

## 非中心对称拓扑狄拉克半金属的研究进展

高 恒<sup>1,2</sup>, 胡顺波<sup>1,2</sup>, 任 伟<sup>1,2</sup>

(1. 上海大学 理学院, 上海 200444;

2. 上海大学 量子与分子结构国际研究中心, 上海 200444)

**摘要:** 狄拉克半金属由于其新奇的电子结构和输运性质, 受到了实验和理论学者广泛的关注. 该拓扑材料在费米能级附近存在受对称性保护的狄拉克点, 是由于固体中导带和价带的能带反转导致的. 本综述介绍了中心对称拓扑狄拉克半金属, 并且引入了一种新的三维非中心对称拓扑狄拉克半金属. 通过晶体结构对称性和能带对称性分析可知, 具有  $C_{4v}$  或  $C_{6v}$  点群的晶体可以实现非中心对称拓扑狄拉克半金属. 具有  $C_{4v}$  点群对称性的  $\text{BiPd}_2\text{O}_4$  晶体被理论预测为非中心对称的狄拉克半金属, 并且在四重旋转轴上可以实现第二类型的拓扑狄拉克点. 此外, 具有  $C_{6v}$  点群对称性的  $\text{SrHgPb}$  晶体和  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金可以实现狄拉克点与外尔点共存的拓扑半金属, 并且在  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金中外尔点的出现和位置可以通过元素成分比例  $x$  调控. 与中心对称拓扑狄拉克半金属相比, 非中心对称拓扑狄拉克半金属由于中心反演对称性的破缺, 在非线性光学和非线性霍尔输运等方面有潜在的应用.

**关键词:** 非中心对称; 狄拉克半金属; 量子材料; 材料设计

**中图分类号:** O 469

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1007-2861(2022)05-0768-12

## Research progress on noncentrosymmetric topological Dirac semimetals

GAO Heng<sup>1,2</sup>, HU Shunbo<sup>1,2</sup>, REN Wei<sup>1,2</sup>

(1. College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. International

Centre for Quantum and Molecular Structure, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** Dirac semimetals have received extensive attention both experimentally and theoretically because of their novel electronic structures and transport properties. Topological Dirac semimetals have symmetry-protected Dirac points near the Fermi level, where the Dirac points are due to the formation of band inversions between the conduction and valence bands in solids. In this review, we introduce centrosymmetric topological Dirac semimetals and a new three-dimensional noncentrosymmetric topological Dirac semimetal. Through the analysis of crystal symmetry and energy band symmetry, one finds that crystals with  $C_{4v}$  or  $C_{6v}$  point groups can realize noncentrosymmetric topological Dirac semimetals.  $\text{BiPd}_2\text{O}_4$  crystal with  $C_{4v}$  point group is theoretically predicted to be noncentrosymmetric Dirac semimetals with topological type II Dirac points on the  $C_{4v}$  rotation axis. In

收稿日期: 2022-03-15

基金项目: 上海市“科技创新行动计划”启明星资助项目(扬帆专项)(22YF1413300); 上海市优秀学术带头人计划资助项目(22XD1400900); 国家自然科学基金资助项目(11929401, 12074241, 52130204)

通信作者: 任 伟(1979—), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 研究方向为凝聚态物理、计算材料学等.  
E-mail: renwei@shu.edu.cn

addition, SrHgPb crystal and  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  alloys with  $C_{6v}$  point group are predicted to realize topological semimetals in which Dirac and Weyl points coexist, and the appearance and location of Weyl points in  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  alloys can be regulated by the alloy concentration  $x$ . Compared with centrosymmetric topological Dirac semimetals, noncentrosymmetric topological Dirac semimetals have potential applications in nonlinear optics and nonlinear Hall transport due to the broken inversion symmetry.

**Key words:** noncentrosymmetric; Dirac semimetal; quantum material; material design

近年来,凝聚态物理中越来越多的拓扑量子态被理论预言和发现,这些新的量子态难以被朗道的对称性破缺理论来分类和理解,是因为这些量子态的拓扑相变没有任何对称性破缺的对应,但是可以用类似数学中的拓扑数进行分类<sup>[1-2]</sup>. 对称性和拓扑是数学中的两个重要概念,已经在凝聚态物理学中得到了越来越多的重要应用. 晶体对称性和时间反演对称性不仅决定了固体的宏观性质,也影响了物质的拓扑电子性质. 固体中的晶体对称性与电子结构之间的相互作用导致出现了各种新的拓扑电子状态,其中最引人注目的拓扑量子态有拓扑绝缘体<sup>[3-4]</sup>、拓扑晶体绝缘体<sup>[5]</sup>和拓扑半金属<sup>[6-10]</sup>.

## 1 拓扑半金属

拓扑半金属是费米能级附近具有受拓扑保护的能带交叉点的半金属,可以根据其能带交叉点的维度(点、线、面等)和简并度(两重、四重等)来分类. 因此,人们可以得到不同的拓扑半金属,如狄拉克(Dirac)半金属<sup>[11-12]</sup>、外尔(Weyl)半金属<sup>[13-16]</sup>、双狄拉克半金属<sup>[17]</sup>、节线态半金属<sup>[18-20]</sup>和具有多重简并点的半金属<sup>[21-22]</sup>. 图1为不同的拓扑半金属之间对称性和电子结构的关系. 可以看出:从节线态半金属出发,不仅可以通过自旋轨道耦合和晶体的对称性破缺实现各种拓扑半金属和拓扑绝缘体,也可以在狄拉克半金属中通过破缺时间反演或者中心反

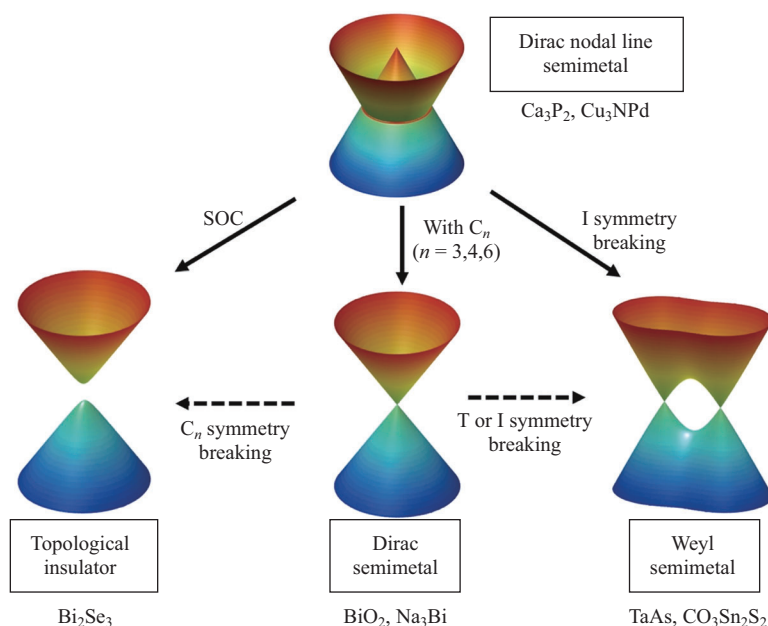


图1 几种常见的拓扑半金属及其之间的关系

Fig. 1 The connection and relationship of several topological semimetals

演对称性得到外尔半金属; 拓扑狄拉克半金属在破缺晶体的旋转对称性可以得到拓扑绝缘体. 这些拓扑半金属可以存在丰富多样的低能拓扑准粒子激发, 不仅仅为固体中研究准粒子提供了平台, 还拓展了高能物理中对已知粒子的认识<sup>[22]</sup>. 由于具有新颖的拓扑块体和表面性质, 拓扑半金属存在有趣的量子输运性质, 并且吸引了较多理论和实验工作者的关注. 例如, 狄拉克半金属展现出高迁移率和巨大的磁阻<sup>[23-24]</sup>, 同时负磁阻效应和手性反常效应都在外尔半金属中得到观察<sup>[25-26]</sup>. 第二类型外尔半金属  $\text{WTe}_2$  中出现了各向异性的负纵向磁阻, 这是由于过度倾斜的外尔锥导致电子和空穴口袋费米面的共存<sup>[27]</sup>. 此外, 拓扑半金属在化学催化<sup>[28-29]</sup>、量子计算<sup>[30]</sup>和自旋电子学<sup>[31]</sup>上都具有潜在的应用.

在众多的拓扑半金属家族中, 外尔半金属和狄拉克半金属受到了实验和理论工作者的广泛关注. 在固体中可以通过破缺时间反演对称性或中心反演对称性来实现外尔半金属, 因此有磁性外尔半金属和中心反演破缺外尔半金属. 2011 年, 南京大学的万贤刚课题组发现烧绿石结构铱氧化物  $\text{R}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  是铁磁性外尔半金属<sup>[13]</sup>. 同年, 中科院物理所方忠团队预测了尖晶石结构  $\text{HgCr}_2\text{Se}_4$  可以实现铁磁性外尔半金属<sup>[32]</sup>, 但是这两种材料由于样品生长和复杂磁畴结构等原因还没有被实验验证. 2018 年, 一类磁性拓扑外尔半金属  $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$  被第一性原理理论预测<sup>[33]</sup>, 之后在实验上被证实<sup>[16]</sup>, 从而在实验上确定了首个磁性外尔半金属. 对于中心反演破缺外尔半金属, 2015 年, 中科院物理所的翁红明课题组<sup>[14]</sup>和美国普林斯顿大学的 Hasan 研究团队同时在理论上预言 TaAs 家族材料是中心反演破缺的非磁性外尔半金属, 并且很快得到了实验验证. 中科院物理所陈根富课题组和北京大学贾爽课题组同时通过输运测量观察到 TaAs 手性反常的现象<sup>[34]</sup>; 中科院物理所丁洪团队、牛津大学陈宇林团队和普林斯顿大学 Hasan 团队分别通过角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 方法在 TaAs 家族材料观察到体态动量空间中的外尔点和表面上的费米弧<sup>[35-37]</sup>. 由于外尔半金属具有新颖的拓扑块体和表面性质, 因此其量子输运性质表现出奇特的现象, 并且在远红外波段的非线性光学、非线性霍尔效应上都有应用.

Young 等<sup>[11]</sup>首先证明非点式空间群对称性可以保护布里渊区边界的狄拉克点, 并提出了  $\beta$  方石英  $\text{BiO}_2$  为可能的材料候选者<sup>[11]</sup>, 但不足的是  $\beta$  方石英  $\text{BiO}_2$  在实验上是亚稳相. 最近许多受非点式对称保护的狄拉克半金属被预测, 例如尖晶石  $\text{BiZnSiO}_4$ 、 $\text{BiCaSiO}_4$ 、 $\text{BiAlInO}_4$  和  $\text{BiMgSiO}_4$  以及过渡金属硫化物  $\text{A}^{\text{I}}(\text{MoX}^{\text{VI}})_3$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{In}, \text{Ti}$ ;  $\text{X}^{\text{VI}} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ )<sup>[38]</sup>, 但迄今为止, 实验上实现和验证非点式对称性保护的狄拉克半金属仍然是一个悬而未决的问题. 相反, 实验上已经通过 ARPES 来验证了拓扑狄拉克半金属的存在, 例如  $\text{Na}_3\text{Bi}$ <sup>[39]</sup> 和  $\text{Cd}_2\text{As}_3$ <sup>[40]</sup>, 这些实验发现都是基于第一性原理计算理论的材料预测<sup>[12,41]</sup>. 这说明了第一性原理预测方法在拓扑材料搜索和预测中起到了至关重要的作用, 因此三维狄拉克半金属的理论和材料预测引起了人们的极大兴趣, 理论工作者一直以来为了寻找更多狄拉克半金属材料而努力. 对于具有中心对称的体系, 狄拉克半金属的对称性分类为第一性原理预测提供了方向<sup>[42]</sup>, 这导致大量具有中心对称的狄拉克半金属被理论预测, 其中包括  $\text{BaAgBi}$ <sup>[43]</sup>、 $\text{CaTe}$ <sup>[44]</sup>、 $\text{ZrTe}_5$ <sup>[45]</sup>、 $\text{SrPd}_3\text{O}_4$ <sup>[46]</sup> 和  $\text{MgTa}_2\text{N}_3$ <sup>[47]</sup>. 此外, 对于不同的拓扑材料的分类, 可以通过拓扑对称指标<sup>[48]</sup>来判断, 基于第一性原理对无机晶体结构数据库中晶体的电子结构和拓扑对称指标进行高通量的计算, 大约有 3 300 多种拓扑绝缘体和 4 000 多种拓扑半金属被理论筛选和预测<sup>[49-51]</sup>. 但是, 具有非中心对称的拓扑狄拉克半金属的第一性原理材料预测则相对较少<sup>[52-56]</sup>.

## 2 非中心对称拓扑狄拉克半金属

下面讨论自旋轨道耦合存在的情况下实现非中心对称狄拉克半金属的对称性要求. 由于材料必须满足能带反转才能实现非中心对称拓扑狄拉克半金属, 因此只关注于布里渊区中心  $\Gamma$  点附近的能带反转. 对于可能实现非中心对称的材料狄拉克半金属, 其晶体点群必须满足两个主要标准: 第一, 必须是非中心对称的点群; 第二, 点群必须包含一个旋转轴. 因为不连续的晶体旋转对称性可以保护动量空间中旋转轴上的能带具有两重简并, 并且交叉能带要求具有不同的旋转特征值<sup>[42,52,57]</sup>. 通过对所有非中心对称的点群详尽分析, 发现只有  $C_{4v}$  和  $C_{6v}$  点群满足这些条件, 因此这里主要介绍这两类点群中的材料实现非中心对称拓扑狄拉克半金属.

非中心对称体系和中心对称体系的狄拉克点的区别在于能带的色散. 图2为中心对称狄拉克半金属、外尔半金属、非中心对称狄拉克半金属的能带交叉示意图. 在非中心对称的情况下, 当狄拉克四重简并点移动的时候, 除了沿着旋转轴方向的能带会被分裂为单重简并的能带. 相反, 在具有中心反演和时间反演的体系中, 所有能带是两重简并的, 这正是图1所示的中心对称的狄拉克点. 值得注意的是, 由于点群  $C_{4v}$  和  $C_{6v}$  可以由  $D_{4h}$  和  $D_{6h}$  点群破缺中心反演对称性得到, 因此具有  $D_{4h}$  和  $D_{6h}$  点群对称性的拓扑狄拉克半金属在破缺中心反演对称性的情况下不会得到外尔半金属, 例如  $Cd_3As_2$  和  $Na_3Bi$ , 在中心反演对称性破缺的情况下的狄拉克点 (见图2(a)) 不会分裂成为外尔点 (见图2(b)), 而会相变成非中心对称的狄拉克点 (见图2(c)). 由于非中心对称拓扑狄拉克半金属相对于中心对称性拓扑狄拉克半金属来说破缺了中心反演对称性, 因此, 非中心对称性半金属预期在光学性质和输运性质的非线性偶次阶有响应, 例如二次谐波产生、非线性反常霍尔效应等. 另外, 非中心对称拓扑狄拉克半金属和中心对称拓扑狄拉克半金属的能带色散有明显不同, 中心对称拓扑狄拉克半金属的狄拉克点附近, 能带朝三维布里渊区的任意方向的三维色散都是二重简并, 而非中心对称性拓扑狄拉克半金属的狄拉克点附近, 朝  $k_z$  方向的能带是二重简并但其他方向为单重简并.

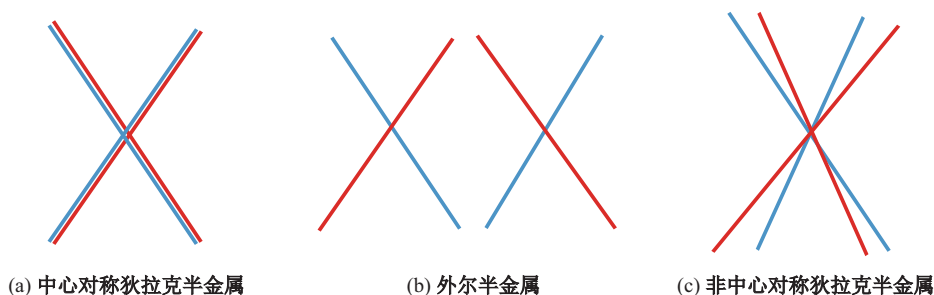


图2 中心对称狄拉克半金属、外尔半金属和非中心对称狄拉克半金属的能带示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 2 Schematic band structures of centrosymmetric Dirac semimetals, Weyl semimetals, and noncentrosymmetric Dirac semimetals<sup>[54]</sup>

### 2.1 具有 $C_{4v}$ 点群非中心对称狄拉克半金属理论预测

Gao 等<sup>[58]</sup>通过第一性原理理论预测  $Bi_2PdO_4$  可以实现非中心对称狄拉克半金属. 图3为  $Bi_2PdO_4$  的晶体结构和电子结构. 可以看出:  $Bi_2PdO_4$  晶体结构的空群为  $P4/nmm$ , 具有共面氧多面体结构. 实验上单晶  $Bi_2PdO_4$  通过氧化物  $PdO$  和  $Bi_2O_3$  的混合物在高温下合成<sup>[59]</sup>. 根据第一性原理计算,  $Bi_2PdO_4$  具有空群  $P4/ncc$  的中心对称同素异形体<sup>[60]</sup>为半导体. 图3(c)为非中心对称  $Bi_2PdO_4$  考虑自旋轨道耦合的能带结构, 可以看到导带和价带之

间的能带反转发生在  $\Gamma$  点附近, 并且沿  $\Gamma$ -Z 存在电子费米面和沿  $\Gamma$ -X 和  $\Gamma$ -M 存在空穴费米面, 这些特征表明  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$  是半金属. 由于  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$  是非中心对称结构, 在考虑自旋轨道耦合作用下, 除了时间对称不变点和高对称线之外的能带都是非简并, 但是沿着  $\Gamma$ -Z 线 (这是  $C_{4z}$  旋转不变轴) 的能带仍然保持双重简并. 在  $\Gamma$  点反转的导带和价带具有不可约表示分别为  $\Gamma_6$  和  $\Gamma_7$ , 其分别对应  $j_z = \pm\frac{1}{2}$  态和  $j_z = \pm\frac{3}{2}$  态.  $\Gamma_7$  能带主要由 Bi 的 p 轨道构成, 而  $\Gamma_6$  主要由 Pd-d 轨道构成. 该能带反转实现了  $\Gamma$ -Z 线上的能带交叉, 这种交叉点为非中心对称的狄拉克点, 并且这种情况下, 狄拉克点为第二种类型<sup>[61-63]</sup>. 图 3(d) 给出了沿  $k_x$  和狄拉克点附近的能带色散, 在沿着  $k_x$  方向每个能带都单重简并. 此外, 狄拉克锥沿  $\Gamma$ -A 方向倾斜, 并显示电子和空穴并存于狄拉克点附近, 这是第二类型狄拉克费米子的特征.

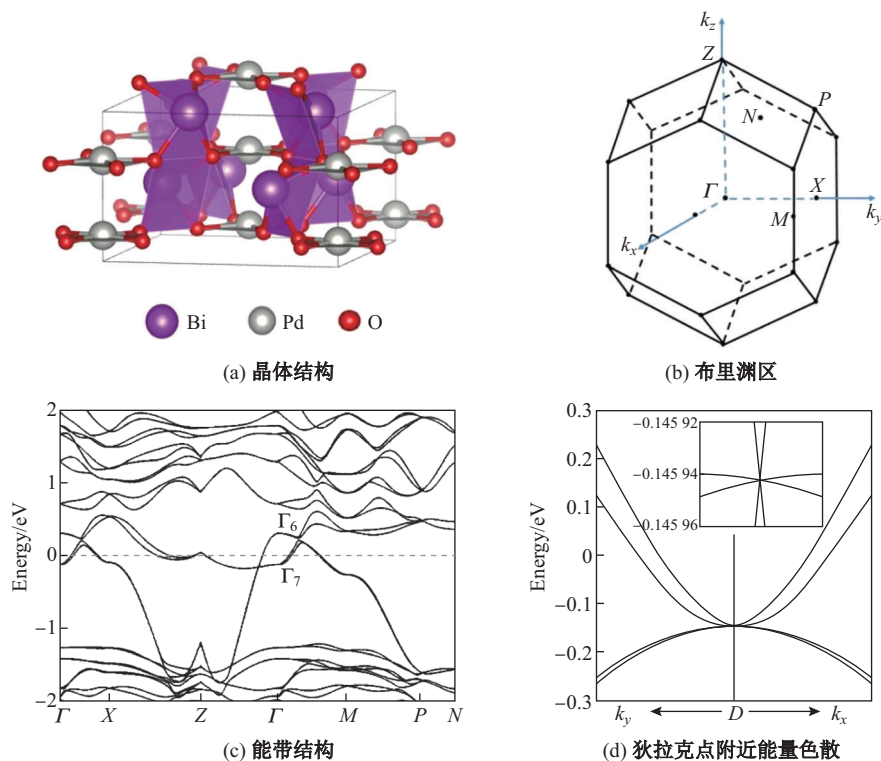


图 3  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$  的晶体结构和电子结构<sup>[58]</sup>

Fig. 3 Crystal structure and electronic structures of  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$ <sup>[58]</sup>

## 2.2 具有 $C_{6v}$ 点群非中心对称狄拉克半金属理论预测

三元化合物  $\text{SrHgPb}$  是具有  $\text{LiGaGe}$  类型的六角结构, 这种  $\text{LiGaGe}$  类型的 ABC 结构可以在实验中实现<sup>[64]</sup>, 并且理论计算提出  $\text{LiGaGe}$  类型的晶体可以实现铁电<sup>[65]</sup>、Rashba 效应<sup>[66]</sup>、反铁电拓扑绝缘体<sup>[67]</sup>、狄拉克半金属<sup>[56]</sup>和外尔半金属<sup>[68]</sup>. Gao 等<sup>[58]</sup>通过第一性原理预测了该结构模型  $\text{SrHgPb}$  家族材料可以实现狄拉克点和外尔点共存.  $\text{SrHgPb}$  的单晶已经在几十年的实验中合成<sup>[64]</sup>, 这为实验上实现共存狄拉克和外尔点提供了材料实现的可能.  $\text{SrHgPb}$  具有  $P6_3mc$  的空间群和  $C_{6v}$  的点群,  $\text{SrHgPb}$  的原胞存在两个  $\text{HgPb}$  的褶皱层, 第一性原理计算的褶皱厚度大约为 0.078 nm, 这个与实验结构相吻合. 图 4 为第一性原理计算的  $\text{SrHgPb}$  的能带图. 沿着能带的高对称性线, 可以观察到位于  $\Gamma$  点附近的空穴口袋, 以及位于  $M$  和  $A$  点的电子口袋, 这说明了  $\text{SrHgPb}$  是一个半金属. 一般来说, 在非中心反演对称性的结构中, 能带除

了高对称性点和一些高对称线以外, 能带是保持单重简并, 我们可以看到SrHgPb的能带结构具有这种性质. 图4(a)中的导带和价带沿着 $\Gamma$ -A线的不可约表示分别为 $\Delta_7$ 和 $\Delta_9$ , 并且导带和价带发生了能带反转, 由于导带和价带具有不同的不可约表示, 因此导带和价带的反转会形成四重简并的狄拉克点. 换句话说, 这里的狄拉克点是受到晶体对称性保护, 不会被自旋轨道耦合相互作用打开, 第一性原理的计算结果也表明在 $\Gamma$ -A的高对称性线上存在四重简并的狄拉克点.

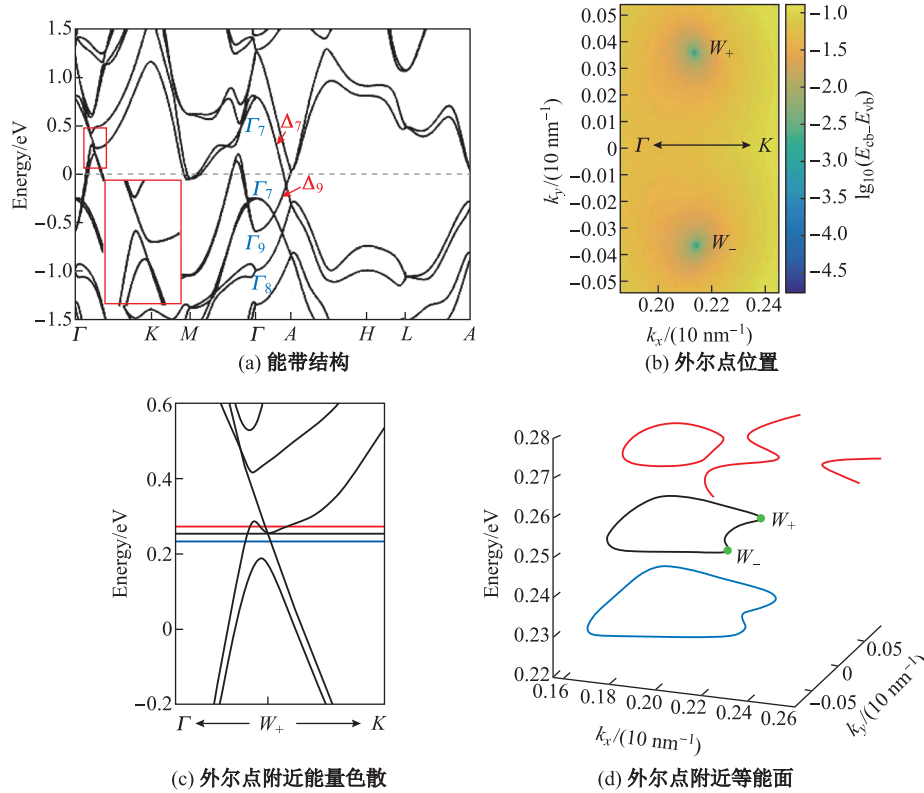


图 4 SrHgPb 的电子结构<sup>[70]</sup>

Fig. 4 Electronic structure of SrHgPb<sup>[70]</sup>

外尔点在倒空间中的位置一般和狄拉克点不同, 狄拉克点受到旋转对称性或者非点式空间群对称性操作的保护, 因此狄拉克点一般在旋转轴上或者布里渊区边界的高对称点上. 但是在具有时间反演对称性的情况下, 外尔点不在高对称点或者高对称线上. 在SrHgPb中,  $k_z$  平面上共有 6 对外尔点, 这 6 对外尔点都不位于对称性线上. 图 4(b) 显示了  $k_z = 0$  平面上的导带和价带的能量差  $\lg(E_{cb} - E_{vb})$ , 可以清楚地看到  $\Gamma$ -K 高对称性线两旁存在一对外尔点. 同时图 4(c) 显示了  $\Gamma$ -W<sub>+</sub>-K 的能带结构, 其中 W<sub>+</sub> 是一个外尔点的坐标, 这里外尔点的能量空间的坐标为  $E - E_f = +0.25$  eV, 这里  $E_f$  为费米能级.  $k_z = 0$  平面上不同能级的二维等能面 (见图 4(d)). 可以看到在外尔点附近的空穴口袋, 表明这里的外尔点是第二类型的. 计算表明这里的一对不等价的外尔点的坐标为  $W_{\pm} = (0.217, \pm 0.036, 0)$ . 由于 SrHgPb 晶体具有  $C_{6v}$  的点群对称性, 即剩下的 5 对外尔点具有相同的能量值, 并且可以通过旋转对称性得到其他外尔点的坐标. 因此, 可以得到一对最近邻并且具有相反手性的外尔点在布里渊区的距离为  $\Delta W = |W_+ - W_-| = 0.7 \text{ nm}^{-1}$ , 这个值比 CuTiTe<sub>2</sub> 中的  $0.5 \text{ nm}^{-1}$  还要大<sup>[69]</sup>. 这里 2 个外



尔点的距离由SrHgPb晶体场和自旋轨道耦合强弱来决定, 正是因为Pb的p轨道具有很强的自旋轨道耦合效应, 因此SrHgPb中的外尔点的分裂距离较大. 由于时间反演对称性和晶体的 $C_{6v}$ 对称性, 可以推得SrHgPb的第一布里渊区一共存在两个狄拉克点和12个外尔点.

### 2.3 $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ 合金中设计狄拉克和外尔点共存

$\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金通过合金比例可以实现非中心对称拓扑狄拉克半金属中狄拉克点和外尔点的调控.  $\text{LiZnBi}$  和  $\text{LiZnSb}$  空间群为  $P6_3mc$ , 其晶体结构如图5(a)所示. 可以看出: Zn和Bi(Sb)原子形成纤锌矿结构, 而Li原子占据纤锌矿晶格的间隙位置.  $\text{LiZnBi}$  和  $\text{LiZnSb}$  均已在实验中合成<sup>[71-72]</sup>. 清华大学段文晖课题组通过第一性原理理论预测 $\text{LiZnBi}$ 狄拉克半金属<sup>[53]</sup>, 这里可以说明非中心对称 $C_{6v}$ 点群可以实现狄拉克半金属. 此外, 已预测许多其他六角ABC晶体可实现狄拉克半金属, 包括 $\text{SrHgPb}$ <sup>[70]</sup>、 $\text{CaAgBi}$ <sup>[49]</sup>和 $\text{LiGaGe}$ <sup>[73]</sup>. 此外, Gao等<sup>[58]</sup>还提出在 $\text{SrHgPb}$ 系列材料可以实现狄拉克点和外尔点并存, 并且通过HgPb褶皱来调节外尔点的位置. 但是调节HgPb褶皱在实验中很难控制和实现, 为此Gao等<sup>[58]</sup>提出用合金工程来控制狄拉克和外尔点共存和调控, 这种合金工程的方法在之前的理论预测<sup>[74-75]</sup>和实验上得到应用和验证<sup>[76-77]</sup>. Gao等<sup>[58]</sup>将合金工程应用到 $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ 化合物, 并预言了 $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ 合金可以实现可控的狄拉克和外尔点共存的半金属.  $\text{LiZnSb}$ 是带隙为0.42 eV的半导体, 计算表明 $\text{LiZnSb}$ 是拓扑平庸的半导体. 我们通过最大局域化瓦尼尔(Wannier)函数<sup>[78]</sup>获得 $\text{LiZnSb}$ 和 $\text{LiZnBi}$ 的有效哈密顿量, 然后通过线性插值的方法得到

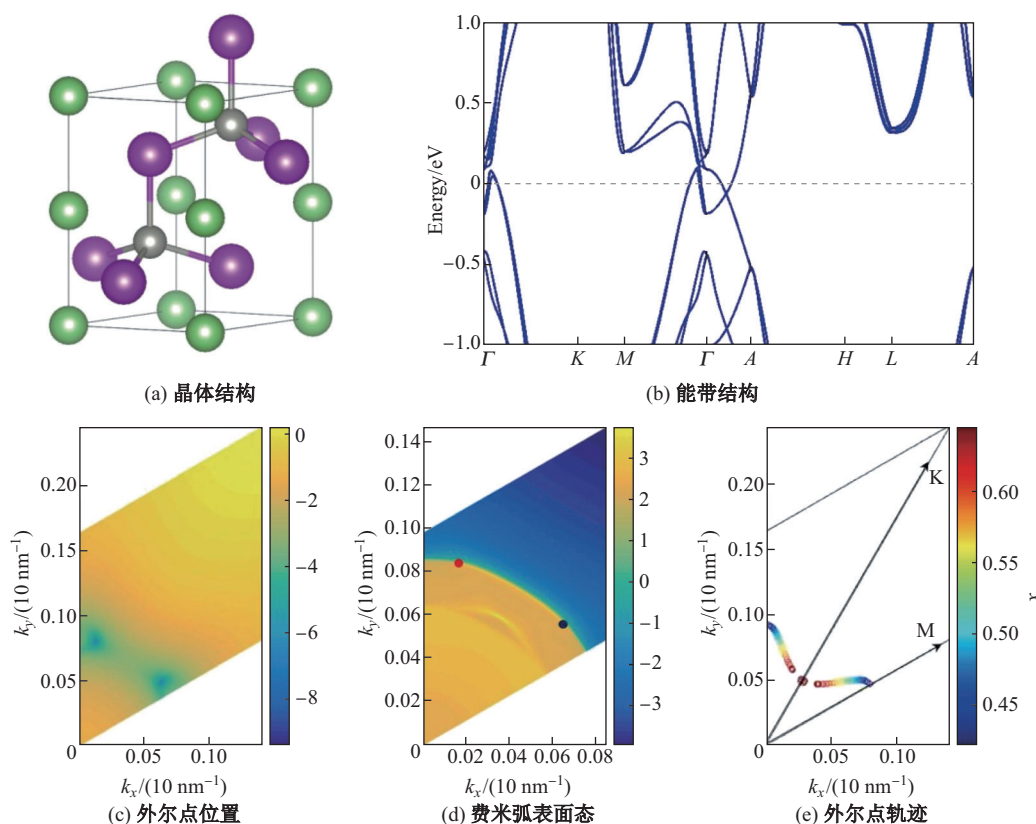


图 5  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金的晶体结构和电子结构<sup>[57]</sup>

Fig. 5 Crystal structure and electronic structure of  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$ <sup>[57]</sup>

了  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金的有效哈密顿量, 最终计算出  $\text{LiZnSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  的能带结构 (见图 5(b)). 结果表明,  $\text{LiZnSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  是非中心对称的拓扑狄拉克半金属. 从能带图中可以看到导带和价带保持反转, 并且沿着  $\Gamma$ -A 线的狄拉克点是受  $C_{6v}$  点群对称性保护. 与未掺杂原始狄拉克半金属  $\text{LiZnBi}$  相比,  $\text{LiZnSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  中狄拉克点的能量被调整为更靠近费米能级, 这对于实验上测量输运性质更有利. 更有趣的是外尔点出现在  $\text{LiZnSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  合金中, 通过计算  $k_z = 0$  平面上的导带和价带之间的能量差, 显示共有 6 对的外尔点在  $k_z = 0$  平面上 (见图 5(c)). 这 12 个外尔点与  $C_{6v}$  点群对称性和时间反演对称性有关, 其中一对独立的外尔点在布里渊区中的分数坐标为  $(\pm 0.018, 0.085, 0)$ . 图 5(d) 为外尔半金属  $\text{LiZnSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  合金拓扑费米弧表面态, 这进一步证明了拓扑半金属  $\text{LiZnSb}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}$  合金中存在外尔点. 由于  $\text{LiZnSb}$  和  $\text{LiZnBi}$  的拓扑性质表现出显著差异, Gao 等<sup>[58]</sup> 在计算中不断改变合金  $\text{LiZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  的成分, 通过计算  $\text{LiZnSb}_{1-x}\text{Bi}_x$  的电子结构随着  $x$  值从 0 到 1 的连续变化, 发现狄拉克点在  $x$  的值大于 0.38 出现, 并且当  $x$  等于 0.41 的时候在  $\Gamma$ -M 线上生成外尔点. 图 5(e) 中显示了外尔点的轨迹随着合金浓度  $x$  值改变的变化. 可以看到, 每对外尔点都在  $\Gamma$ -K 线上湮灭. 当  $x = 0.41 \sim 0.65$  时, 狄拉克和外尔点同时存在.

### 3 总结与讨论

本工作对非中心对称的拓扑狄拉克半金属进行了系统性综述, 在理论上确定了能带反转导致在旋转轴上产生稳定四重简并能带交叉的晶体学点群对称性要求, 并且根据能带的对称性确定了所有不同类型的能带反转类型, 最后给出了  $C_{4v}$  和  $C_{6v}$  点群可以实现非中心对称拓扑狄拉克半金属. 我们介绍了 3 种候选量子材料可以实现非中心对称拓扑狄拉克半金属, 分别为  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$ 、 $\text{SrHgPb}$  和  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金. 此外, 具有  $C_{4v}$  点群的  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$  可以实现第二类型狄拉克费米子, 并且还发现具有点群  $C_{6v}$  的  $\text{LiZnSb}_x\text{Bi}_{1-x}$  合金可以在动量空间的  $k_z = 0$  平面上实现可调控的外尔点. 相对于中心对称拓扑狄拉克半金属来说, 非中心对称拓扑狄拉克半金属具有一些特殊的物理性质, 特别是关于中心对称破缺有关的物理性质, 例如, 最近非线性光学响应<sup>[79-80]</sup>和非线性霍尔效应<sup>[81-82]</sup>已经在具有时间反演对称但破缺中心反演的外尔半金属中预测和实现. 由于非中心对称拓扑狄拉克半金属具有零带隙并且打破了中心反演对称性, 因此, 非中心对称拓扑狄拉克半金属预期在太赫兹和远红外波段的二次谐波产生有潜在的应用. 另外, 由于非线性霍尔效应可以在非中心对称拓扑狄拉克半金属中实现, 因此非中心对称拓扑狄拉克半金属在未来的自旋电子学也将有潜在的应用.

### 参考文献:

- [1] WEN X G. Topological orders and edge excitations in fractional quantum Hall states [J]. *Advances in Physics*, 1995, 44(5): 405-473.
- [2] THOULESS D J, KOHMOTO M, NIGHTINGALE M P, et al. Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential [J]. *Physical Review Letters*, 1982, 49(6): 405-408.
- [3] QI X L, ZHANG S C. Topological insulators and superconductors [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(4): 1057-1110.
- [4] HASAN M Z, KANE C L. Colloquium: topological insulators [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82: 3045-3067.
- [5] FU L. Topological crystalline insulators [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 106802.



- [6] ARMITAGE N P, MELE E J, VISHWANATH A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2018, 90: 015001.
- [7] GAO H, VENDERBOS J W F, KIM Y, et al. Topological semimetals from first principles [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2019, 49(1): 153-183.
- [8] WENG H, DAI X, FANG Z. Topological semimetals predicted from first-principles calculations [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28(30): 303001.
- [9] BERNEVIG A, WENG H, FANG Z, et al. Recent progress in the study of topological semimetals [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2018, 87(4): 041001.
- [10] WENG H, FANG C, FANG Z, et al. A new member of the topological semimetals family [J]. *National Science Review*, 2017, 4(6): 798-799.
- [11] YOUNG S M, ZAHEER S, TEO J C Y, et al. Dirac semimetal in three dimensions [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 140405.
- [12] WANG Z, SUN Y, CHEN X Q, et al. Dirac semimetal and topological phase transitions in  $A_3\text{Bi}$  ( $A=\text{Na, K, Rb}$ ) [J]. *Physical Review B*, 2012, 85: 195320.
- [13] WAN X G, TURNER A M, VISHWANATH A, et al. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(20): 205101.
- [14] WENG H, FANG C, FANG Z, et al. Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides [J]. *Physical Review X*, 2015, 5: 011029.
- [15] LÜ B Q, WENG H M, FU B B, et al. Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs [J]. *Physical Review X*, 2015, 5: 031013.
- [16] LIU D F, LIANG A J, LIU E K, et al. Magnetic Weyl semimetal phase in a Kagome crystal [J]. *Science*, 2019, 365(6459): 1282-1285.
- [17] WIEDER B J, KIM Y, RAPPE A M, et al. Double Dirac semimetals in three dimensions [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116: 186402.
- [18] KIM Y, WIEDER B J, KANE C L, et al. Dirac line nodes in inversion-symmetric crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 036806.
- [19] YU R, WENG H, FANG Z, et al. Topological node-line semimetal and Dirac semimetal state in antiperovskite  $\text{Cu}_3\text{PdN}$  [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 036807.
- [20] FANG C, WENG H, DAI X, et al. Topological nodal line semimetals [J]. *Chin Phys B*, 2016, 25(11): 117106.
- [21] WIEDER B J. Threes company [J]. *Nature Physics*, 2018, 14(4): 329-330.
- [22] BRADLYN B, CANO J, WANG Z, et al. Beyond Dirac and Weyl fermions: unconventional quasiparticles in conventional crystals [J]. *Science*, 2016, 353(6299): 558.
- [23] JEON S, ZHOU B B, GYENIS A, et al. Landau quantization and quasiparticle interference in the three-dimensional Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(9): 851-856.
- [24] FENG J, PANG Y, WU D, et al. Large linear magnetoresistance in Dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  with Fermi surfaces close to the Dirac points [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(8): 081306.
- [25] ZHANG C, XU S Y, BELOPOLSKI I, et al. Observation of the Adler-Bell-Jackiw chiral anomaly in a Weyl semimetal [EB/OL]. (2015-03-09)[2022-03-15]. <http://arxiv.org/abs/150302630v1>.

- [26] HUANG X, ZHAO L, LONG Y, et al. Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance in 3D Weyl semimetal TaAs [J]. *Physical Review X*, 2015, 5(3): 031023.
- [27] WANG Y, LIU E, LIU H, et al. Gate-tunable negative longitudinal magnetoresistance in the predicted type-II Weyl semimetal WTe<sub>2</sub> [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13142.
- [28] RAJAMATHI C R, GUPTA U, KUMAR N, et al. Weyl semimetals as hydrogen evolution catalysts [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(19): 1606202.
- [29] LI J, MA H, XIE Q, et al. Topological quantum catalyst: Dirac nodal line states and a potential electrocatalyst of hydrogen evolution in the TiSi family [J]. *Science China Materials*, 2018, 61(1): 23-39.
- [30] NAYAK C, SIMON S H, STERN A, et al. Non-Abelian anyons and topological quantum computation [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2008, 80(3): 1083-1159.
- [31] YANG S A. Dirac and Weyl materials: fundamental aspects and some spintronics applications [J]. *SPIN*, 2016, 6(2): 1640003.
- [32] XU G, WENG H, WANG Z, et al. Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in HgCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(18): 186806.
- [33] XU Q, LIU E, SHI W, et al. Topological surface Fermi arcs in the magnetic Weyl semimetal Co<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(23): 235416.
- [34] HUANG S M, XU S Y, BELOPOLSKI I, et al. A Weyl Fermion semimetal with surface Fermi arcs in the transition metal monopnictide TaAs class [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7373.
- [35] LÜ B Q, MUFF S, QIAN T, et al. Observation of Fermi-arc spin texture in TaAs [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(21): 217601.
- [36] XU S Y, BELOPOLSKI I, ALIDOUST N, et al. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs [J]. *Science*, 2015, 349(6248): 613-617.
- [37] YANG L X, LIU Z K, SUN Y, et al. Weyl semimetal phase in the non-centrosymmetric compound TaAs [J]. *Nature Physics*, 2015, 11(9): 728-732.
- [38] LIU Q, ZUNGER A. Predicted realization of cubic Dirac Fermion in quasi-one-dimensional transition-metal mono-chalcogenides [J]. *Physical Review X*, 2017, 7: 021019.
- [39] LIU Z K, ZHOU B, ZHANG Y, et al. Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na<sub>3</sub>Bi [J]. *Science*, 2014, 343(6173): 864-867.
- [40] LIU Z K, JIANG J, ZHOU B, et al. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(7): 677-681.
- [41] WANG Z, WENG H, WU Q, et al. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> [J]. *Physical Review B*, 2013, 88: 125427.
- [42] YANG B J, NAGAOSA N. Classification of stable three-dimensional Dirac semimetals with non-trivial topology [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4898.
- [43] GIBSON Q D, SCHOOP L M, MUECHLER L, et al. Three-dimensional Dirac semimetals: design principles and predictions of new materials [J]. *Physical Review B*, 2015, 91: 205128.
- [44] DU Y, TANG F, WANG D, et al. CaTe: a new topological node-line and Dirac semimetal [J]. *npj Quantum Materials*, 2017, 2(1): 3.
- [45] MUTCH J, CHEN W C, WENT P, et al. Evidence for a strain tuned topological phase transition in ZrTe<sub>5</sub> [J]. *Science Advances*, 2019, 5(8): eaav9771.

- [46] LI G, YAN B, WANG Z, et al. Topological Dirac semimetal phase in Pd and Pt oxides [J]. *Physical Review B*, 2017, 95: 035102.
- [47] WU Q, PIVETEAU C, SONG Z, et al.  $\text{MgTa}_2\text{N}_3$ : a reference Dirac semimetal [J]. *Physical Review B*, 2018, 98: 081115.
- [48] BRADLYN B, ELCORO L, CANO J, et al. Topological quantum chemistry [J]. *Nature*, 2017, 547(7663): 298-305.
- [49] VERGNIORY M G, ELCORO L, FELSER C, et al. A complete catalogue of high-quality topological materials [J]. *Nature*, 2019, 566(7745): 480-485.
- [50] ZHANG T, JIANG Y, SONG Z, et al. Catalogue of topological electronic materials [J]. *Nature*, 2019, 566(7745): 475-479.
- [51] TANG F, PO H C, VISHWANATH A, et al. Comprehensive search for topological materials using symmetry indicators [J]. *Nature*, 2019, 566(7745): 486-489.
- [52] GAO Z, HUA M, ZHANG H, et al. Classification of stable Dirac and Weyl semimetals with reflection and rotational symmetry [J]. *Physical Review B*, 2016, 93: 205109.
- [53] CAO W, TANG P, XU Y, et al. Dirac semimetal phase in hexagonal  $\text{LiZnBi}$  [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(11): 115203.
- [54] CHEN C, WANG S S, LIU L, et al. Ternary wurtzite  $\text{CaAgBi}$  materials family: a playground for essential and accidental, type- I and type- II Dirac fermions [J]. *Phys Rev Materials*, 2017, 1: 044201.
- [55] ZYUZIN A A, ZYUZIN V A. Chiral electromagnetic waves in Weyl semimetals [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(11): 115310.
- [56] XIA Y, CAI X, LI G. Multitype Dirac fermions protected by orthogonal glide symmetries in a noncentrosymmetric system [J]. *Physical Review B*, 2020, 102: 041201.
- [57] FANG C, GILBERT M J, DAI X, et al. Multi-Weyl topological semimetals stabilized by point group symmetry [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 266802.
- [58] GAO H, STROCKOZ J, FRAKULLA M, et al. Noncentrosymmetric topological Dirac semimetals in three dimensions [J]. *Physical Review B*, 2021, 103(20): 205151.
- [59] ARPE R, MÜLLER-BUSCHBAUM H. Zur Kenntnis von  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$ /about  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$  [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1976, 31(12): 1708-1709.
- [60] HE J, HAO S, XIA Y, et al.  $\text{Bi}_2\text{PdO}_4$ : a promising thermoelectric oxide with high power factor and low lattice thermal conductivity [J]. *Chem Mater*, 2017, 29(6): 2529-2534.
- [61] SOLUYANOV A A, GRESCH D, WANG Z, et al. Type-II Weyl semimetals [J]. *Nature*, 2015, 527(7579): 495-498.
- [62] HUANG H, ZHOU S, DUAN W. Type-II Dirac fermions in the  $\text{PtSe}_2$  class of transition metal dichalcogenides [J]. *Physical Review B*, 2016, 94: 121117.
- [63] CHANG T R, XU S Y, SANCHEZ D S, et al. Type-II asymmetry-protected topological Dirac semimetals [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119: 026404.
- [64] MERLO F, PANI M, FORNASINI M L. RMX compounds formed by alkaline earths, europium and ytterbium III. Ternary phases with  $\text{M}\equiv\text{Mg, Hg}$  and  $\text{X}\equiv\text{Si, Ge, Sn, Pb}$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993, 196(1): 145-148.

- [65] BENNETT J W, GARRITY K F, RABE K M, et al. Hexagonal *ABC* semiconductors as ferroelectrics [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(16): 167602.
- [66] NARAYAN A. Class of Rashba ferroelectrics in hexagonal semiconductors [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(22): 220101.
- [67] MONSERRAT B, BENNETT J W, RABE K M, et al. Antiferroelectric topological insulators in orthorhombic AMgBi compounds ( $A=\text{Li, Na, K}$ ) [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(3): 036802.
- [68] DI SANTE D, BARONE P, STROPPIA A, et al. Intertwined Rashba, Dirac, and Weyl fermions in hexagonal hyperferroelectrics [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(7): 076401.
- [69] RUAN J, JIAN S K, ZHANG D, et al. Ideal Weyl semimetals in the chalcopyrites  $\text{CuTiSe}_2$ ,  $\text{AgTiTe}_2$ ,  $\text{AuTiTe}_2$ , and  $\text{ZnPbAs}_2$  [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(22): 226801.
- [70] GAO H, KIM Y, VENDERBOS J W F, et al. Dirac-Weyl semimetal: coexistence of Dirac and Weyl fermions in polar hexagonal *ABC* crystals [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121: 106404.
- [71] SCHROEDER G, SCHUSTER H U.  $\text{LiZnSb}$ , eine weitere ternäre phase mit Wurtzitgerüst/ $\text{LiZnSb}$ , an additional ternary phase with a wurtzit-type lattice [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1975, 30(11/12): 978-979.
- [72] TIBURTIUS C, SCHUSTER H U.  $\text{LiBeSb}$  and  $\text{LiZnBi}$ , ternary compounds with a wurtzite-type lattice [J]. *Z Naturforsch*, 1978, 33(1): 35-38.
- [73] ZHANG H, HUANG W, MEI J W, et al. Influences of spin-orbit coupling on Fermi surfaces and Dirac cones in ferroelectriclike polar metals [J]. *Physical Review B*, 2019, 99: 195154.
- [74] HUANG H, JIN K H, LIU F. Alloy engineering of topological semimetal phase transition in  $\text{MgTa}_{2-x}\text{Nb}_x\text{N}_3$  [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120: 136403.
- [75] FANG Z, GAO H, VENDERBOS J W F, et al. Ideal near-Dirac triple-point semimetal in III-V semiconductor alloys [J]. *Physical Review B*, 2020, 101: 125202.
- [76] ZHANG J, CHANG C Z, ZHANG Z, et al. Band structure engineering in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ternary topological insulators [J]. *Nature Communications*, 2011, 2(1): 1-6.
- [77] SATO T, SEGAWA K, KOSAKA K, et al. Unexpected mass acquisition of Dirac fermions at the quantum phase transition of a topological insulator [J]. *Nature Physics*, 2011, 7(11): 840-844.
- [78] MOSTOFI A A, YATES J R, LEE Y S, et al. Wannier90: a tool for obtaining maximally-localised wannier functions [J]. *Comput Phys Commun*, 2008, 178(9): 685-699.
- [79] WU L, PATANKAR S, MORIMOTO T, et al. Giant anisotropic nonlinear optical response in transition metal monpnictide Weyl semimetals [J]. *Nat Phys*, 2017, 13(4): 350-355.
- [80] MA J, GU Q, LIU Y, et al. Nonlinear photoresponse of type-II Weyl semimetals [J]. *Nature Materials*, 2019, 18(5): 476-481.
- [81] SODEMANN I, FU L. Quantum nonlinear Hall effect induced by Berry curvature dipole in time-reversal invariant materials [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 216806.
- [82] MA Q, XU S Y, SHEN H, et al. Observation of the nonlinear Hall effect under time-reversal-symmetric conditions [J]. *Nature*, 2019, 565(7739): 337-342.

(责任编辑: 孟庆勋)