

半哈斯勒化合物 XYZ ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{Y}=\text{Ag}, \text{Au}; \text{Z}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 拓扑性质的第一性原理研究^{*}

袁秋林^{1,2}, 王广涛^{1†}

1. 河南师范大学物理学院, 新乡 453007

2. 河南师范大学电子与电气工程学院, 新乡 453007

收稿日期: 2023-01-11; 接收日期: 2023-03-13

【摘要】 利用密度泛函理论和 $k \cdot p$ 模型方法对半哈斯勒化合物 XYZ ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{Y}=\text{Ag}, \text{Au}; \text{Z}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 进行了研究。半哈斯勒化合物 XYZ 可以看作是由 X^{n+} 离子填充到闪锌矿 YZ^{n-} 晶格组成。它们的 s 态电子形成双重简并 $\Gamma_6^{(2)}$ 能带, p-d 杂化态形成双重简并 $\Gamma_7^{(2)}$ 能带和四重简并 $\Gamma_8^{(4)}$ 能带。当 s 型的 $\Gamma_6^{(2)}$ 能带高于 $\Gamma_7^{(2)}$ 和 $\Gamma_8^{(4)}$ 能带时, 化合物为普通绝缘体。然而, 当 s 型 $\Gamma_6^{(2)}$ 能带低于 $\Gamma_7^{(2)}$ 和 $\Gamma_8^{(4)}$ 能带时, 化合物是拓扑非平庸绝缘体(如 NaAuS)或半金属(如 NaAuTe), 这还要取决于负或正的自旋轨道耦合(SOC)效应。本文以 $\text{NaAuS}/\text{NaAuTe}$ 两种材料为例, 揭示了这种有效的 SOC 可以通过 $\text{S}-3\text{p}/\text{Te}-5\text{p}$ 和 $\text{Au}-5\text{d}$ 态之间的 p-d 杂化来调节, 从而为我们设计拓扑材料提供了思路和方法。

关键词: 半哈斯勒化合物, 拓扑性质, 自旋轨道耦合, 轨道杂化

PACS: 71.15. Mb, 73.20. At, 71.55. Ak

DOI: 10.13380/j.ltpl.2023.01.004

Topological Properties of Half Heusler Compounds XYZ ($\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{Y}=\text{Ag}, \text{Au}; \text{Z}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$): Frist Principles Study^{*}

YUAN Qiulin^{1,2}, WANG Guangtao^{1†}

1. College of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007;

2. College of Electronic and Electrical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007

Received date: 2023-01-11; accepted date: 2023-03-13

【Abstract】 The topological properties of Half Heusler compounds XYZ with $\text{X}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}; \text{Y}=\text{Ag}, \text{Au}; \text{Z}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ were investigated by density functional theory and $k \cdot p$ model Hamiltonian. The XYZ half Heusler compounds can be regarded as consisting of the X^{n+} ions stuffing into the ZincBlende YZ^{n-} sub-lattice. Their s-state electrons form double degenerated $\Gamma_6^{(2)}$ bands, while their p-d hybridized states form double degenerated $\Gamma_7^{(2)}$ and fourfold degenerated $\Gamma_8^{(4)}$ bands. When the s-like $\Gamma_6^{(2)}$ bands lie above the $\Gamma_7^{(2)}$ and $\Gamma_8^{(4)}$ bands, the compounds are normal insulator. However, when the s-like $\Gamma_6^{(2)}$ bands lie below the $\Gamma_7^{(2)}$ and $\Gamma_8^{(4)}$ bands, the compounds are topological nontrivial insulator (NaAuS) or semimetal (NaAuTe), depending on the negative or positive effective

* 河南省高校基金重点科研项目(编号:19zx008)和河南师范大学高性能计算中心(HPC)资助的课题。

† wangtao@htu.cn

Spin-Orbit-Coupling (SOC). We take NaAuS and NaAuTe as examples, such effective SOC can be tuned by the p-d hybridization between S-3p/Te-5p and Au-5d states. Therefore, we can design topological materials by these methods.

Keywords: Half Heusler; Topological properties; Spin-Orbit-Coupling; Orbital hybridization

PACS: 71.15. Mb, 73.20. At, 71.55. Ak

DOI: 10.13380/j.ltpl.2023.01.004

Reference method: YUAN Qiulin, WANG Guangtao, Low. Temp. Phys. Lett. **45**, 0030 (2023)

1 引言

拓扑材料的研究可以追溯到 1982 年, Thouless^[1]发现量子霍尔电导与拓扑陈数有关。为了实现量子自旋霍尔效应,研究人员从理论上提出^[2]并合成了二维拓扑绝缘体 HgTe-超晶格^[3]。由于合成条件^[3]困难,直到三维拓扑绝缘体 Bi₂Se₃-家族^[4]的发现,拓扑绝缘体的研究才引起轰动。

近二十年来,“拓扑”的概念进一步扩展到金属,称为“拓扑半金属(TSM)”^[5-13]。根据能带交叉点的简并度,拓扑半金属分为狄拉克(Dirac)半金属^[5-14]、外尔(Weyl)半金属^[15-24]和节线(node-line)半金属^[25-29]。在寻找拓扑非平庸材料的过程中,“能带反转”通常是一个重要的信号^[4,30-35]。这种能带反转受到原子能级^[4,33-35]、SOC 强度^[36-39]、晶体场^[5-8,23]和交换场效应^[40-42]的显著影响。

三元半哈斯勒(Half Heusler)化合物是面心立方晶体的金属间化合物,组成为 XYZ(半哈斯勒)或 X₂YZ(全哈斯勒),其中 X 和 Y 原子通常是金属元素,Z 是非金属元素。其中许多化合物表现出与热电^[43,44]、自旋电子学^[45]、磁性^[45]和拓扑相关的奇特性质^[24,34,35,39,43-50]。到目前为止,在半哈斯勒化合物中发现了拓扑绝缘体(TI)^[33-35,45,50]和拓扑半金属(TSM)^[24-29,46-49,51]。

XYZ 半哈斯勒化合物^[39]可以看作是由一个 Xⁿ⁺ 离子填充到闪锌矿 YZⁿ⁻ 晶格组成。化合物的能带结构由 Y-d、Z-p 和 Y-s 态决定。Y 原子位于 Z 原子组成的四面体的中心。因此,五重简并态 Y-d 分裂为较低的二重简并态 e_g 和较高的三重简并态 t_{2g},后者与 Z 原子的 p 态杂化,形成强(Y-t_{2g})-(Z-p) 杂化。这种 p-d 杂化(晶体场)在调整化合物的拓扑性质中起着关键作用。

除了能级顺序和(Y-t_{2g})-(Z-p)杂化晶体场外,自旋轨道耦合对化合物的拓扑性质也起着重要的决定作用^[36,37,39]。为了对拓扑材料进行设计,需要对化合物中自旋轨道耦合效应的强度甚至符号进行调整。然而,由于每个原子轨道的自旋轨道耦合强度几乎是由自身决定的,因此很难实现。幸运的是,固体中某些布洛赫(Bloch)态的有效 SOC 可以通过具有不同的有效 SOC 强度的不同类型原子轨道之间的杂化来调节^[36,37]。例如,在立方晶体场中,p 态的

SOC 为正,而 d 态的 SOC 为负^[36,37]。

三重简并 d-t_{2g} 轨道可以看作角量子数 l=1, 形成类似 p 态的 j=3/2 和 1/2 态^[24]。但是,SOC 使 t_{2g} 轨道在 j=3/2 和 1/2 态之间发生负分裂^[52],而 p 轨道发生正分裂。在 XYZ 半哈斯勒化合物中,强 p-d 杂化使我们有机会将有效 SOC 从负调整为正。对于数量繁多的半哈斯勒化合物,我们发现它们可以分为拥有负 SOC 的拓扑绝缘体和具有正 SOC 的拓扑半金属。

半哈斯勒化合物是实现拓扑绝缘体的良好平台^[33-35,50],然而一些半哈斯勒化合物被证明是拓扑半金属^[24,46-48],而不是拓扑绝缘体。为什么这些化合物具有相同的晶体结构和相似的电子结构,但具有不同的拓扑性质?我们计算了 18 种半哈斯勒化合物 XYZ(X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te)的能带结构,发现这些化合物在费米能级的能带顺序不同,而且有的化合物具有一定的能隙而有些材料没有,这些特征预示着材料拓扑物性可能不同。因此我们挑选了能带结构具有代表性的两种材料 NaAuS/NaAuTe 来分析,通过密度泛函理论,k · p 方法来揭示由晶体场 p-d 杂化,SOC 影响的半哈斯勒化合物的拓扑相。

2 晶体结构及计算方法

XYZ 半哈斯勒化合物^[26,27]为 FCC 结构(F₄₃m),如图 1 所示,X-(Li, Na, K) 在(0.5, 0.5, 0.5),Y-(Ag, Au) 原子在(0.25, 0.25, 0.25),Z-(S, Se, Te) 原子在(0, 0, 0),其中 Y 原子位于 Z 原子形成的四面体的中心。

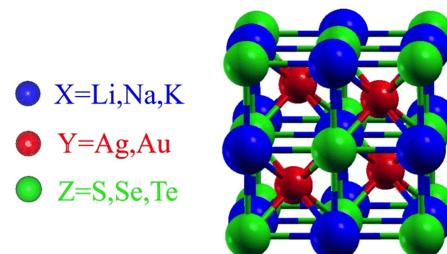


图 1 半哈斯勒化合物 XYZ 的晶体结构,X-(Li, Na, K) 在(0.5, 0.5, 0.5)处,Y-(Ag, Au) 原子在(0.25, 0.25, 0.25)处,Z-(S, Se, Te) 原子在(0, 0, 0)处,其中 Y 原子位于 Z 原子形成的四面体的中心。

计算采用基于密度泛函理论(DFT)的 VASP 软件包^[53]进行, 其中交换关联势采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[54]型广义梯度近似(GGA)^[55]与投影缀加波(PAW)赝势^[56]. 平面波基组的截止能量设为 500 eV. 选取基于 Monkhorst-Pack 法以 Γ 为中心 $16 \times 16 \times 16$ 的 k 网格对布里渊区进行采样. 能量差收敛标准和离子弛豫收敛标准分别为 1×10^{-6} eV 和 0.01 eV/Å. 从自洽计算就开

表 1 半哈斯勒化合物 XYZ ($X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te$) 的平衡晶格常数

	XYZ 平衡晶格常数 / Å					
	YZ=AgS	YZ=AgSe	YZ=AgTe	YZ=AuS	YZ=AuSe	YZ=AuTe
X=Li	6.008	6.230	6.546	6.006	6.216	6.496
X=Na	6.296	6.496	6.744	6.316	6.494	6.744
X=K	6.764	6.940	7.211	6.820	6.967	7.187

3 结果与讨论

3.1 半哈斯勒化合物 XYZ ($X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te$) 的能带结构

半哈斯勒化合物的拓扑性质是由费米能级附近的能带顺序决定的. 当 Y-s 和 Z-s 态形成的 Γ_6 能带在费米能级以上时, 化合物是普通的绝缘体. 当 s 型的 Γ_6 能带低于费米能级, 化合物是非平庸的拓扑绝缘体或半金属, 这称为“能带反转”^[15, 17].

半哈斯勒化合物 XYZ ($X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te$) 计算的能带结构如图 2 及图 3 所示. 我们可以看到, 所有材料的 Γ_6 能带低于费米能级, 这说明化合物是拓扑绝缘体或半金属. 我们根据是否有带隙以及 Γ_7 和 Γ_8 的能带顺序把这些材料分为两大类: 一类是具有带隙, 且能带 Γ_7 在 Γ_8 之上, 如: LiAgS、LiAgTe、NaAgS、KAgS、KAgSe、KAgTe、LiAuS、NaAuS、KAuS; 另一类是具有能带交叉点, 且 Γ_7 在 Γ_8 之下, 如 LiAgSe、NaAgSe、NaAgTe、LiAuSe、LiAuTe、NaAuSe、NaAuTe、KAuSe、KAuTe. 我们从这两类中挑选具有代表性的两种材料 NaAuS/NaAuTe 来分析其拓扑性质.

3.2 用第一性原理分析 NaAuS 和 NaAuTe 的拓扑性质

NaAuS/NaAuTe 的晶体结构如图 4(a)所示, Au 原子位于 S/Te 原子形成的四面体的中心. 这种四面体晶体场将五重简并 Au-5d 态分裂为低能的

始考虑 SOC 效应. 所有化合物的声子谱中都没有虚频, 这表明所有化合物都是动力学稳定的. 采用 Wannier90 包^[57]根据第一性原理构造 Wannier 函数. 利用 WannierTools^[58]研究了表面态和费米弧等拓扑性质.

半哈斯勒化合物 XYZ ($X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te$) 的平衡晶格常数的计算结果如表 1 所示, 与参考文献^[35]一致.

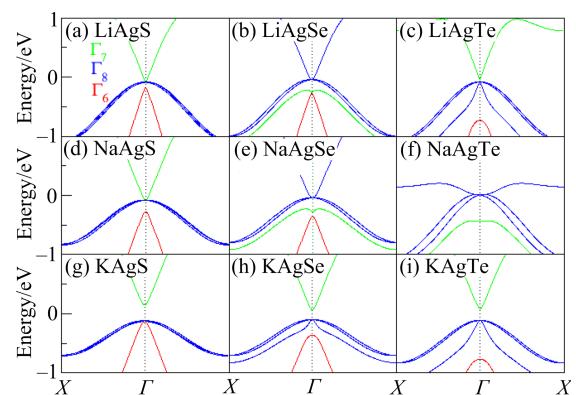


图 2 半哈斯勒化合物 XYZ ($X=Li, Na, K; Y=Ag; Z=S, Se, Te$) 的能带结构

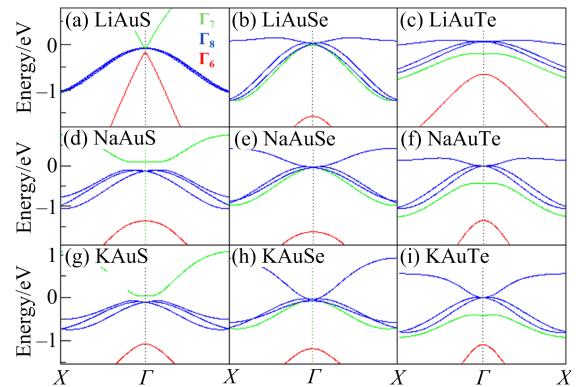


图 3 半哈斯勒化合物 XYZ ($X=Li, Na, K; Y=Au; Z=S, Se, Te$) 的能带结构

二重简并 e_g 能带(远低于费米能级, 图 4(b)中没有给出)和高能三重简并 t_{2g} 能带, 它们与 S/Te 原子

的 p 态杂化,在费米能级附近形成反键态(成键态在远低于费米能级处). 在图 4(b)中,第一列显示 Au-6s 能带(与 Te-6s 态杂化)低于 p-d 态杂化能带;第二列显示 p 能带和 t_{2g} 能带分别具有正 SOC 和负 SOC;第三列表示 $p-t_{2g}$ 杂化,有效 SOC 为正. 图 4(d)中,第一列显示 Au-6s 能带(与 S-4s 态杂化)低于 p-d 态杂化能带;第二列显示 p 能带和 t_{2g} 能带分别具有正 SOC 和负 SOC;第三列表示 $p-t_{2g}$ 杂化,有效 SOC 为负. 图 4(c)为声子谱,其中没有发现虚频,因此表明了化合物的动力学稳定性.

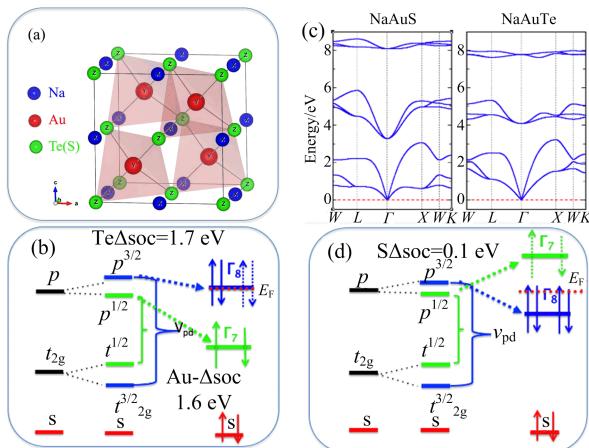


图 4 (a) 半哈斯勒 NaAuTe(S) 的晶体结构,其中 Au 原子位于 Te(S)原子形成的四面体的中心,(b) Au-6s、Au-5d(t_{2g})、Te-5p 态的能级及其 SOC 分裂和 pd 杂化,有效 SOC 为正,(c) 立方 NaAuTe 和 NaAuS 的声子谱,(d) NaAuS 有效 SOC 为负

化合物的性质主要由体系的价电子决定. 对于半哈斯勒化合物 NaAuS/NaAuTe, 价电子由 Na^1 , $\text{Au}-\text{d}^9\text{s}^2$, $\text{S}/\text{Te}-\text{p}^4\text{s}^2$ 组成, 形成 18 个电子的封闭壳层. Au 原子位于 S/Te 原子组成的四面体的中心. 价电子占据态是: 2 个电子在 $\text{S}-4s/\text{Te}-6s$ 上, 2 个电子在 $\text{Au}-6s$ 上, 4 个电子在能量较低的 e_g 态上, 剩下 10 个电子在 $\text{Au}-t_{2g}-\text{S}/\text{Te}-p$ 杂化态上, 它们会因为自旋轨道耦合而进一步分裂, 从而决定化合物的性质. 在四方晶体场中, $\text{Au}-t_{2g}-\text{S}/\text{Te}-p$ 杂化态形成成键态和反键态 $J = \frac{3}{2}$ 和 $J = \frac{1}{2}$ 的能带. 有 6

个电子首先占据了能量较低的成键态 $J = \frac{3}{2}$ (四重简并 $\Gamma_8^{(4)}$) 和 $J = \frac{1}{2}$ (二重简并 $\Gamma_7^{(2)}$) 能带, 其余 4 个电子则占据了反键态 $\Gamma_8^{(4)}$ 或 $\Gamma_7^{(2)}$ 能带.

由于 NaAuS 具有负 SOC, $J = \frac{1}{2}$ ($\Gamma_7^{(2)}$ 能带)

高于 $J = \frac{3}{2}$ ($\Gamma_8^{(4)}$ 能带), 剩下的 4 个电子将完全占据 $\Gamma_8^{(4)}$ 能带, 使 $\Gamma_7^{(2)}$ 能带为空, 如图 4(d)和图 5(a)所示, 表明 NaAuS 可能是拓扑绝缘体.

为了确认 NaAuS 拓扑新奇特性, 利用 WannierTools 对其 001 表面态、费米弧和电子自旋分布进行了研究. 如图 5(c)所示, 001 表面态的带隙约为 0.16 eV, 在体带隙中, 有表面态连接着导带和价带. 如图 5(d)所示, 圆形费米弧和右手型自旋分布也表明立方 NaAuS 是拓扑绝缘体. 右手自旋分布不同于普通正的 SOC 型的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 , 后者具有左手自旋分布. 为了进一步确认 NaAuS 的非平庸的拓扑性质, 我们在 $kz=0$ 平面上计算了瓦尼尔电荷中心(WCC), 如图 5(b)所示. 在 $kz=0$ 平面 $Z_2=1$ 和 $kz=\Pi$ 平面 $Z_2=0$, 证明了 NaAuS 是三维强拓扑绝缘体.

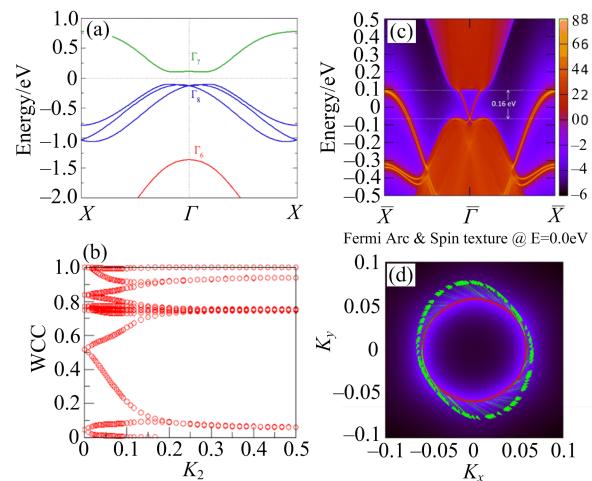


图 5 (a) 立方 NaAuS 的能带结构,(b) 在 $kz=0$ 平面上的瓦尼尔电荷中心,(c) NaAuS 沿 $\overline{\Gamma}-\overline{\Gamma}-\overline{\Gamma}$ 线上的(001)表面态,(d) 在费米能级的 $kxky$ 平面上的费米弧和自旋分布.

对于 NaAuTe, 因为 Te 原子的 SOC 比较大, 因此 NaAuTe 具有正的有效 SOC, $\Gamma_8^{(2)}$ 在 $\Gamma_7^{(2)}$ 能带上方, 剩下的 4 个电子首先有 2 个电子占据 $\Gamma_7^{(2)}$ 能带, 另外 2 个电子部分占据 4 重简并的 $\Gamma_8^{(4)}$ 能带, 如图 4(b)和图 6(a)所示, 因此 NaAuTe 表现出拓扑半金属能带结构. 从图 6(b)中, 发现在 Λ_4 (或 Λ_5) 和二重简并的 Λ_6 之间沿 $\Gamma-\text{X}$ 线上有两个三重能带交叉点(三重费米子), 这在后面将用 $k \cdot p$ 方法来解释. 除这些三重能带交叉点外, 布里渊区中还有 6

条能带交叉形成的节线,如图 6(c)所示. 这些节线,分布在在立方 NaAuTe 中有六个镜面对称面上,在其中一个镜面 $k_x = k_y$ (K_{110} - K_{001} 平面)上可以清楚地看到图 6(d)中的节线.

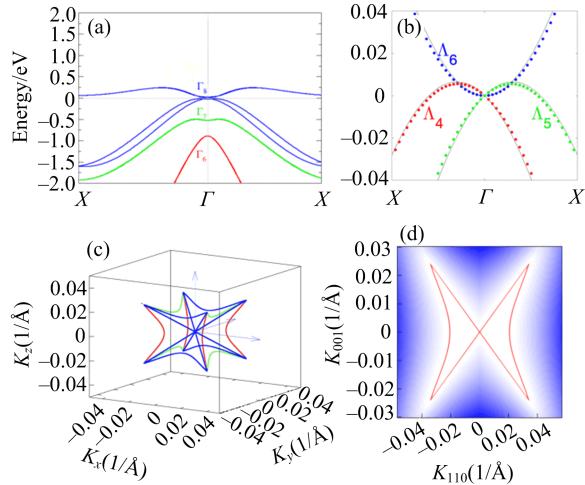


图 6 (a) 立方 NaAuTe 的能带结构,(b) 费米能级周围的放大的能带结构, $k \cdot p$ (虚线)和 DFT(实线)计算结果比较. 可以看到两个计算结果符合的很好. 其中红色 Δ_4 对应 $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ 轨道; 绿色 Δ_5 对应 $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 轨道; 二重简并的蓝色 Δ_6 对应 $|\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ 轨道,(c) 布里渊区中能带交叉点,在 $k_x = \pm k_y$ 平面上的红线, $k_x = \pm k_z$ 平面上的绿线, $k_y = \pm k_z$ 平面上的蓝线. (d) $k_x = k_y$ 镜面上的无带隙点.

3.3 用 $k \cdot p$ 模型研究拓扑半金属 NaAuTe

为了进一步研究 NaAuTe 费米能级附近的能带结构,建立了以 $|J, m_j\rangle = |\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, \frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{1}{2}\rangle, |\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ 为基矢的 $k \cdot p$ 模型哈密顿量. 根据 Luttinger^[59] 和 Zhang^[24] 所使用的方法,我们将 $k \cdot p$ 哈密顿量重写为:

$$H_L(k) = c_0 k^2 + c_1 \sum_{i=1}^3 d_i \Gamma^i + c_2 \sum_{i=4}^5 d_i \Gamma^i + b_1 [k_x \{J_x, J_y^2 - J_z^2\} + c.p.] \quad (1)$$

这里 $\Gamma^1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{J_y, J_z\}, \Gamma^2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{J_z, J_x\}, \Gamma^3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \{J_x, J_y\}, \Gamma^4 = \frac{1}{\sqrt{3}} (J_x^2 - J_y^2), \Gamma^5 = J_z^2 - \frac{5}{4}$,

$$d_1(k) = \sqrt{3} k_y k_z, d_2(k) = \sqrt{3} k_x k_z, d_3(k) = \sqrt{3} k_x k_y, d_4(k) = \frac{\sqrt{3}}{2} (k_x^2 - k_y^2), d_5(k) = \frac{1}{2} (2k_z^2 - k_x^2 - k_y^2).$$

通过将 $k \cdot p$ 能带结构与 DFT 能带进行拟合,我们确定了参数: $c_0 = 5.99, c_1 = -6.3, c_2 = 12.15, b_1 = -0.153$.

沿着 Γ -X 对角化式公式(1)的哈密顿量,可以得到 4 个值, $E(\Delta_4) = 3k(\sqrt{2}b_1 + (c_0 + c_1)k)$, $E(\Delta_5) = 3k(-\sqrt{2}b_1 + (c_0 + c_1)k)$, 以及二重简并 $E(\Delta_6) = 3(c_0 - c_1)k^2$. Δ_4 和 Δ_5 能带与二重简并的 Δ_6 能带交叉,形成三重简并费米子. 我们将 $k \cdot p$ 和第一性原理两种方法计算的轨道相关的能带对比,如图 6(b). 其中实线是 DFT 计算结果,虚线是 $k \cdot p$ 计算结果,通过比较可以看到两个计算结果符合的很好. 其中红色 Δ_4 对应 $|\frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle$ 轨道,其能带函数是 $E(\Delta_4) = 3k(\sqrt{2}b_1 + (c_0 + c_1)k)$; 绿色 Δ_5 对应 $|\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle$ 轨道,其能带函数是 $E(\Delta_5) = 3k(-\sqrt{2}b_1 + (c_0 + c_1)k)$; 二重简并的蓝色 Δ_6 对应 $|\frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}\rangle$ 轨道,其能带函数是 $E(\Delta_6) = 3(c_0 - c_1)k^2$.

半哈斯勒化合物具有 T_d 点群对称性,具有 6 个镜面($k_x = \pm k_y, k_x = \pm k_z, k_y = \pm k_z$). 在其中一个镜面 $k_x = k_y$ 上, Γ_8 的四个能带中的中间的两个能带是简并的,其能带交点可由方程(2)表示:

$$2(c_1^2 - c_2^2)k_z^2 - 3|b_1^2 - 2c_1^2k_z^2| + (2c_2^2 - 8c_1^2)k_y^2 + 3b_1^2 = 0. \quad (2)$$

因此,在图 6(c)的蝴蝶形无带隙节线可由上式理解.

从以上分析得出,DFT 和 $k \cdot p$ 计算结果均表明立方 NaAuTe 为节线半金属.

类似的,我们通过计算,从材料的晶体场 p-d 杂化强度以及有效的 SOC 的正负可以把其他几种半哈斯勒化合物 XYZ(X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te)分成两类:一类是像 NaAuS, $p-t_{2g}$ 杂化使有效 SOC 为负,是拓扑绝缘体,如 LiAgS、LiAgTe、NaAgS、KAgS、KAgSe、KAgTe、LiAuS、KAuS;另一类像 NaAuTe, $p-t_{2g}$ 杂化使有效 SOC 为正,是典型的拓扑半金属,如 LiAgSe、NaAgSe、NaAgTe、LiAuSe、LiAuTe、NaAuSe、KAuSe、KAuTe.

4 结论

综上所述,通过 DFT 计算和 $k \cdot p$ 模型分析,

研究了具有代表性的两类半哈斯勒化合物 NaAuS 及 NaAuTe 的拓扑性质。Y-d 和 Z-p 态形成了费米能级附近的能带，并决定了它们的拓扑性质。当 Y-s 和 Z-s 态形成能带高于 p-d 杂化能带时，化合物为普通绝缘体。当 Y-s 态低于 p-d 杂化态（“能带反转”）时，化合物就会变成非平庸的拓扑绝缘体或半金属。在立方晶场和四方晶体场中，p 态和 t_{2g} 态有正的和负的 SOC 分裂。当 SOC 以 $d-t_{2g}$ 态为主时，负的有效 SOC 把 Γ_7 推至 Γ_8 上方，导致 Γ_8 占满， Γ_7 全空，具有这种能带结构的化合物是典型的拓扑绝

缘体，如 NaAuS。当化合物的有效 SOC 以 p 态为主时， Γ_8 在 Γ_7 上方，具有这种能带结构的化合物是拓扑半金属，如 NaAuTe。为了进一步研究费米能级附近的能带结构，建立了 $k \cdot p$ 模型哈密顿量，通过 DFT 和 $k \cdot p$ 计算结果均表明立方 NaAuTe 为节线半金属。类似的，我们把其他几种半哈斯勒化合物 XYZ(X=Li, Na, K; Y=Ag, Au; Z=S, Se, Te) 也做了分析归类。上述工作为我们设计拓扑材料提供了思路和方法。

参 考 文 献

- [1] D. J. Thouless, M. Kohmoto, M. P. Nightingale, M. den Nijs, *Phys. Rev. Lett.*, **49** (1982), 405
- [2] B. A. Bernevig, T. L. Hughes, S.-C. Zhang, *Science*, **314** (2006), 1757
- [3] M. Konig, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. -L. Qi, S. -C. Zhang, *Science*, **318** (2007), 766
- [4] H. Zhang, C. -X. Liu, X. -L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S. -C. Zhang, *Nat. Phys.*, **5** (2009), 438
- [5] Z. Wang, Y. Sun, X. -Q. Chen, C. Franchini, G. Xu, H. Weng, X. Dai, Z. Fang, *Phys. Rev. B*, **85** (2012), 195320
- [6] Z. Liu, B. Zhou, Y. Zhang, Z. Wang, H. Weng, D. Prabhakaran, S. -K. Mo, Z. Shen, Z. Fang, X. Dai, *Science*, **343** (2014), 864
- [7] Z. Wang, G. Wang, *Phys. Lett. A*, **381** (2017), 2856
- [8] M. Zhang, G. Wang, *Comput. Mater. Sci.*, **171** (2020), 109206
- [9] X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, S. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B*, **83** (2011), 205101
- [10] G. Xu, H. Weng, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, *Phys. Rev. Lett.*, **107** (2011), 186806
- [11] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.*, **113** (2014), 027603
- [12] Z. Liu, J. Jiang, B. Zhou, Z. Wang, Y. Zhang, H. Weng, D. Prabhakaran, S. K. Mo, H. Peng, P. Dudin, *Nat. Mater.*, **13** (2014), 677
- [13] M. Neupane, S. -Y. Xu, R. Sankar, N. Alidoust, G. Bian, C. Liu, I. Belopolski, T. -R. Chang, H. -T. Jeng, H. Lin, *Nat. Commun.*, **5** (2014), 3786
- [14] Z. Wang, H. Weng, Q. Wu, X. Dai, Z. Fang, *Phys. Rev. B*, **88** (2013), 125427
- [15] H. Weng, C. Fang, Z. Fang, B. A. Bernevig, X. Dai, • 0036 •
- [16] S. -M. Huang, S. -Y. Xu, I. Belopolski, C. -C. Lee, G. Chang, B. Wang, N. Alidoust, G. Bian, M. Neupane, C. Zhang, *Nat. Commun.*, **6** (2015), 7373
- [17] S. -Y. Xu, I. Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, G. Bian, C. Zhang, R. Sankar, G. Chang, Z. Yuan, C. -C. Lee, *Science*, **349** (2015), 613
- [18] B. Lv, H. Weng, B. Fu, X. P. Wang, H. Miao, J. Ma, P. Richard, X. Huang, L. Zhao, G. Chen, *Phys. Rev. X*, **5** (2015), 031013
- [19] B. Lv, N. Xu, H. Weng, J. Ma, P. Richard, X. Huang, L. Zhao, G. Chen, C. Matt, F. Bisti, *Nat. Phys.*, **11** (2015), 724
- [20] L. Yang, Z. Liu, Y. Sun, H. Peng, H. Yang, T. Zhang, B. Zhou, Y. Zhang, Y. Guo, M. Rahn, *Nat. Phys.*, **11** (2015), 728
- [21] S. -Y. Xu, N. Alidoust, I. Belopolski, Z. Yuan, G. Bian, T. -R. Chang, H. Zheng, V. N. Strocov, D. S. Sanchez, G. Chang, *Nat. Phys.*, **11** (2015), 748
- [22] N. Xu, H. Weng, B. Lv, C. E. Matt, J. Park, F. Bisti, V. N. Strocov, D. Gawryluk, E. Pomjakushina, K. Conder, *Nat. Commun.*, **7** (2016), 11006
- [23] G. Wang, J. Wei, *Comput. Mater. Sci.*, **124** (2016), 311
- [24] J. Ruan, S. -K. Jian, H. Yao, H. Zhang, S. -C. Zhang, D. Xing, *Nat. Commun.*, **7** (2016), 11136
- [25] J. Yu, B. Yan, C. -X. Liu, *Phys. Rev. B*, **95** (2017), 235158
- [26] Z. Wang, M. Vergniory, S. Kushwaha, M. Hirschberger, E. Chulkov, A. Ernst, N. P. Ong, R. J. Cava, B. A. Bernevig, *Phys. Rev. Lett.*, **117** (2016), 236401
- [27] K. Manna, Y. Sun, L. Muechler, J. Kübler, C. Felser, *Nat. Rev. Mater.*, **3** (2018), 244
- [28] X. Zhang, L. Jin, X. Dai, G. Liu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**

- (2017), 4814
- [29] R. -W. Zhang, Z. Zhang, C. -C. Liu, Y. Yao, *Phys. Rev. Lett.*, **124** (2020), 016402
- [30] J. Moore, *Nat. Phys.*, **5** (2009), 378
- [31] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.*, **82** (2010), 3045
- [32] X. -L. Qi, S. -C. Zhang, *Rev. Mod. Phys.*, **83** (2011), 1057
- [33] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, S. C. Zhang, *Nat. Mater.*, **9** (2010), 541
- [34] D. Xiao, Y. Yao, W. Feng, J. Wen, W. Zhu, X. -Q. Chen, G. M. Stocks, Z. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010), 096404
- [35] S. -Y. Lin, M. Chen, X. -B. Yang, Y. -J. Zhao, S. -C. Wu, C. Felser, B. Yan, *Phys. Rev. B*, **91** (2015), 094107
- [36] J. Vidal, X. Zhang, V. Stevanović, J. -W. Luo, A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **86** (2012), 075316
- [37] X. -L. Sheng, Z. Wang, R. Yu, H. Weng, Z. Fang, X. Dai, *Phys. Rev. B*, **90** (2014), 245308
- [38] S. -T. Pi, H. Wang, J. Kim, R. Wu, Y. -K. Wang, C. -K. Lu, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8** (2017), 332
- [39] D. E. Mellah, K. Demmouche, *Comput. Condens. Matter*, **32** (2022), e00690
- [40] B. Nour-eddine, F. Belkharroubi, I. Ameri, L. Blaha, B. Abdelghani, D. Lamia, M. Bourdim, A. Tebboune, M. Belkaid, M. Ameri, *Mater. Today Commun.*, **33** (2022), 104277
- [41] L. T. Phuong, T. C. Phong, B. D. Hoi, M. Yarmohammadi, *J. Mater. Chem. A*, **10** (2022), 16620
- [42] N. N. Hieu, B. D. Hoi, T. -N. Do, N. P. Anh, T. C. Phong, *Phys. Lett. A*, **444** (2022), 128238
- [43] G. Ding, G. Gao, L. Yu, Y. Ni, K. Yao, *J. Appl. Phys.*, **119** (2016), 025105
- [44] S. Ning, S. Huang, Z. Zhang, R. Zhang, N. Qi, Z. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22** (2020), 14621
- [45] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, C. Felser, *Semi. Sci. Tech.*, **27** (2012), 063001
- [46] H. Yang, J. Yu, S. S. Parkin, C. Felser, C.-X. Liu, B. Yan, *Phys. Rev. Lett.*, **119** (2017), 136401
- [47] N. Armitage, E. Mele, A. Vishwanath, *Rev. Mod. Phys.*, **90** (2018), 015001
- [48] C. Shekhar, N. Kumar, V. Grinenko, S. Singh, R. Sarkar, H. Luetkens, S. -C. Wu, Y. Zhang, A. C. Komarek, E. Kampert, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **115** (2018), 9140
- [49] I. Belopolski, K. Manna, D. S. Sanchez, G. Chang, B. Ernst, J. Yin, S. S. Zhang, T. Cochran, N. Shumiya, H. Zheng, *Science*, **365** (2019), 1278
- [50] H. Lin, L. A. Wray, Y. Xia, S. Xu, S. Jia, R. J. Cava, A. Bansil, M. Z. Hasan, *Nat. Mater.*, **9** (2010), 546
- [51] C. -C. Liu, J. -J. Zhou, Y. Yao, F. Zhang, *Phys. Rev. Lett.*, **116** (2016), 066801
- [52] J. -P. Desclaux, *Atom. Data Nucl. Data Tables*, **12** (1973), 311
- [53] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54** (1996), 11169
- [54] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 3865
- [55] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **98** (2018), 079904
- [56] J. Lehtomäki, I. Makkonen, M. A. Caro, A. Harju, O. Lopez-Acevedo, *J. Chem. Phys.*, **141** (2014), 234102
- [57] A. A. Mostofi, J. R. Yates, Y. -S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, N. Marzari, *Comput. Phys. Commun.*, **178** (2008), 685
- [58] Q. Wu, S. Zhang, H. -F. Song, M. Troyer, A. A. Soluyanov, *Comput. Phys. Commun.*, **224** (2018), 405
- [59] J. Luttinger, *Phys. Rev.*, **102** (1956), 1030
- [60] S. Murakami, N. Nagosa, S. -C. Zhang, *Phys. Rev. B*, **69** (2004), 235206