left\{M_{y-z} \left| \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right.\right\}$, $\left\{M_{z-x} \left| \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right.\right\}$, $\left\{M_{x-y} \left| \begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 2 & 2 & 2 \end{smallmatrix} \right.\right\}$ 在 Γ 点的一对简并能带的本征值均为 $(+1, -1)$. 因此节线相的能带不会出现交换伙伴, 可以通过调节参数消去; 另外一类节线是NL4为空间反演对称性 I 与复共轭算符联合保护的“蛇形”节线, 当空间反演对称性破缺时, NL4将会退化成外尔点, 例如在 FeCO_3 ^[95], LaMnO_3 ^[96], TiBO_3 ^[97](空间群为 $R3c$)等体系中, 由于没有空间反演对称性, 体系的节线相仅有NL1-NL3会保留. 通过对 XF_3 ($X=\text{Pd}, \text{Mn}$)表面态的计算, 发现体系的倒空间在(111)表面存在非平庸的“鼓膜”型表面态, 且其表面态密度在费米能级附近出现尖峰(如图3(e)所示), 表明体系可能在费米能级附近出现完全自旋极化的近平坦表面态, 所以此类材料可能是研究新奇拓扑性质(例如拓扑超导^[98]与拓扑催化^[99])的一类强有力的候选材料.

3.2 自旋不是好量子数

为了理解破坏时间反演对称性且考虑自旋轨道耦合效应时的节线相, 可以根据特定的晶格对称性建立一个同时包含外尔点和节线相的三带紧束缚模型. 其晶格模型如图4(a)所示, 该模型所属的点群为 D_{2d} , 以 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ 三个轨道为基函数, 利用式(2)可以构造无自旋轨道耦合时的哈密顿量. 由于三个轨道对应的不可约表示都是一维表示, 所以对应的对称算符可以写为三个一维表示的直和:

$$P(R) = D_{z^2}(R) \oplus D_{x^2-y^2}(R) \oplus D_{xy}(R).$$

此外, 磁性材料在考虑自旋轨道耦合时, 需要考虑任意角度的磁化方向, 在更一般的情况下自旋可以写成 $|\uparrow/\downarrow\rangle_m = U(\theta, \phi)|\uparrow/\downarrow\rangle$, 其中 $U(\theta, \phi)$ 为 $\text{SU}(2)$ 群的旋转矩阵, θ, ϕ 分别为磁化方向的极角和方位角. 自旋轨道耦合项为 $H_{\text{SOC}} = \frac{\lambda}{2} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$, 以 $d_{z^2\uparrow/\downarrow}, d_{x^2-y^2\uparrow/\downarrow}, d_{xy\uparrow/\downarrow}$ 为基可以得到任意磁化方向下自旋轨道耦合效应分量的解析表达式^[100], 计算表明 H_{SOC} 仅与极角 θ 有关, 与方位角 ϕ 无关. 对应的对称算符可以表示为 $P_{\text{SOC}}(R) =$

图4 (网络版彩图) (a) D_{2d} 晶格模型的示意图, 包含三个 C_2 旋转轴和两个镜面操作; (b) 考虑自旋轨道耦合且磁化方向平行于 z 轴和不考虑自旋轨道耦合时的能带示意图; (c), (d) 体系在全布里渊区内的无带隙点关于 θ 的示意图. 其中(c)为侧视图, (d)为顶视图. 图片摘自文献[90]并获得授权

Figure 4 (Color online) (a) Schematic diagram of the D_{2d} lattice model, including three C_2 rotation axes and two mirror operations; (b) band structure with (the magnetization direction is parallel to the z -axis) and without spin-orbit coupling; (c), (d) the gapless point of the system in the Brillouin zone with respect to θ , where (c) is side view and (d) is top view. Pictures are taken from ref. [90] with permission.

$D^{1/2}(R) \otimes P(R)$, 其中 $D^{1/2}(R)$ 为双点群在自旋空间下的表示矩阵^[40]. 例如对于沿着(110)镜面有 $D^{1/2}(M_{110}) = \frac{i}{\sqrt{2}}(\sigma_x - \sigma_y)$. 考虑时间反演和镜面反射的联合操作, 通过计算发现当且仅当 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 时, 有 $[H, MT] = 0$, 其中 $T = i\sigma_y K$. 此时虽然时间反演和镜面反射对称都被破坏, 自旋轨道耦合并不会改变时间反演和镜面反射联合操作的对称性, 因此相应的节线也不会被打破. 当 $\theta \neq \frac{\pi}{2}$ 时, 节线退化成外尔点. 可以通过仅调节体系中的磁化方向来调控体系中外尔点和节线的数目, 进而调控其拓扑性质. 如图4(c)和(d)所示, 其中数值计算结果和对称性分析的结果一致. 对于材料实现, C_4CrX_3 ($X=\text{Si}, \text{Ge}$)是实现这种现象的一类候选材料, C_4CrX_3 ($X=\text{Si}, \text{Ge}$)被预言是一类新型半金属材料(Half-Metal)^[101]. 通过对称性分析 C_4CrX_3 ($X=\text{Si}, \text{Ge}$)所属的空间

群为 $P43m$ 对应的点群为 T_d . 而 T_d 点群正好可以通过三次旋转轴 C_3 操作与 D_{2d} 联系起来, 所以用 D_{2d} 点群对称性建立的模型必定会包含 T_d 模型的结果. 通过第一性原理的验证, 发现体系的磁化方向可以调控外尔点和节线的数目. 具体规则为 $n_{wp} + n_{nl} \equiv 12$, 其中 n_{nl} 等于磁化方向与三条坐标轴垂直的次数乘以2, n_{wp} 为外尔点的对数. 例如当磁化方向沿着 $[110]$ 方向时, 其仅与 z 轴垂直, 这时体系中包含有两组节线相与10对外尔点. 此外, 通过第一性原理计算, C_4CrX_3 ($X=Si, Ge$)的磁各向异性能与常规的立方晶格类似, 在 μeV 数量级, 磁化方向并不会对体系的总能产生很大的影响, 因此可以利用这一特性通过调控体系的磁化方向进而调控输运性质^[13,61].

3.3 小结

本节分析了磁性材料中的节线半金属态, 并分别讨论了自旋轨道耦合对节线相的影响. 对于自旋轨道耦合比较弱的材料, 本课题组提出了自旋极化的无带隙节线半金属, 并对具体材料的拓扑性质进行详细分析. 在考虑任意磁化方向和自旋轨道耦合后, 外尔点和节线的数目可以被磁化方向所调控. 通过进一步对称性分析, 时间反演和镜面反射对称性的联合操作在一些特殊的角度会保护相应的节线相. 此外, 通过第一性原理的验证, 一类新的材料 C_4CrX_3 ($X=Si, Ge$)有可能会实现这种新奇的性质. 可以通过体系的磁化方向调控体系中节线和外尔点的数目, 进而调控拓扑性质.

4 利用色散关系来分类节线半金属

本文在第2和第3节从能带的简并方面讨论了由不同对称性保护的节线半金属, 但是除去简并外能带还可能有不同的色散关系, 例如二次型和三次型的色散关系. 在一般的 $\mathbf{k}$ 点利用式(1), 对称操作一般会把 $\mathbf{k}$ 的哈密顿量变到 $R^{-1}\mathbf{k}$ ($R^{-1}\mathbf{k} \neq \mathbf{k}$)点, 这种情况下 $\mathbf{k}$ 点的哈密顿量没有受到额外的约束, 将哈密顿量在 $\mathbf{k}$ 点做泰勒展开一般总会出现零次项与一次项, 因此能带交叉点的色散关系一般是一次型的; 但是若 $\mathbf{k}$ 点在高对称点、线或面上, 就会存在一些操作使得 $P^{-1}(R)H(\mathbf{k})P(R) = H(\mathbf{k})$ ($R^{-1}\mathbf{k} = \mathbf{k}$), 此时 $\mathbf{k}$ 点的哈密顿

量受到对称性的额外约束, 其中一次项可能会消失, 因此在高对称线或高对称面上可能会出现其他类型的色散关系. 此外, 在节线半金属中若考虑到能带的倾斜效应, 还可能会出现第二类的简并点, 即第二类节线半金属. 在本节中分别介绍二次型和三次型的节线半金属以及第二类节线半金属.

4.1 二次型和三次型的节线半金属

利用空间群的不可约表示理论^[40]可以构造230个空间群下的 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 有效哈密顿量(包含时间反演对称性和考虑自旋轨道耦合的情况), 通过 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ 有效哈密顿量可以准确地判断体系在高对称点的简并情况以及相应的色散关系. 如果考虑在高对称线上都简并的情况, 能带的色散关系的主要结果如表1所示, 其中 $\sigma_{\pm} = \sigma_x \pm i\sigma_y$, α, β 为常数. 结果表明如下几个重要结论^[43]. 首先, 在除了已知的一次型节线外还存在二次型和三次型的稳定节线相. 其次, 二次型和三次型的二重简并节线和空间反演操作不相容, 因为在时间反演和空间反演操作同时存在的情况下只可能出现四重简并的节线相. 最后, 所有的高阶节线只可能出现在经过 Γ 点的高对称线路径上, 即 Γ -A路径(以 k_z 轴为参考). 此外, 二次型和三次型的节线半金属的态密度、贝利相、朗道能级等物理性质与传统的节线半金属完全不同, 因此会导致一些新奇的物理现象^[102,103]. 通过第一性原理计算, 在符合相应空间群的材料中可以找到对应的高阶节线半金属.

材料方面, 本节以 $ZrPtGa$ (空间群号为190)为例来说明高阶的节线半金属^[43,104], 其晶体结构和能带结构如图5(a)和(b)所示, 在 Γ -A高对称路径上费米能级附近出现二重简并, 注意到若只考虑能带简并则此类简并与第3节中的 XF_3 ($X=Pd, Mn$)类似, 即与体系的轨道(基函数)有关. 通过第一性原理计算发现沿着 Γ -A路径上的色散关系为二次型验证了表1中的结果.

4.2 第二类节线半金属

对于一般的外尔点, 可以用一个普适的两能带哈密顿量 $H(\mathbf{k}) = \sum_{ij} k_i A_{ij} \sigma_j$ 来描述, 其中 $\sigma_{j=0,x,y,z}$ 分别为单位矩阵和三个泡利矩阵, A_{ij} 为相应的系数. 其能带的色散关系一般可以写为 $\varepsilon_{\pm} = T(\mathbf{k}) \pm U(\mathbf{k})$, 其中 $T(\mathbf{k})$ 仅

表1 在晶体对称性保护下所有可能的高阶节线相. 其中有效哈密顿量中的零次项由于不影响节线的分类故省略. 表格摘自文献[43]

Table 1 All possible higher-order nodal line protected by crystalline symmetry. The zero-term in the effective Hamiltonian is omitted because it does not affect the classification of the nodal line. The form is taken from ref. [43]

空间群号	对应点群	节线的阶	$\mathbf{k}$ 点路径	不可约表示	有效哈密顿量
174	C_{3h}	二次型	Γ -A	$\{\Gamma_4, \Gamma_5\}$	$aq_-^2\sigma_+ + H.c.$
187-190	D_{3h}	二次型	Γ -A	Γ_4	$aq_-^2\sigma_+ + H.c.$
183-186	C_{6v}	三次型	Γ -A	Γ_9	$i(aq_-^3 + \beta q_-^3)\sigma_+ + H.c.$

图5 (网络版彩图) (a)–(c) 分别为ZrPtGa的晶体结构顶视图和侧视图以及布里渊区; (d) ZrPtGa在高对称线上考虑自旋轨道耦合的能带结构; (e) Γ -A的中点P到K-H的中点Q上的色散关系. 图片摘自文献[43]并获得授权

Figure 5 (Color online) (a)–(c) are the top view and side views of the crystal structure and the Brillouin zone of ZrPtGa, respectively; (d) calculated band structure along high symmetry lines for ZrPtGa with spin-orbit coupling; (e) the band dispersion around a generic point, where P and Q are the midpoints of Γ -A and K-H, respectively. Pictures are taken from ref. [43] with permission.

与 A_{i0} 有关, $U(\mathbf{k})$ 仅与 A_{ij} , ($j \neq 0$)有关. 当 $T(\mathbf{k}) > U(\mathbf{k})$ 时, 体系的能带会形成严重倾斜的“沙漏”^[41], 即为第二类外尔半金属. 虽然第二类外尔半金属的拓扑不变量与第一类外尔半金属相同, 但由于其特殊的色散关系会出现一些与第一类外尔半金属迥异的物性. 类似地可以定义第二类节线半金属, 当节线上的每一个点的色散关系至少存在一个方向有 $T(\mathbf{k}) > U(\mathbf{k})$ 即为第二类节线半金属^[42], 如图6所示. 一个最简单的哈密顿量可以写为

$$H(k) = \frac{1}{2m}k_\rho^2\sigma_0 + \frac{1}{2\eta}(k_\rho^2 - k_0^2)\sigma_x + v_z k_z\sigma_y,$$

其中, $k_\rho^2 = k_x^2 + k_y^2$, m, η, k_0, v_z 为模型的参数. 可以验证,

当 $|\eta/m| > 1 (< 1)$ 时, 该模型可以形成第二类(第一类)节线. 与第一类节线半金属相比, 第二类节线半金属可能会出现新奇的磁、光、输运性质^[105,106]. 通过第一性原理计算, 在真实材料 K_4P_3 中可能会出现第二类节线半金属相. 在实验上, 第二类节线半金属首次在 Mg_3Bi_2 中通过ARPES测量被证实^[107].

4.3 小结

本节从色散关系的角度来分类节线半金属. 利用空间群的表示理论给出所有可能的高阶节线. 此外本课题组还首次提出了第二类节线半金属的概念并发现了实际材料. 用色散关系来分类节线半金属进一步丰富了拓

图6 (网络版彩图) (a) 节线的示意图, 其中 q_1, q_2 为两个相互垂直的横向向量, (b)和(c)分别为沿着 q_1 方向的第一类和第二类节线的色散关系图. 图片摘自文献[42]并获得授权

Figure 6 (Color online) (a) Schematic figure of a nodal loop, where q_1 and q_2 label the two mutually perpendicular transverse directions; (b) and (c) illustrate the type-I and type-II nodal loops dispersions along the q_1 direction, respectively. Pictures are taken from ref. [42] with permission.

朴材料家族, 为研究拓扑量子态提供有力的平台.

5 总结

自20世纪80年代以来, 拓扑物质理论在凝聚态物理和材料科学领域从刚开始的理论雏形到现在已经逐渐发展成较为成熟的一套理论体系. 其中, 大量理论预言相继被实验所证实. 这些研究有望为未来设计高速

低耗的新型量子器件和自旋电子器件提供坚实的理论基础. 本文主要从能带的简并和色散关系两个方面出发对各类节线半金属做了简要的分析和总结, 并给出本课题组的具体研究实例来说明其物理性质. 在所给出的拓扑节线半金属中, 晶体对称性都扮演者十分重要的角色. 总的来说, 虽然目前科学家在该领域已经取得了丰硕的成果, 但是仍有很多问题有待进一步解决, 主要分为两个方面. 其一是需要更加深入地研究电子体系中的拓扑量子态, 包括其他类型的能带简并方式、关联体系中的节线半金属以及可能引起的全新物理现象. 特别是相较于非磁性材料目前研究较少的磁性材料, 系统地研究磁性材料的拓扑物性并建立包含磁性材料磁结构及其拓扑性质的高质量数据库尤为重要. 这些研究可能有助于实验上在较高温度实现拓扑量子输运以及为量子半导体器件的应用提供支持. 其二是可以把拓扑半金属的概念推广到其他领域, 包括光子晶体、声子晶体、超冷原子和拓扑电路等领域, 并结合实验挖掘拓扑量子态所包含的新奇物性, 探索拓扑量子态在这些领域的应用前景.

参考文献

- 1 Klitzing K V, Dorda G, Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 494–497
- 2 Laughlin R B. Quantized Hall conductivity in two dimensions. *Phys Rev B*, 1981, 23: 5632–5633
- 3 Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P, et al. Quantized Hall conductance in a two-dimensional periodic potential. *Phys Rev Lett*, 1982, 49: 405–408
- 4 Haldane F D M. Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed-matter realization of the “parity anomaly”. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 2015
- 5 Kane C L, Mele E J. Z_2 topological order and the quantum spin hall effect. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 146802
- 6 Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C. Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells. *Science*, 2006, 314: 1757–1761
- 7 König M, Wiedmann S, Brune C, et al. Quantum spin Hall insulator state in HgTe quantum wells. *Science*, 2007, 318: 766–770
- 8 Chang C Z, Zhang J, Feng X, et al. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator. *Science*, 2013, 340: 167–170
- 9 Tokura Y, Yasuda K, Tsukazaki A. Magnetic topological insulators. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 126–143
- 10 Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 3045–3067
- 11 Fu L. Topological crystalline insulators. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 106802
- 12 Wan X, Turner A M, Vishwanath A, et al. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates. *Phys Rev B*, 2011, 83: 205101
- 13 Nielsen H B, Ninomiya M. The Adler-Bell-Jackiw anomaly and Weyl fermions in a crystal. *Phys Lett B*, 1983, 130: 389–396
- 14 Wang Z, Sun Y, Chen X Q, et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi ($A=Na, K, Rb$). *Phys Rev B*, 2012, 85: 195320
- 15 Young S M, Zaheer S, Teo J C Y, et al. Dirac semimetal in three dimensions. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 140405

- 16 Huang H, Liu J, Vanderbilt D, et al. Topological nodal-line semimetals in alkaline-earth stannides, germanides, and silicides. *Phys Rev B*, 2016, 93: 201114
- 17 Chiu C K, Schnyder A P. Classification of reflection-symmetry-protected topological semimetals and nodal superconductors. *Phys Rev B*, 2014, 90: 205136
- 18 Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids. *Rev Mod Phys*, 2018, 90: 015001
- 19 Long Z, Wang Y, Erukhimova M, et al. Magnetopolaritons in Weyl Semimetals in a strong magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 037403
- 20 Guo Z P, Lu P C, Chen T, et al. High-pressure phases of Weyl semimetals NbP, NbAs, TaP, and TaAs. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2018, 61: 038211
- 21 Li Q Y, Lv Y Y, Wang J H, et al. Turning ZrTe_5 into a semiconductor through atom intercalation. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 967812
- 22 Zhang S F, Zhang C W, Wang P J, et al. Low-energy electronic properties of a Weyl semimetal quantum dot. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2018, 61: 117811
- 23 Zirnbauer M R. Riemannian symmetric superspaces and their origin in random-matrix theory. *J Math Phys*, 1996, 37: 4986–5018
- 24 Altland A, Zirnbauer M R. Nonstandard symmetry classes in mesoscopic normal-superconducting hybrid structures. *Phys Rev B*, 1997, 55: 1142–1161
- 25 Chiu C K, Teo J C Y, Schnyder A P, et al. Classification of topological quantum matter with symmetries. *Rev Mod Phys*, 2016, 88: 035005
- 26 Wang Z, Alexandradinata A, Cava R J, et al. Hourglass fermions. *Nature*, 2016, 532: 189–194
- 27 Bradlyn B, Elcoro L, Cano J, et al. Topological quantum chemistry. *Nature*, 2017, 547: 298–305
- 28 Alexandradinata A, Wang Z, Bernevig B A. Topological insulators from group cohomology. *Phys Rev X*, 2016, 6: 021008
- 29 Po H C, Vishwanath A, Watanabe H. Erratum: Symmetry-based indicators of band topology in the 230 space groups. *Nat Commun*, 2017, 8: 931
- 30 Watanabe H, Po H C, Vishwanath A. Structure and topology of band structures in the 1651 magnetic space groups. *Sci Adv*, 2018, 4: eaat8685
- 31 Tang F, Po H C, Vishwanath A, et al. Comprehensive search for topological materials using symmetry indicators. *Nature*, 2019, 566: 486–489
- 32 Zhang T, Jiang Y, Song Z, et al. Catalogue of topological electronic materials. *Nature*, 2019, 566: 475–479
- 33 Vergniory M G, Elcoro L, Felser C, et al. A complete catalogue of high-quality topological materials. *Nature*, 2019, 566: 480–485
- 34 Bradlyn B, Cano J, Wang Z, et al. Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. *Science*, 2016, 353: aaf5037
- 35 Burkov A A, Hook M D, Balents L. Topological nodal semimetals. *Phys Rev B*, 2011, 84: 235126
- 36 Fang C, Weng H, Dai X, et al. Topological nodal line semimetals. *Chin Phys B*, 2016, 25: 117106
- 37 Bradlyn B, Elcoro L, Vergniory M G, et al. Band connectivity for topological quantum chemistry: Band structures as a graph theory problem. *Phys Rev B*, 2018, 97: 035138
- 38 Bzdušek T, Wu Q S, Rüegg A, et al. Nodal-chain metals. *Nature*, 2016, 538: 75–78
- 39 Fu B, Fan X, Ma D, et al. Hourglasslike nodal net semimetal in Ag_2BiO_3 . *Phys Rev B*, 2018, 98: 075146
- 40 Bradley C, Cracknell A. Mathematical Theory of Symmetry in Solids: Representation Theory for Point Groups and Space Groups. Oxford: Oxford University Press, 2009
- 41 Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z, et al. Type-II Weyl semimetals. *Nature*, 2015, 527: 495–498
- 42 Li S, Yu Z M, Liu Y, et al. Type-II nodal loops: Theory and material realization. *Phys Rev B*, 2017, 96: 081106
- 43 Yu Z M, Wu W, Sheng X L, et al. Quadratic and cubic nodal lines stabilized by crystalline symmetry. *Phys Rev B*, 2019, 99: 121106
- 44 Ma D S, Zhou J, Fu B, et al. Mirror protected multiple nodal line semimetals and material realization. *Phys Rev B*, 2018, 98: 201104
- 45 Li X P, Deng K, Fu B, et al. Type-III Weyl semimetals and its materialization, arXiv: 1909.12178
- 46 Wang S S, Liu Y, Yu Z M, et al. Hourglass Dirac chain metal in rhenium dioxide. *Nat Commun*, 2017, 8: 1844
- 47 Yu R, Wu Q, Fang Z, et al. From nodal chain semimetal to Weyl semimetal in HfC . *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 036401
- 48 Weng H, Liang Y, Xu Q, et al. Topological node-line semimetal in three-dimensional graphene networks. *Phys Rev B*, 2015, 92: 045108
- 49 Chen W, Lu H Z, Hou J M. Topological semimetals with a double-helix nodal link. *Phys Rev B*, 2017, 96: 041102
- 50 Yan Z, Bi R, Shen H, et al. Nodal-link semimetals. *Phys Rev B*, 2017, 96: 041103
- 51 Chang P Y, Yee C H. Weyl-link semimetals. *Phys Rev B*, 2017, 96: 081114
- 52 Zhou Y, Xiong F, Wan X, et al. Hopf-link topological nodal-loop semimetals. *Phys Rev B*, 2018, 97: 155140

- 53 Bzdušek T, Sigrist M. Robust doubly charged nodal lines and nodal surfaces in centrosymmetric systems. *Phys Rev B*, 2017, 96: 155105
- 54 Wu W, Liu Y, Li S, et al. Nodal surface semimetals: Theory and material realization. *Phys Rev B*, 2018, 97: 115125
- 55 Türker O, Moroz S. Weyl nodal surfaces. *Phys Rev B*, 2018, 97: 075120
- 56 Bian G, Chang T R, Zheng H, et al. Drumhead surface states and topological nodal-line fermions in TiTaSe_2 . *Phys Rev B*, 2016, 93: 121113
- 57 Bian G, Chang T R, Sankar R, et al. Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal PbTaSe_2 . *Nat Commun*, 2016, 7: 10556
- 58 Feng B, Fu B, Kasamatsu S, et al. Experimental realization of two-dimensional Dirac nodal line fermions in monolayer Cu_2Si . *Nat Commun*, 2017, 8: 1007
- 59 Feng B, Zhang R W, Feng Y, et al. Discovery of Weyl nodal lines in a single-layer ferromagnet. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 116401
- 60 Hu J, Tang Z, Liu J, et al. Evidence of topological nodal-line Fermions in ZrSiSe and ZrSiTe . *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 016602
- 61 Li C, Wang C M, Wan B, et al. Rules for phase shifts of quantum oscillations in topological nodal-line semimetals. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 146602
- 62 Joynt R. Discrete scale invariance and $\ln(B)$ periodic quantum oscillations in topological semimetals. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 37431
- 63 Li R, Li J, Wang L, et al. Underlying topological Dirac nodal line mechanism of the anomalously large electron-phonon coupling strength on a Be (0001) surface. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 136802
- 64 Li J, Xie Q, Liu J, et al. Phononic Weyl nodal straight lines in MgB_2 . *Phys Rev B*, 2020, 101: 024301
- 65 Li J, Wang L, Liu J, et al. Topological phonons in graphene. *Phys Rev B*, 2020, 101: 081403
- 66 Chan Y H, Chiu C K, Chou M Y, et al. Ca_3P_2 and other topological semimetals with line nodes and drumhead surface states. *Phys Rev B*, 2016, 93: 205132
- 67 Young S M, Kane C L. Dirac semimetals in two dimensions. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 126803
- 68 Fang C, Chen Y, Kee H Y, et al. Topological nodal line semimetals with and without spin-orbital coupling. *Phys Rev B*, 2015, 92: 081201
- 69 Li S, Liu Y, Fu B, et al. Almost ideal nodal-loop semimetal in monoclinic CuTeO_3 material. *Phys Rev B*, 2018, 97: 245148
- 70 Li S, Liu Y, Wang S S, et al. Nonsymmorphic-symmetry-protected hourglass Dirac loop, nodal line, and Dirac point in bulk and monolayer X_3SiTe_6 ($\text{X} = \text{Ta}, \text{Nb}$). *Phys Rev B*, 2018, 97: 045131
- 71 Zhang R W, Liu C C, Ma D S, et al. Nodal-line semimetal states in the positive-electrode material of a lead-acid battery: Lead dioxide family and its derivatives. *Phys Rev B*, 2018, 98: 035144
- 72 Zhang R W, Liu C C, Ma D S, et al. From node-line semimetals to large-gap quantum spin Hall states in a family of pentagonal group-IVA chalcogenide. *Phys Rev B*, 2018, 97: 125312
- 73 Zhang T T, Yu Z M, Guo W, et al. From type-II triply degenerate nodal points and three-band nodal rings to type-II Dirac points in centrosymmetric zirconium oxide. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 5792–5797
- 74 Li R, Ma H, Cheng X, et al. Dirac node lines in pure alkali earth metals. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 096401
- 75 Topp A, Queiroz R, Grüneis A, et al. Surface floating 2D bands in layered nonsymmorphic semimetals: ZrSiS and related compounds. *Phys Rev X*, 2017, 7: 041073
- 76 Fu B B, Yi C J, Zhang T T, et al. Dirac nodal surfaces and nodal lines in ZrSiS . *Sci Adv*, 2019, 5: eaau6459
- 77 Yang L M, Bačić V, Popov I A, et al. Two-dimensional Cu_2Si monolayer with planar hexacoordinate copper and silicon bonding. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2757–2762
- 78 Curson N J, Bullman H G, Buckland J R, et al. Interaction of silane with $\text{Cu}(111)$: Surface alloy and molecular chemisorbed phases. *Phys Rev B*, 1997, 55: 10819–10829
- 79 Ménard H, Horn A B, Tear S P. Methylsilane on $\text{Cu}(111)$, a STM study of the $\text{R}30^\circ\text{-Cu}_2\text{Si}$ surface silicide. *Surf Sci*, 2005, 585: 47–52
- 80 Fan X, Ma D, Fu B, et al. Cat's-cradle-like Dirac semimetals in layer groups with multiple screw axes: Application to two-dimensional borophene and borophane. *Phys Rev B*, 2018, 98: 195437
- 81 Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, et al. Wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions. *Comput Phys Commun*, 2008, 178: 685–699
- 82 Lopez Sancho M P, Lopez Sancho J M, Sancho J M L, et al. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions. *J Phys F-Met Phys*, 1985, 15: 851–858
- 83 Deibele S, Jansen M. Bismuth in Ag_2BiO_3 : Tetravalent or internally disproportionated? *J Solid State Chem*, 1999, 147: 117–121

- 84 Muhlbauer S, Binz B, Jonietz F, et al. Skyrmion lattice in a chiral magnet. *Science*, 2009, 323: 915–919
- 85 Wang Z, Vergniory M G, Kushwaha S, et al. Time-reversal-breaking Weyl Fermions in magnetic heusler alloys. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 236401
- 86 Huang X, Zhao L, Long Y, et al. Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance in 3D Weyl semimetal TaAs. *Phys Rev X*, 2015, 5: 031023
- 87 Hanke J P, Freimuth F, Niu C, et al. Mixed Weyl semimetals and low-dissipation magnetization control in insulators by spin-orbit torques. *Nat Commun*, 2017, 8: 1479
- 88 Zhang R W, Zhang Z, Liu C C, et al. Nodal line spin-gapless semimetals and high-quality candidate materials. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 016402
- 89 Wu H, Ma D S, Fu B, et al. Weyl nodal point-line Fermion in ferromagnetic Eu_5Bi_3 . *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 2508–2514
- 90 Zhang Z, Gao Q, Liu C C, et al. Magnetization-direction tunable nodal-line and Weyl phases. *Phys Rev B*, 2018, 98: 121103
- 91 Zhou X, Zhang R W, Zhang Z, et al. Fully spin-polarized nodal loop semimetals in alkaline metal monochalcogenide monolayers. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 3101–3108
- 92 Hepworth M A, Jack K H, Peacock R D, et al. The crystal structures of the trifluorides of iron, cobalt, ruthenium, rhodium, palladium and iridium. *Acta Cryst*, 1957, 10: 63–69
- 93 Müller B G, Serafin M. The crystal structure of manganese tetrafluoride. *Z Kristallogr*, 1987, 42: 1102
- 94 Liu G B, Shan W Y, Yao Y, et al. Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2013, 88: 085433
- 95 Effenberger H, Mereiter K, Zemann J. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with discussion of some aspects of the stereochemistry of calcite type carbonates. *Z Kristallogr*, 1981, 156: 233
- 96 Moreno L C, Valencia J S, Landínez Téllez D A, et al. Preparation and structural study of LaMnO_3 magnetic material. *J Magn Magn Mater*, 2008, 320: e19–e21
- 97 Huber M, Deiseroth H J. Crystal structure of titanium(III) borate, TiBO_3 . *Z Kristallogr*, 1995, 210: 685
- 98 Kopnin N B, Heikkilä T T, Volovik G E. High-temperature surface superconductivity in topological flat-band systems. *Phys Rev B*, 2011, 83: 220503
- 99 Chen H, Zhu W, Xiao D, et al. CO oxidation facilitated by robust surface states on Au-covered topological insulators. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 056804
- 100 Takayama H, Bohnen K P, Fulde P. Magnetic surface anisotropy of transition metals. *Phys Rev B*, 1976, 14: 2287–2295
- 101 Kim Y S, Chung Y C. Magnetic and half-metallic properties of Cr-doped $\beta\text{-SiC}$. *IEEE Trans Magn*, 2005, 41: 2733–2735
- 102 Shoenberg D. *Magnetic Oscillations in Metals*. Cambridge: Cambridge University Press, 1984
- 103 Mikitik G P, Sharlai Y V. Manifestation of Berry's phase in metal physics. *Phys Rev Lett*, 1999, 82: 2147–2150
- 104 Zumdieck M F, Hoffmann R D, Pöttgen R. The intermetallic zirconium compounds ZrNiAl , ZrRhSn , and ZrPtGa -structural distortions and metal-metal bonding in Fe_2P related compounds. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2014, 54: 45
- 105 Mullen K, Uchoa B, Glatzhofer D T. Line of Dirac nodes in hyperhoneycomb lattices. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 026403
- 106 O'Brien T E, Diez M, Beenakker C W J. Magnetic breakdown and Klein tunneling in a type-II Weyl semimetal. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 236401
- 107 Chang T R, Pletikosic I, Kong T, et al. Realization of a type-II nodal-line semimetal in Mg_3Bi_2 . *Adv Sci*, 2019, 6: 1800897

Research progress on topological nodal line semimetals

ZHANG ZeYing^{1,2}, FU BoTao^{1,3}, YU Zhi-Ming¹ & YAO YuGui^{1*}

¹ Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement, Ministry of Education, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

² College of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

³ College of Physics and Electronic Engineering, Center for Computational Sciences, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China

Topological quantum materials, such as topological insulators, topological semimetals, and topological superconductors, are the research focus of modern condensed matter physics and materials science. The purpose of this article is to give a brief introduction on the research progress of topological nodal line semimetal materials in recent years, and to focus on the latest research progress of our group in this field. Topological semimetals can be classified mainly by two aspects: energy band degeneracy and dispersion. In terms of energy band degeneracy, this article will introduce nodal line semimetals protected by different symmetries including nodal line semimetals protected by symmorphic space groups and non-symmorphic space groups in the system with time reversion symmetry, and nodal line semimetals coupled with magnetic and topological orders without time reversion symmetry, respectively. In terms of energy band dispersion, this article will introduce high-order nodal line semimetals and type-II nodal line semimetals.

topological semimetal, nodal line semimetal, first-principles calculation

PACS: 03.65.Vf, 31.15.Ar, 71.20.Gj, 75.50.-y

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0149](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0149)