

拓扑半金属材料的单晶生长研究进展

伊长江 王乐 冯子力 杨萌 闫大禹 王翠香 石友国

Research progress of single crystal growth for topological semimetals

Yi Chang-Jiang Wang Le Feng Zi-Li Yang Meng Yan Da-Yu Wang Cui-Xiang Shi You-Guo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 128102 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180796

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180796>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[层状二硫化钼研究进展](#)

Recent progress of two-dimensional layered molybdenum disulfide

物理学报.2016, 65(1): 018102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.018102>

[直拉法晶体生长过程非稳态流体热流耦合](#)

Thermo-fluid coupling of unsteady flow in Czochralski crystal growth

物理学报.2015, 64(20): 208102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.208102>

[定向凝固过程中枝晶侧向分枝生长行为与强制调控规律](#)

Growth behaviors and forced modulation characteristics of dendritic sidebranches in directional solidification

物理学报.2015, 64(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148101>

[基于元胞自动机方法的定向凝固枝晶竞争生长数值模拟](#)

Simulation of dendritic competitive growth during directional solidification using modified cellular automaton method

物理学报.2014, 63(18): 188102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.188102>

[5 at%Yb³⁺: YNbO₄ 的提拉法晶体生长和光谱特性](#)

Growth and spectral properties of 5 at%Yb:YNbO₄ crystal

物理学报.2012, 61(22): 228103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228103>

拓扑半金属材料的单晶生长研究进展*

伊长江¹⁾²⁾ 王乐¹⁾²⁾ 冯子力¹⁾²⁾ 杨萌¹⁾²⁾ 闫大禹¹⁾²⁾
王翠香¹⁾²⁾ 石友国^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(2018年4月24日收到; 2018年5月8日收到修改稿)

拓扑半金属已经成为凝聚态物理研究的一个热点领域, 这类材料的单晶生长是研究其物理性质的基础. 目前, 对于拓扑材料的研究已经形成了以理论计算为指引, 对潜在的拓扑材料进行单晶制备, 并结合物性测量对理论预言加以验证的科研合作方式. 在这种科研团队合作中, 单晶生长起衔接作用. 本文介绍了近年来拓扑半金属材料单晶生长方法, 涵盖了拓扑Dirac半金属、Weyl半金属、Node-Line半金属以及其他打破常规分类的拓扑绝缘体及拓扑半金属材料等, 并针对各个材料, 详细总结了其生长方法.

关键词: 拓扑半金属, 单晶生长, 助熔剂法, 气相传输法

PACS: 81.10.-h, 81.10.Bk, 81.10.Dn, 81.10.Fq

DOI: 10.7498/aps.67.20180796

1 引言

一般地, 按照能带交叉点的简并情况, 可以将拓扑半金属材料分为拓扑Dirac半金属、Weyl半金属和Node-Line半金属等^[1-3]. 目前, 已经有许多理论预测的拓扑半金属材料被成功地制备出来并得到验证. 比如, Dirac半金属 Na_3Bi ^[4-6], Cd_3As_2 ^[7-9]等; Weyl半金属TaAs family^[10-12], Mo/WTe₂^[13-17]等; Node-Line半金属ZrSiS^[18-20], PbTaSe₂^[21-23], TiB₂ family^[24-26]等. 此外, 近年来还出现了新型的拓扑材料, 如含有“沙漏型”费米子的拓扑晶体绝缘体材料KHgSb^[27-29], 含有三重简并点的拓扑半金属MoP, WC^[30-33]等.

对于拓扑半金属材料, 理论研究一直处于领先的位置, 并且已经形成了由理论预测到材料单晶制备再到角分辨光电子能谱仪(ARPES)验证以及电磁输运性质测量佐证的研究模式. 由于ARPES实验验证材料拓扑性的对象必须是单晶材料(包括单

晶块材以及单晶薄膜), 因此, 在整个研究过程中, 材料的单晶生长是必不可少的一个环节. 另外, 拓扑半金属材料也拥有奇特的电磁输运性质, 比如量子自旋霍尔效应、量子振荡以及由手性异常导致的负磁阻现象等, 单晶材料在这些研究中同样也有着不可替代的地位.

一般地, 制备单晶的方法主要有助熔剂法、气相传输法、水热法、提拉法以及高压合成等方法. 针对材料所具备的化学性质, 需要采用不同的方法进行合成. 常用的方法主要有两种: 助熔剂法和化学气相传输法. 本文首先介绍主要用到的两种单晶生长方法的原理和过程, 然后再详细介绍几种拓扑半金属单晶的生长方法.

2 单晶生长方法

2.1 助熔剂法

传统生长晶体的方法主要为高温熔融冷凝结晶, 这种方法需要的温度一般很高, 而且需要特殊

* 国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0302901, 2016YFA0300604)、国家自然科学基金(批准号: 11774399, 11474330)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB07020100)和中国科学院前沿科学重点研究项目(批准号: QYZDB-SSW-SLH043)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ygshi@iphy.ac.cn

的耐热材料作为载体, 因而导致成本和能耗都比较高. 助熔剂法是一种能够通过低熔点物质来溶解高熔点物质, 从而降低结晶温度的一种方法. 除了能够降低反应物的熔点之外, 由于晶体在溶液中自由生长而没有大的温度梯度, 所以它们通常显示出自然生长面, 可以生长出良好成形和高质量的晶体. 另外, 这样生长的单晶通常缺陷比较少, 均一性好. 但是, 生长过程中助熔剂以及坩埚材料等可能会进入到晶体内部造成污染, 因此, 选择合适的助熔剂和合适的坩埚材质, 能够有效解决这个问题 [34,35].

助熔剂的种类很多, 金属单质、合金、低熔点氧化物以及盐等, 都可以作为助熔剂 [36–38]. 常见的金属单质助熔剂有 Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi 和 Zn 等低熔点金属. 另外像一些熔点较高的 Fe, Co, Ni 和 Cu 等金属也可以作为助熔剂来溶解熔点更高的物质, 如 Ta, W 和 C 等. 金属单质助熔剂是最常用的助熔剂. 金属合金助熔剂主要有 CuAs 合金、CuP 合金等. 氧化物助熔剂比较多, 常用的有 Bi_2O_3 , B_2O_3 , PbO 等. 盐类助熔剂主要有 NaCl,

KCl, RbCl 等. 通过相图指导以及大量的实验摸索, 可以找到晶体生长所需的最佳助熔剂. 除了助熔剂之外, 对于坩埚的选择也要视反应物化学性质而定. 金属单质、合金或盐助熔剂一般采用 Al_2O_3 坩埚; 如果需要碱金属或碱土金属作助熔剂时, 可以采用 Mo 坩埚; 氧化物助熔剂一般采用 Pt 坩埚. 图 1 (a) 所示为常用的氧化铝坩埚、Mo 坩埚、Pt 坩埚、Ta 管以及石英管等.

助熔剂法除了选择最佳的助熔剂和化学性质稳定的坩埚外, 对于温度控制的要求也很高. 现在商业化的电阻炉已经能够精确控制温度, 提供优良的保温以及降温条件. 由于金属或者合金助熔剂在高温时容易氧化, 因此需要进行封管操作来隔绝氧气. 一般有石英管和钽管两种封管选择, 视不同的情况而定. 石英管保护的最高温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 当需要的反应温度更高时, 则要采用气氛保护的方法. 如图 1 (b)–(e) 所示, 依次为井式炉、单温区管式炉、双温区管式炉及气氛保护箱式炉.



图 1 用于生长单晶的各种坩埚、石英管以及电炉 (a) 由左至右依次为 Ta 管、Pt 坩埚、氧化铝坩埚、Mo 坩埚以及石英柱和石英管; (b)–(e) 分别为井式炉、单温区管式炉、双温区管式炉及气氛保护炉

Fig. 1. Crucibles, quartz tubes and furnaces. (a) From left to right: Ta tubes, Pt crucible, alumina crucibles, Mo crucibles, silica plugs and silica tubes. (b)–(e) Pit furnace, single-temperature zone tube furnace, double temperature zone tube furnace, and atmosphere furnace.

2.2 气相传输法

气相传输法包括物理气相传输和化学气相传输法. 两种过程均需要一定的温度梯度, 一般在水平放置的管式炉中进行.

物理气相传输法是指一些具有高蒸气压的材料, 在到达一定温度时会升华成为气态, 如果将材料密封在管子中 (通常用石英管), 并放置在具有适当温度梯度的水平管式炉中, 则晶体会沉积在密封管中的不同位置处.

化学气相传输法则要借助一些挥发性材料作为反应载体(常见载体材料有 I_2 , $AlCl_3$, $TeCl_4$ 等), 将原材料从一端传输至另一端结晶, 这中间传输载体和原材料发生化学反应, 然后在温度的驱动下再脱离原材料, 返回原始成分. 原材料通常位于热区, 晶体沉积在冷区, 但也有可能相反, 这取决于反应的热力学和动力学 [39-41].

3 Dirac 半金属的单晶生长

自三维 Dirac 材料被理论预言以来就获得了非常广泛的关注. Na_3Bi , Cd_3As_2 以及 $EuCd_2As_2$ 等材料的提出, 打开了在固体材料中探寻三维 Dirac 费米子的大门. Na_3Bi 和 Cd_3As_2 是首先被预言的三维 Dirac 材料 [4,7], 其中的 Dirac 点刚好处在费米能级附近, 是非常理想的三维 Dirac 材料. $EuCd_2As_2$ 被认为是同时打破了空间及时间反演对称性却受到空间-时间联合对称性所保护的新型 Dirac 材料 [42]. 这几种材料的多晶形态已经被研究, 结构也早已被人们认知. 理论上只要存在这种材料, 就能够生长出其单晶形态. 上述的材料均能够用助熔剂法长出高质量、大尺寸的单晶.

3.1 Na_3Bi

Na_3Bi 是六方层状的化合物, 几十年前就已经被发现并确定了结构 [43], 其晶胞参数为 $a = 5.448 \text{ \AA}$, $c = 9.655 \text{ \AA}$. 通过观察材料的化学式, 发现 Na 和 Bi 都是熔点很低的金属, 分别为 $98 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $271 \text{ }^\circ\text{C}$, 但是 Na_3Bi 的熔点反而很高, 为 $845 \text{ }^\circ\text{C}$. 同时, 在 Na 比例比较多时, 并没有其他化合物产生, 如图 2(c) 所示 [44]. 因此, Na 是生长这个单晶的理想助熔剂. Kushwaha 等 [45] 用两种方法分别生长了 Na_3Bi 的单晶材料, 直接熔融结晶法长出的单晶如图 2(a) 所示, 没有非常好的解离面, 而是形成了金属锭子一样的单晶, 限制了后续测试实验. 利用 Na 作为助熔剂长出的单晶如图 2(b) 所示, 呈现出非常平整的六角结构的晶体表面, 这也是 Na_3Bi 的自然解离面. 我们也采用 Na 助熔剂方法生长了 Na_3Bi 的单晶, 得到了六角形片状的单晶材料, 如图 2(d) 所示. 对于这个材料的生长, 有以下 4 点需要注意: 1) 金属 Na 极易氧化, 因此要在极低氧、极低水含量并且有氩气保护的手套箱中进行操作; 2) 金属 Na 高温下会挥发, 产生的 Na 蒸气会腐蚀石英管, 因此要封入 Ta 管中; 3) Na_3Bi 单晶

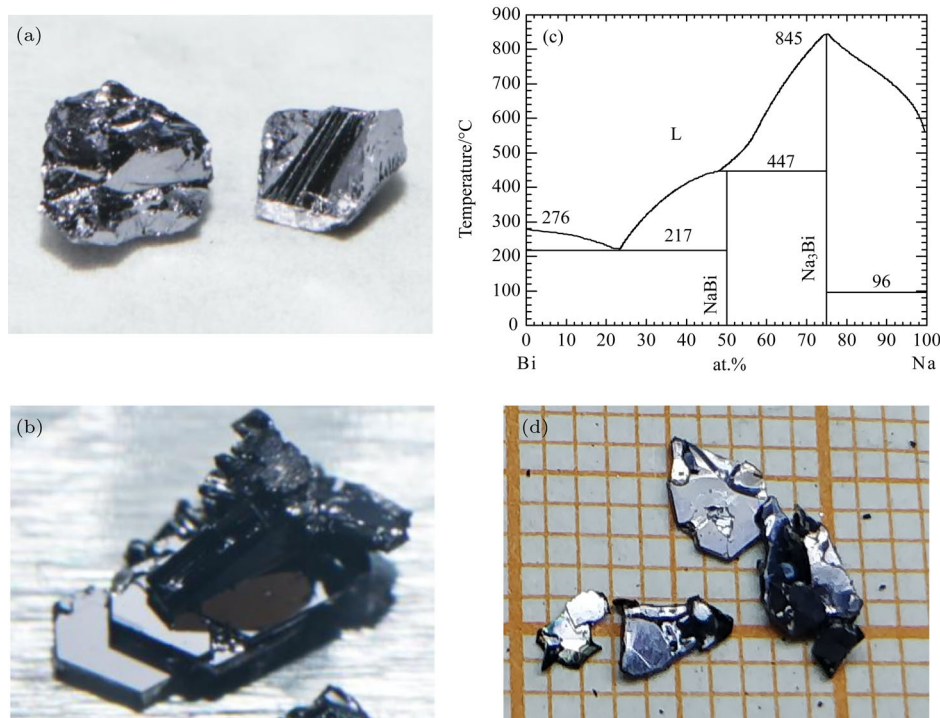


图2 Na_3Bi 单晶照片及 Na-Bi 二元相图 (a), (b) Kushwaha 等生长的 Na_3Bi 单晶 [45]; (c) Na-Bi 的二元相图 [44]; (d) 本文生长的 Na_3Bi 单晶

Fig. 2. Photograph of Na_3Bi single crystals and binary phase diagram of Na-Bi system: (a), (b) Single crystals of Na_3Bi grown by Kushwaha et al. [45]; (c) binary phase diagram of Na-Bi system [44]; (d) single crystals of Na_3Bi grown by this work.

的结构中含有单层的Na原子, 从而导致其对氧气十分敏感, 因此晶体需要在手套箱中进行处理; 4) 离心后大量的Na需要妥善处理, 防止意外发生.

3.2 Cd₃As₂

同Na₃Bi一样, Cd₃As₂也是理论预言的三维Dirac半金属材料, 虽然是二元化合物, 但由于Cd₃As₂材料拥有多个不同的结构相, 因此在生长单晶时, 需要对助熔剂的用量和反应温度进行精确控制. 理论预言空间群为I4₁cd的结构相, 也就是其低温相, 才拥有Dirac费米子[7]. 通过相图可知[46], 当温度低于578 °C时, 才会产生低温相(如图3所示). 采用Cd作助溶剂, Cd和As的摩尔比约为9:1. 放入9倍摩尔比的Cd的原因是可以在降温时避免析出高温相的晶体, 并直接析出低温相的晶体. 然后将混合物装入氧化铝坩埚并封入石英管, 升温至900 °C保持10 h, 然后缓慢降温至500 °C离心, 可以得到大尺寸的、具有光洁的生长面的单晶体(如图3中的插图所示).

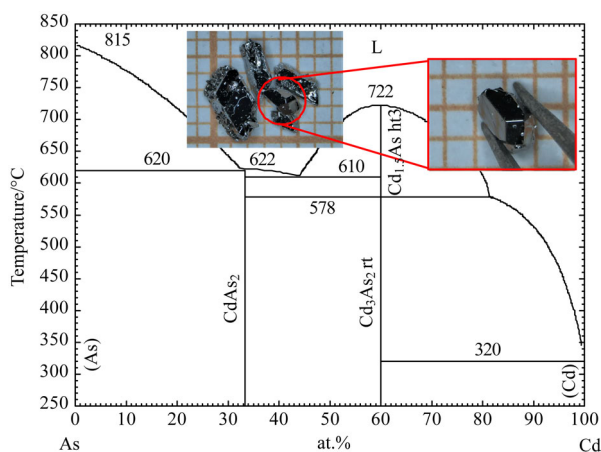


图3 As-Cd二元相图, 其中插图所示为Cd₃As₂的单晶照片以及局部放大图[46]

Fig. 3. Binary phase diagram of As-Cd system. The inset is a photograph and its detail view of Cd₃As₂ single crystals [46].

生长Cd₃As₂单晶时需要注意的两个问题:

- 1) As元素具有较大的蒸气压, 升温速率应当比较慢;
- 2) Cd元素和As元素都是对人体有害的元素, 要妥善处理原材料以及离心后多余的助熔剂废料.

3.3 EuCd₂As₂

固体中的Dirac费米子是受到空间反演对称性和时间反演对称性保护的, 一旦打破其中一种对

称性保护, 就会形成Weyl费米子. 而EuCd₂As₂被认为是打破了空间反演对称(inversion symmetry \mathcal{P})和时间反演对称性(time-reversal symmetry \mathcal{T}), 但没有打破空间-时间联合对称性(combined \mathcal{PT} symmetry)的Dirac半金属材料[42]. EuCd₂As₂是六方层状结构的材料, 空间群是P-3m1, 其中Eu形成三角格子层.

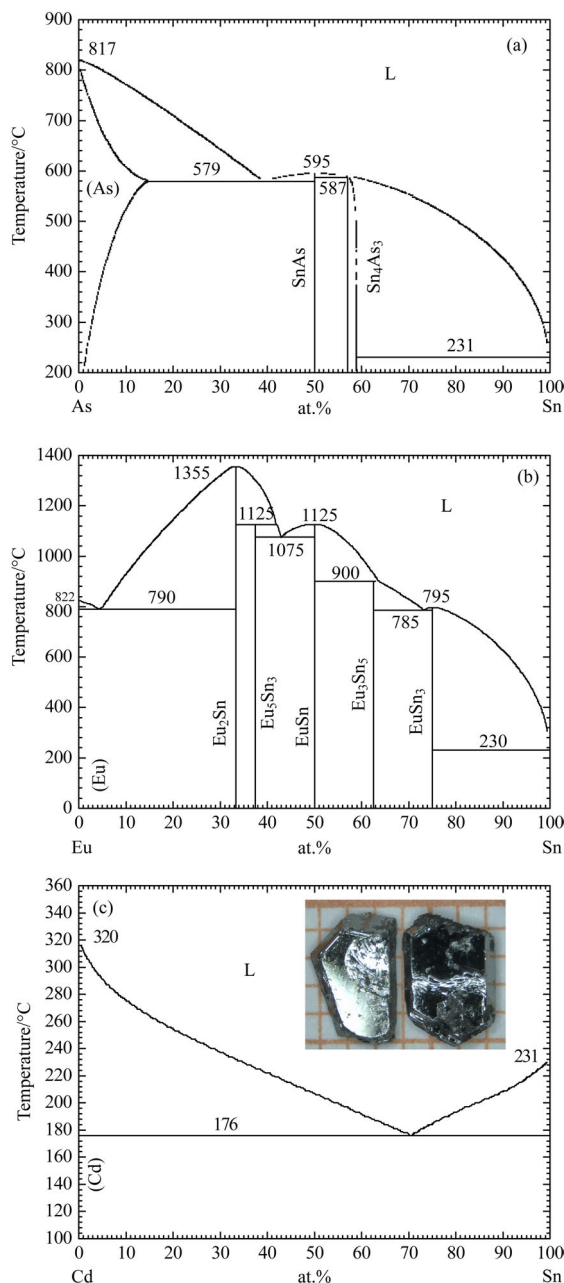


图4 (a)–(c)分别为As-Sn, Eu-Sn和Cd-Sn的二元相图; (c)中的插图为EuCd₂As₂的单晶照片[47–49]

Fig. 4. (a)–(c) Binary phase diagrams of As-Sn, Eu-Sn and Cd-Sn systems, respectively. The inset is a photograph of EuCd₂As₂ single crystals [47–49].

首先, 在这个材料中, 金属Cd的熔点最低, 只有321 °C, 所以直接用Cd来做助熔剂进行单晶

生长是最佳选择. 我们进行了多次尝试, 通过调整元素的摩尔比例以及反应温度来摸索最优的生长条件. 但是我们发现, 利用Cd作助熔剂虽然能够生长出EuCd₂As₂单晶, 但是长出的单晶尺寸都很小, 约0.1 mm大小, 很难用于电磁输运测量实验和ARPES实验. 经过调研, 我们发现Sn是比较好的助熔剂, 图4(a)–(c)所示分别为As–Sn, Eu–Sn和Cd–Sn的二元相图^[47–49]. 首先Sn的熔点低, 容易进行离心; 其次, 通过控制摩尔比例, 可以避免Sn和这三种元素形成化合物, 如Eu₃Sn₅, EuSn₃等杂相. 根据相图以及实验条件摸索, 最终确定Eu : Cd : As : Sn = 1 : 2 : 2 : 10的摩尔比例. 温度控制程序为: 10 h升温到1000 °C并维持20 h, 然后以2 °C/h的速率降温至500 °C, 最后离心得到单晶. 这样生长出的晶体尺寸可达到1 mm × 3 mm × 4 mm, 并且拥有非常光洁的六角形表面, 如图4(c)中的插图所示. 但是这种方法有个非常大的缺点就是有可能会引入Sn杂质.

3.4 Ir_{1-x}Pt_xTe₂ (0 ≤ x ≤ 0.5)

IrTe₂材料是六方层状的, 早先的研究表明该材料中存在一个结构相变, 而且在掺杂Pt之后会压制相变并在低温诱导出超导性^[50]. 在类似结构的材料中, 六方PdTe₂^[51,52], PtSe₂^[53,54]以及PtTe₂^[55]等材料中均有报道称存在第二类Dirac点. 其中PdTe₂还具有超导电性, 但是由于PdTe₂中的Dirac点距离费米面比较远, 因此可认为其中的超导电性与Dirac电子之间的关系尚未定论. IrTe₂材料拥有类似的晶体结构和电子结构, 理论计算发现其中也存在第二类Dirac电子, 并且通过掺杂多一个外电子的Pt元素, 能够保证结构不变的情况下连续地调控Dirac点的位置. 掺杂Pt不仅将Dirac点调控至费米面附近, 同时还诱导出了超导电性, 因此Ir_{1-x}Pt_xTe₂被认为其超导电性可能会与Dirac电子有关^[56,57].

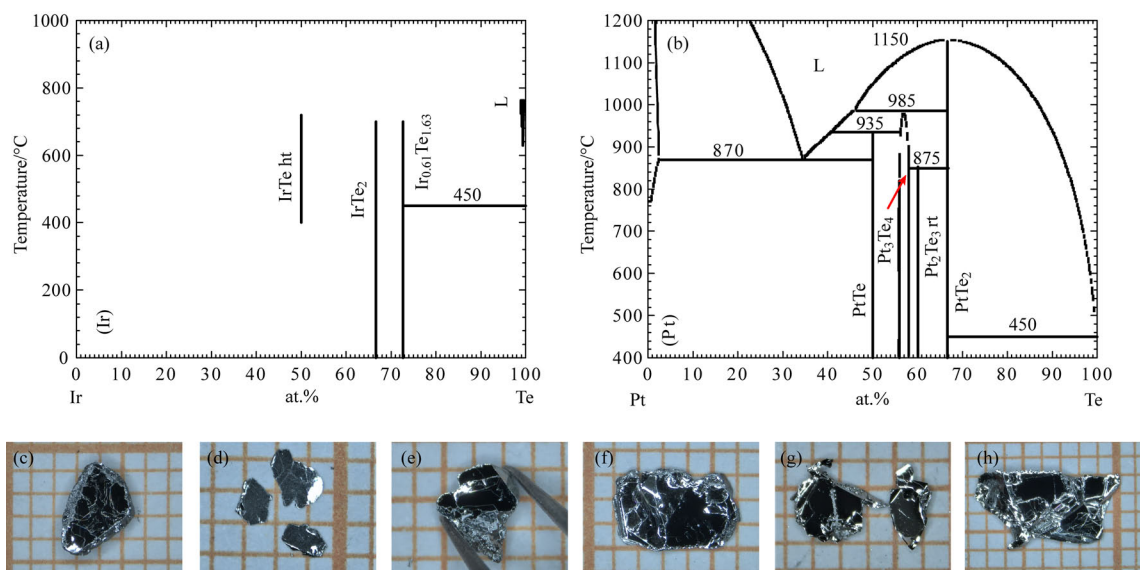


图5 (a), (b) 分别为Ir–Te和Pt–Te的二元相图^[58,59]; (c)–(h)为Pt的名义掺杂浓度 $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ 时的Ir_{1-x}Pt_xTe₂单晶样品

Fig. 5. (a)–(b) Binary phase diagram of Ir–Te and Pt–Te systems^[58,59]; (c)–(h) single crystals of Ir_{1-x}Pt_xTe₂ for nominal doping concentration of $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$.

Ir和Pt都是熔点特别高的元素, 如图5(a)和图5(b)相图所示, Te元素能够溶解这两种金属^[58,59]. Te元素的熔点较低, 而且这个材料本身含有Te, 因此Te对于这个材料来说是一种非常好的助熔剂. 但是, 需要注意的问题是, Ir–Te的化合物中存在Ir₃Te₈这种材料. 为避免长出Ir₃Te₈, 需要对物质的摩尔比以及反应温度和离心温度进行合理的控制. 经过探索发现, 当摩尔比为

Ir_{1-x}Pt_x : Te = 1 : 8时, 烧结温度到1100 °C, 然后缓慢降温至800 °C离心, 会得到拥有六方层状外形的Ir_{1-x}Pt_xTe₂单晶. 图5(c)–(h)所示依次为名义掺杂量 $x = 0.05, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5$ 时的单晶照片. 这种生长方法不仅能够得到Ir_{1-x}Pt_xTe₂单晶, 也会伴随着产生Ir₃Te₈的单晶体, 不过可以在光学显微镜下根据晶体外形做出判断. 在实验过程中, 为保证单晶的质量以及掺杂的均一性, 我们

将Ir和Pt按照一定的比例进行电弧熔炼,除去粉末中的其他杂质,将得到的合金剪成碎块,然后再和Te块混合进行烧结.通过这种方法可以实现对掺杂量的精准调控,进而对Dirac点的位置进行精确调控.

4 Weyl半金属的单晶生长

固体材料中的Dirac费米子在空间反演对称性和时间反演对称性的保护下是四重简并的,当打破其中一种对称性时,Dirac点会演化为一对两重简并且手性相反的Weyl点.理论预言TaAs, TaP, NbAs和NdP^[10-12]材料中存在打破空间反演对称性的Weyl点,并由实验证实.另外还有理论预言在正交结构的Mo/WTe₂^[13-17]中存在第二类Weyl费米子. TaAs家族的单晶生长已有详细的报道^[60,61],通过化学气相传输的方法,可以生长出较大尺寸的单晶材料,本文不再做进一步讨论. HgCr₂Se₄, Y₂Ir₂O₇和ZrCo₂Sn系列材料是被理论预言的另外一类打破时间反演对称性的磁性Weyl费米子材料^[62-64],这类材料中一般都存在顺磁-铁磁相变,当材料处于铁磁相中时,会演化出Weyl点. HgCr₂Se₄和ZrCo₂Sn系列的单晶材料已经可以生长出来,但是Y₂Ir₂O₇的单晶材料还未成功生长出.

4.1 Mo/WTe₂

正交结构的MoTe₂材料的结晶温度点比较高,并且当温度低于820 °C左右时,就会发生结构相变,转变为低温六方相.由图6(a)所示的相图可知^[65],Te作助熔剂时,需要很高的摩尔比例才能使得Mo溶解在Te中.针对金属Mo的特点,我们采用Te助熔剂法和化学气相传输两种方法进行尝试.首先是助熔剂法,将高纯的Mo粉末和Te块材按照摩尔为1:20的配比装入氧化铝坩埚并封入石英管中.温度控制程序为10 h升温到1100 °C并维持10 h,然后以2 °C/h的速率降温至950 °C,并在这个温度进行离心.经过几次实验条件探索,用助熔剂法能够生长出尺寸最大能达到0.2 mm × 2 mm × 6 mm的矩形片状单晶,并且单晶拥有非常明亮的金属反光,这说明晶体拥有比较平整的自然生长面,图6(b)所示为相应的晶体照片.另外,我们还利用化学气相传输法进行了尝试,利用I₂单质作为传输介质,高温端设置为1000 °C,

温度梯度约为100 °C,利用这种方法生长出的晶体尺寸比较小,而且没有光洁的表面.

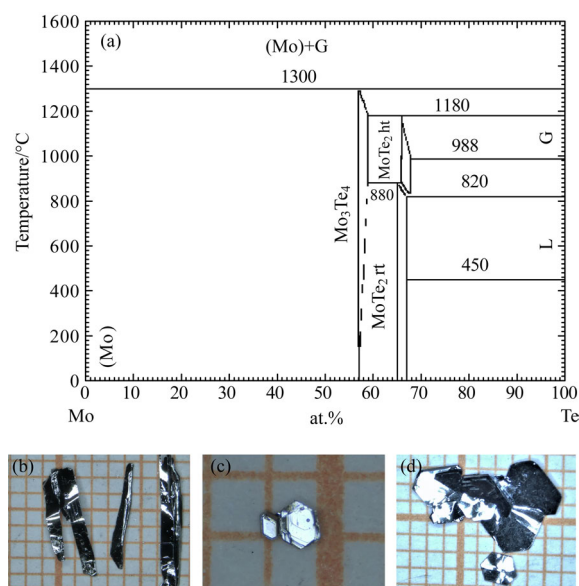


图6 (a) Mo-Te二元相图^[65]; (b) 助熔剂法生长的正交相MoTe₂; (c) 助熔剂法生长的六方相MoTe₂; (d) 气相传输法生长的六方相MoTe₂的单晶照片

Fig. 6. (a) Binary phase diagram of Mo-Te system^[65]; (b) single crystals of orthorhombic-MoTe₂ grown by flux method; (c) single crystals of hexagonal-MoTe₂ grown by flux method; (d) single crystals of hexagonal-MoTe₂ grown by vapor transport method.

除了生长正交结构的MoTe₂单晶之外,我们也尝试生长了低温六方相的MoTe₂.尝试用两种方式进行低温相MoTe₂单晶的生长,利用Te作助熔剂和利用I₂单质作为传输介质做气相传输.利用Te作助熔剂时,和上述配比一样,只不过慢降温至600 °C离心,这样能够得到小块的六方形状的MoTe₂晶体,如图6(c)所示.然后尝试用气相传输的方法,将总质量为3 g的Mo粉和Te粉按照摩尔比1:2充分研磨,在500 °C保温48 h作为前驱体.将前驱体在手套箱中再次研磨后,加入0.3 g的I₂作为传输介质,封入石英管内.石英管的长度为15 cm,内径约为2 cm.将石英管放入双温区管式炉,热端温度为800 °C,冷端为750 °C,维持20 d.通过这种方法长出的单晶有明显的六方片状外形,如图6(d)所示,尺寸最大可达到0.1 mm × 4 mm × 4 mm.

WTe₂成为热点材料是因为在其中发现了巨大的磁电阻效应^[66].该材料的单晶生长和MoTe₂的过程大概相同.W金属同样拥有比较高的熔点,并且在Te中的溶解度非常低^[67].不过当Te的比例

很高时, 不会产生别的化合物, 反应产物会比较干净, 如图 7 所示. 同样采用 Te 助熔剂法来生长这个材料. 将 W 粉末和 Te 块材按照 W : Te = 1 : 30 的摩尔比例封入氧化铝坩埚并封入石英管中, 加热至 1100 °C 维持 10 h, 并缓慢降温到 800 °C 后离心, 能够得到尺寸约为 0.2 mm × 1 mm × 5 mm 的长条层状单晶材料, 图 7 中的插图采用该方法生长出的 WTe₂ 单晶. 这种方法能够生长出 Te 缺陷比较少的 WTe₂ 单晶, 而且晶体表面十分平整. 但是这种方法的晶体产量比较低, 需要消耗大量的原材料.

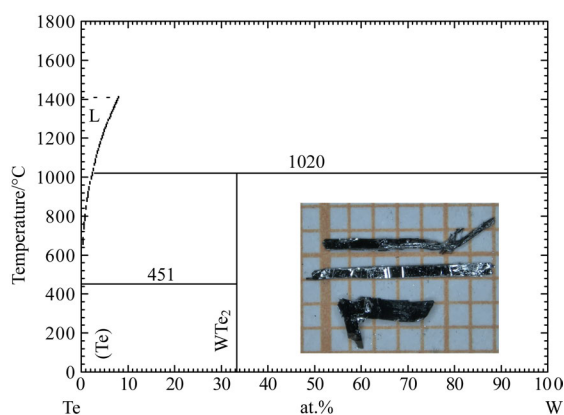


图 7 Te-W 二元相图, 插图所示为 WTe₂ 的单晶照片 [67]

Fig. 7. Binary phase diagram of Te-W system. The inset is a photograph of WTe₂ single crystals [67].

4.2 HgCr₂Se₄

HgCr₂Se₄ 和 Y₂Ir₂O₇ 材料是最早被预言的磁性 Weyl 费米子材料 [62,63]. 理论计算指出在 HgCr₂Se₄ 中只存在一对 Weyl 点, 且位于费米能级附近. 以前的研究发现 HgCr₂Se₄ 是一个铁磁半导体, 最近对于其单晶输运性质的测量发现, HgCr₂Se₄ 在其铁磁态拥有近 97% 的自旋极化率 [68], 并且在顺磁-铁磁相变点处表现出极大的负磁阻现象 [69]. 遗憾的是, 在输运性质以及 ARPES 测试中尚未发现 Weyl 点存在的证据.

观察 HgCr₂Se₄ 的化学式会发现, 其中 Hg 和 Se 都有挥发性以及比较高的蒸气压, Cr 具有较高的熔点, 因此采用助熔剂法有两个明显的缺点: 1) 助熔剂法需要比较高的温度环境, 高温下 Hg 和 Se 的蒸气压高, 容易爆管; 2) 引入第四种元素作助熔剂, 会引入其他杂质化合物. HgCr₂Se₄ 的单晶早在 1969 年就已经通过化学气相传输法生长出来 [70,71], 利用 AlCl₃ 和 CrCl₃ 作传输介质, 能够生长出其单晶

材料. 首先, 将 Hg, Cr 和 Se 按照 1 : 2 : 4 的摩尔比进行配比, 总质量约为 3 g, 在 300 °C 维持 30 h 作为前驱体材料. 然后加入约 1 g 的 AlCl₃ 或者 CrCl₃ 粉末, 混合后再次封入到石英管中. 将抽真空并且密封的石英管放入水平单温区管式炉中, 热端为原材料, 温度设置为 800 °C, 温度梯度约为 100 °C. 经过 10 d 的反应时间, 能够得到尺寸为 1.5 mm × 1.5 mm × 1.5 mm 左右, 具有八面体外形以及光洁表面的单晶体, 如图 8 (a) 所示.

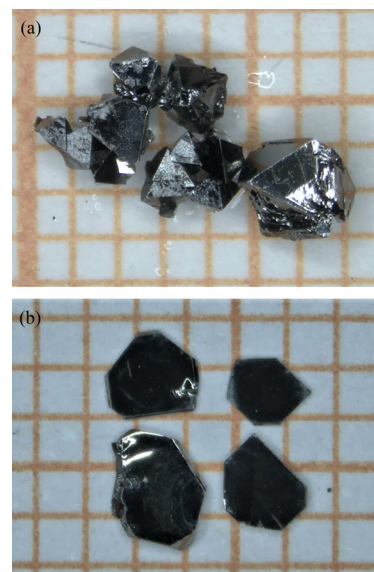


图 8 (a) HgCr₂Se₄ 和 (b) ZrSiS 的单晶照片

Fig. 8. Photographs of (a) HgCr₂Se₄ and (b) ZrSiS single crystals.

5 Node-Line 半金属的单晶生长

Node-Line 半金属材料是另外一种具有奇特电子态的拓扑材料. 在动量空间中, 如果能带节点组成一个环或者是周期性连续的线, 这种材料就被称为 Node-Line 材料. 理论预言的 Node-Line 材料有 Cu₃PdN [72], ZrSiS [18] 和 TiB₂ 家族 [24] 等材料. 迄今为止, 对于反钙钛矿结构的 Cu₃PdN 材料, 始终没有关于其单晶块材的报道, 但是对其单晶薄膜的生长和研究已有报道 [73]. 本部分我们将着重介绍 ZrSiS 和 TiB₂ 这两个材料的单晶生长.

5.1 ZrSiS

理论预言 ZrSiS 家族 (Zr 可以替换为 Hf; Si 可以替换为 Ge, Sn; S 可以替换为 Se, Te) 是一类 Dirac 型 Node-Line 半金属材料. ARPES 实验在 ZrSiS 中发现了 Node-Line 形式的电子态 [20,74]. 同

时电磁输运性质的测量表明^[19,75], ZrSiS 单晶拥有非常大的磁电阻, 并且在低温高磁场的条件下还会出现量子振荡, 这也间接证明了其中 Node-Line 费米子态的存在.

ZrSiS 材料可以通过物理气相传输的方法进行生长. 首先将 Zr, Si 和 S 的粉末按照摩尔比为 1 : 1 : 1 配比, 称量总质量约为 3.5 g. 充分研磨混合后, 封入石英管中烧结制备多晶. 在此需要注意, 单质 S 在高温下的蒸气压很大, 有爆管的危险性. 因此我们采取了两段式升温: 先以 100 °C/h 的速率升温到 400 °C (S 单质的沸点是 444 °C), 然后维持 20 h; 再以 50 °C/h 的速率升温至 1000 °C 保持 100 h. 将烧结完成的 ZrSiS 多晶研磨成粉, 然后加入 0.3 g 的 I₂ 单质作为传输介质, 封入石英管中. 石英管的长度为 12 cm, 内径为 1.7 cm, 在装入反应原料之前, 石英管在抽真空的状态下用煤气氧气火焰喷枪烘烤, 清除表面吸附的杂质. 将石英管封装好之后, 置于水平放置的单温区管式炉中, 热端温度设置为 1050 °C, 温度梯度约为 100 °C, 反应时间为 10 d. 在石英管的冷端长出了尺寸约为 2 mm × 2 mm × 0.2 mm 的四方形单晶, 如图 8 (b) 所示. 在收集单晶时我们发现, 未完全被传输到冷端的多晶粉末其实也已经结晶成了很小的单晶体. 将这些细碎的晶体在手套箱中继续研磨成粉末, 然后重复气相传输, 发现依然能够得到尺寸较大并且结晶性很好的单晶体. 这一点可以说明 ZrSiS 的结晶过程是一个物理过程, 传输介质 I₂ 作为载体, 将 ZrSiS 分子搬运至冷端结晶.

5.2 TiB₂

TiB₂ 系列材料包括 ZrB₂ 和 HfB₂, 都是 AlB₂ 形式的六方结构的材料. 最近, 理论预言在不考虑自旋轨道耦合的情况下, 这一类材料中含有 Dirac 型的 Node-Net 电子态, 它的费米面是由四种 Node-Line 相连接组合成的网状结构^[24]. Ti 和 B 都是熔点非常高的元素 (Ti 的熔点为 1668 °C, B 的熔点为 2076 °C), 因此生长这个单晶具有一定的挑战性. 早期已有对这一系列材料单晶生长的报道, 利用 Co, Fe 或者 Al 作为助熔剂都能够生长出其单晶形态^[76,77]. 最近有报道称在 TiB₂ 中观测到 Node-Net 电子态^[25] 以及在 ZrB₂ 中观测到巨大的磁电阻现象^[26]. 下面主要论述利用 Al 作助熔剂生长 TiB₂ 单晶的方法.

图 9 (a) 所示为 Al-B 的二元相图^[78], 可以看到当 Al 的摩尔数约为 B 元素的 10 倍时, 温度烧至 1300 °C 即可让 B 元素溶解在 Al 的高温液体中. 并且此时 Al 的摩尔量为 Ti 的 20 倍, 根据图 9 (b) 所示的 Ti-Al 相图^[79], 可以得到这个倍数的 Al 也能够溶解 Ti, 因此采用 Al 作助熔剂. 我们将 Ti 柱、B 颗粒和 Al 颗粒按照 1 : 2 : 20 的比例分别混合后, 放入氧化铝坩埚中, 并在氩气氛围保护的硅钼棒电炉中进行烧制. 反应温度程序为: 15 h 加热至 1500 °C 并维持 20 h, 然后以 1 °C/h 的速率降温至 1300 °C 后将电炉关闭, 自然降温到室温. 待降到室温后, 将装有产物的氧化铝坩埚取出并封入到石英管中, 重新加热至 900 °C 离心, 将多余的 Al 助熔剂去除. 这里由于助熔剂的量太大, 所以不采用盐酸或者热浓碱溶液直接浸泡的方法, 而是先离心出大部分的助熔剂, 然后再用热的浓碱溶液进行浸泡, 去除晶体表面的 Al 助熔剂. 通过这种方法能够得到尺寸约为 0.2—0.4 mm 大小的 TiB₂ 单晶材料, 同时也有大量的 AlB₂ 单晶 (六方片状)、少量的 TiAl₃ 单晶 (四方片状) 和 AlB_x (颗粒状棕色透明晶体) 单晶出现.

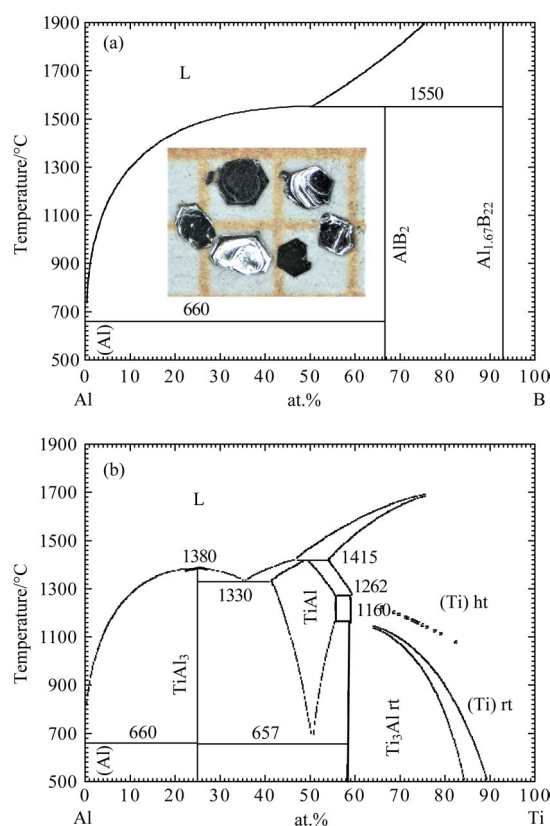


图 9 (a), (b) 分别为 Al-B 和 Al-Ti 的二元相图, (a) 中的插图为 TiB₂ 的单晶照片^[78,79]

Fig. 9. (a), (b) Binary phase diagram of Al-B and Al-Ti systems; the inset of (a) is photograph of TiB₂ single crystals^[78,79].

虽然通过观察外形可以在光学显微镜下挑选出TiB₂单晶,但是这种方法TiB₂单晶的产量特别低,Ti和B的利用率也较低.为解决这个问题,我们增加了B的比例,将Ti, B和Al按照1:4:40和1:6:60的比例混合后,按照原始温度控制程序进行烧制.结果在Ti:B=1:6的配比下,AlB₂和TiAl₃的晶体含量明显减少,产物中六方片状的TiB₂和颗粒状棕色透明的AlB_x晶体的数量增加,并且在光学显微镜下容易区分.通过这种原材料配比得到的TiB₂单晶的尺寸也比较大,达到0.8—1 mm,而且有些单晶能够保持完整的六方形状,如图9(a)中的插图所示.

6 其他拓扑材料

对于拓扑半金属材料按照其中费米子的简并态可以分类分为Dirac半金属、Weyl半金属和Node-Line半金属.但是最近的理论研究发现,除了这三种费米子之外,还有其他的新型的拓扑态下的费米子,比如在KHgSb中发现的“沙漏型费米子”^[27];在MoP, WC系列材料中发现的三重简并的新型费米子等^[30].另外,还有一些预言的其他新费米子材料,比如八重简并的Ba₄Bi₃和La₄Bi₃以及三重简并的Pd₃Bi₂S₂等^[80].我们首次生长出了KHgSb和MoP的单晶材料,并与理论计算课题组和ARPES实验课题组进行合作,首次在实验上证明了这两种新奇费米子的存在.下面将详细介绍这两种材料的生长方法.

6.1 KHgSb

多晶材料的KHgSb早在1980年就被合成出来^[81],由于这个材料对空气极其敏感,因此没有太多关于其物理性质的报道.对这个材料理论计算的报道有两种观点:一是认为KHgSb是弱拓扑绝缘体^[28];二是认为其中含有“沙漏费米子”^[27].我们成功生长出了这个材料的单晶,并对其结构和拓扑性进行了系统表征,结合ARPES实验,找到了其中存在“沙漏费米子”的证据^[29].

通过调研相图^[82–84],我们决定采用自助熔剂的方法来生长KHgSb.生长KHgSb的难点在于对金属K和Hg的处理,金属K的熔点比较低,常温下为黏滞性比较大的固体,并且高温蒸气压也比较大,更重要的一点是它会和成分为SiO₂的石英管发生反应;金属Hg的蒸气压更大,而且Hg常温

下为液态,在称量时不容易控制,并且Hg是有毒的材料,需要妥善处理.为了保护石英管不被K腐蚀以及因为蒸气压过高而炸裂,我们采用了容积约18 mL的Ta管作为保护.首先,将总质量为4 g左右的K, Hg和Sb按照2:1:1的摩尔比例进行配置,其中多余的K起到助熔剂的作用.在配置过程中,K和Hg元素会立即互溶在一起,并释放出大量热量,因此操作时应避免烫伤.将装有原材料氧化铝坩埚利用电弧焊密封在Ta管中,然后再将焊好的Ta管封入石英管中,此时的石英管的作用是为了避免高温下Ta管的氧化.将封好的石英管放入马弗炉内,5 h加热至200 °C并维持20 h,然后10 h升温至800 °C并维持10 h,之后以2 °C/h的速率降温至400 °C,并在400 °C保温退火10 d后,在冰水中淬火.烧制完成后将Ta管取出,放入到手套箱中,在手套箱中解开.通过这种方法可以得到表面平整光亮的、并且有六方形状的片状单晶.很遗憾,由于测试时间仓促,我们没有留下晶体的照片记录.

我们对得到的单晶进行了结构表征,证实了得到的单晶正是我们想要的材料.图10(a)和图10(b)是根据KHgSb的结构解析得到的结构示意图,能够看出明显的层状结构.图10(c)是KHgSb单晶沿着(001)方向的X射线衍射谱,可以看出得到的单晶体拥有很好的结晶性.图10(d)是将单晶在煤油(在煤油中研磨是为了隔绝氧气和水分)中研磨成粉末后测到的X射线衍射图谱,蓝色是研磨后马上快速测量的结果,可以看到除了KHgSb的主相之外,还有Sb的相.图10(d)中的星标是Sb的衍射峰;红色谱线是同一批粉末在15 min后测试的X射线图,可以发现,KHgSb的相越来越弱,Sb的相越来越明显.说明这个材料在研磨成粉末之后会慢慢分解,产生Sb单质.

ARPES实验证实了在KHgSb单晶中存在“沙漏费米子”,KHgSb是从理论预测到单晶制备再到实验测量验证理论的一个典范^[27,29].

6.2 MoP

按照能带简并度来看,Dirac费米子的能带是四重简并的,Weyl费米子的能带是两重简并的,而MoP, WC和TaN等材料^[30]被预言其中存在一种全新的三重简并的费米子.这种费米子态的存在,打破了常规的拓扑半金属分类,也拓宽了对于拓扑材料领域的认知.

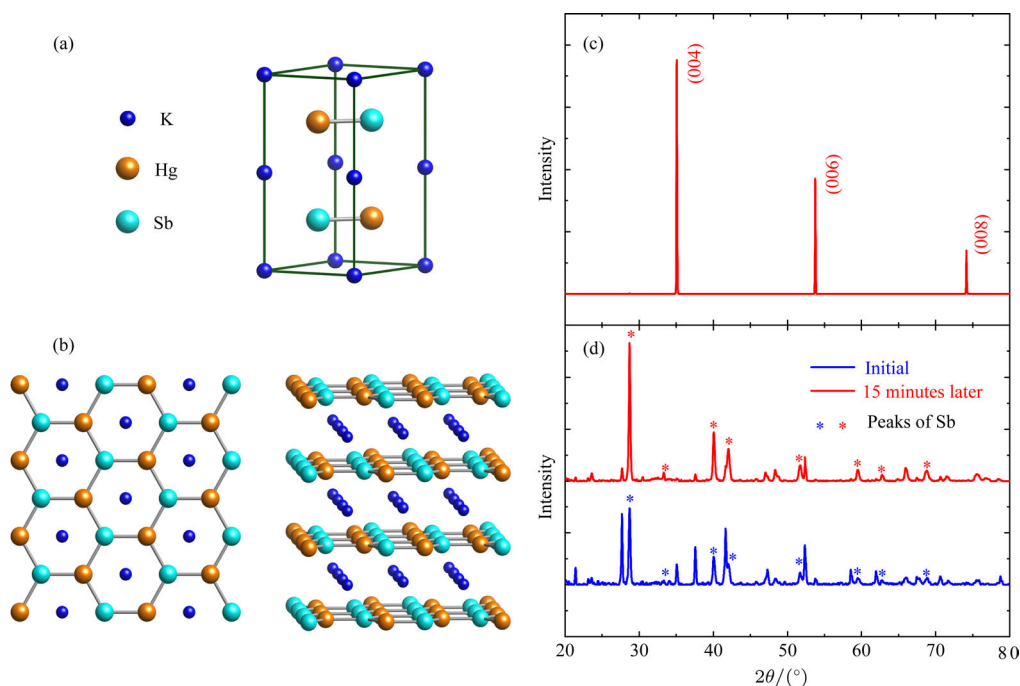


图 10 (a) KHgSb 单晶的晶胞示意图; (b) 晶体沿着 (001) 方向的俯视图以及三维模型图; (c) 沿着 (001) 方向上的晶体单面的 X 射线衍射图; (d) KHgSb 单晶研磨成粉末的 X 射线衍射图, 其中蓝线代表在煤油中研磨后立即测试得到的 X 射线衍射图, 红线代表经过 15 min 后再次测试的 X 射线衍射图

Fig. 10. (a) The unit cell of single crystalline KHgSb; (b) a top view along *c*-axis and the three-dimensional model of layered structure of the crystal; (c) the X-ray diffraction pattern of (001) surface; (d) the X-ray diffraction pattern of KHgSb powders; the blue line represent that the measurement is immediately performed after grinding in oil; the red line represent the same progress on the same samples after 15 minutes.

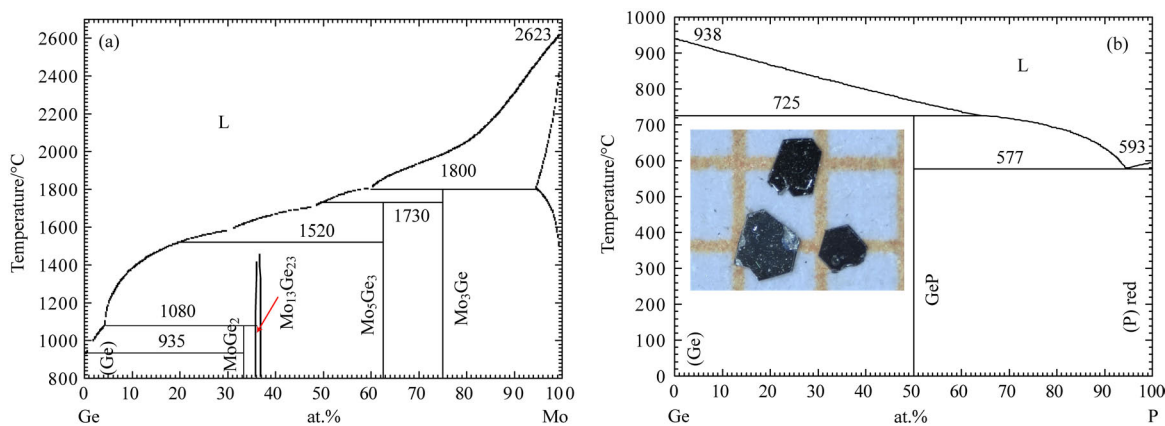


图 11 (a), (b) 分别为 Ge-Mo 和 Ge-P 的二元相图; 图 (b) 的内插图为 MoP 的单晶照片 [87,88]

Fig. 11. (a), (b) Binary phase diagram of Ge-Mo and Ge-P systems; the inset of (b) is a photograph of MoP single crystals [87,88].

MoP 的多晶材料在几十年前就已被合成 [85], 但是由于 Mo 的熔点很高, 而且没有合适的助熔剂来溶解 Mo 金属单质. P 由于在高温下的蒸气压比较大等原因, 一直没有被合成单晶. Shekhar 等 [86] 利用气相传输的方法生长出了 MoP 的单晶, 实验方法为将 Mo 粉末和 P 粉末按照 1 : 1 配比烧制前驱体, 再加入 I₂ 传输介质, 在高温区为 1000 °C, 低温

区为 900 °C 的双温区管式炉中烧制几个星期, 能够得到 1 mm 左右的单晶. 并且测量到了极低的电阻率以及量子振荡等物理性质. 这种方法虽然可以生长出 MoP 的单晶, 但是周期却很长. 经过调研相图, 如图 11 (a) 和图 11 (b) 所示, 发现 Ge 能够同时溶解单质 Mo 和 P [87,88]. 因此我们确定用金属 Ge 作助熔剂来生长这个单晶. 首先将 Mo 块、P 块和

Ge块按照1:1:30的摩尔比例混合后装入氧化铝坩埚, Mo和P元素的总量约为2 g. 然后将盛有原料的氧化铝坩埚封入Ta管中, 再将Ta管封入到石英管中. 在封装石英管时, 为避免高温下石英管变软塌陷, 要充入一些氩气平衡气压. 烧制温度程序为: 20 h升温至1160 °C, 维持5 h, 然后以1 °C/h的速率缓慢降温到1000 °C, 在1000 °C时, 将Ge助熔剂离心出来与单晶分离. 通过这种方法能够生长出最大约0.1 mm × 2 mm × 2 mm的六方片状的MoP单晶材料, 图11(b)中的插图所示为其单晶照片. 我们与ARPES测试组进行合作, 首次在MoP单晶中观测到了三重简并的费米子. 此外, 在高压的条件下, 能够诱导MoP产生超导电性^[89]. 三重简并费米子家族的另外一个重要成员WC, 可以使用Co作助熔剂进行生长, 单晶生长的过程以及物性的测量已有详细的报道^[33].

MoP中三重简并费米子的发现打破了对拓扑半金属材料的常规分类, 对进一步研究固体中的奇特费米子具有重大的意义. 同样, MoP也是从理论预言到单晶制备再到实验测量证实理论研究的另一个典范.

7 总 结

本文详细介绍了最近几年来几种拓扑半金属的单晶生长进展. 从Dirac半金属 Na_3Bi , Cd_3As_2 和 EuCd_2As_2 , Weyl半金属 Mo/WTe_2 , $\text{Ir}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Te}_2$ 和 HgCr_2Se_4 , Node-Line半金属 ZrSiS , TiB_2 , 到“沙漏费米子” KHgSb 和三重简并费米子 MoP , 每种材料都对应着相应的生长方法. 在常规条件下生长单晶主要用到助熔剂法和气相传输法, 这两种方法适用于绝大部分材料的单晶生长. 生长单晶的难点在于: 一是如何选取合适的助熔剂以及传输介质, 二是如何设定反应的温度控制程序. 通过研究样品中各个元素的化学及物理特性, 制定具有针对性的方案, 能够提高单晶生长的效率.

参考文献

- [1] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [2] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [3] Weng H, Dai X, Fang Z 2016 *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 303001
- [4] Wang Z J, Sun Y, Chen X Q, Franchini C, Xu G, Weng H M, Dai X, Fang Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195320

- [5] Xu S Y, Liu C, Kushwaha S K, Sanar R, Krizan J W, Belopolski I, Neupane M, Bian G, Alidoust N, Chang T R, Jeng H T, Huang C Y, Tsai W F, Lin H, Shibaev P P, Chou F C, Cava R J, Hasan M Z 2015 *Science* **347** 294
- [6] Xiong J, Kushwaha S K, Liang T, Krizan J W, Hirschberger M, Wang W D, Cava R J, Ong N P 2015 *Science* **350** 413
- [7] Wang Z J, Weng H M, Wu Q S, Dai X, Fang Z 2013 *Phys. Rev. B* **88** 125427
- [8] Liang T, Gibson Q, Ali M N, Liu M H, Cava R J, Ong N P 2015 *Nat. Mater.* **14** 280
- [9] Neupane M, Xu S Y, Sankar R, Alidoust N, Bian G, Liu C, Belopolski I, Chang T R, Jeng H T, Lin H, Bansil A, Chou F C, Hasan M Z 2014 *Nat. Commun.* **5** 3786
- [10] Weng H M, Fang C, Fang Z, Bernevig B A, Dai X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011029
- [11] Lü B Q, Xu N, Weng H M, Ma J Z, Richard P, Huang X C, Zhao L X, Chen G F, Matt C E, Bisti F, Strocov V N, Mesot J, Fang Z, Dai X, Qian T, Shi M, Ding H 2015 *Nat. Phys.* **11** 724
- [12] Huang X C, Zhao L X, Long Y J, Wang P P, Chen D, Yang Z H, Liang H, Xue M Q, Weng H M, Fang Z, Dai X, Chen G F 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031023
- [13] Sun Y, Wu S C, Ali M N, Felser C, Yan B H 2015 *Phys. Rev. B* **92** 161107
- [14] Deng K, Wan G, Deng P, Zhang K N, Ding S J, Wang E Y, Yan M Z, Huang H Q, Zhang H Y, Xu Z L, Denlinger J, Fedorov A, Yang H T, Duan W H, Yao H, Wu Y, Fan S S, Zhang H J, Chen X, Zhou S Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 1105
- [15] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z J, Wu Q S, Troyer M, Dai X, Bernevig B A 2015 *Nature* **527** 495
- [16] Feng B, Chan Y H, Feng Y, Liu R Y, Chou M Y, Kuroda K, Yaji K, Harasawa A, Moras P, Barinov A, Malaeb W, Bareille C, Kondo T, Shin S, Komori F, Chiang T C, Shi Y G, Matsuda L 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195134
- [17] Wu Y, Mou D X, Jo N H, Sun K W, Huang L N, Budko S L, Canfield P C, Kaminski A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121113
- [18] Xu Q N, Song Z D, Nie S M, Weng H M, Fang Z, Dai X 2015 *Phys. Rev. B* **92** 205310
- [19] Singha R, Pariari A K, Satpati B, Mandal P 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 2468
- [20] Fu B B, Yi C J, Zhang T T, Caputo M, Gao X, Lü B Q, Kong L Y, Huang Y B, Shi M, Vladimirov S, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Qian T, Ding H 2017 arXiv: 1712.00782 [cond-mat.mtrl-sci]
- [21] Chang T R, Chen P J, Bian G, Huang S M, Zheng H, Neupert T, Sankar R, Xu S Y, Belopolski I, Chang G Q, Wang B K, Chou F C, Bansil A, Jeng H T, Lin H, Hasan M Z 2016 *Phys. Rev. B* **93** 245130
- [22] Bian G, Chang T R, Sankar R, Xu S Y, Zheng H, Neupert T, Chin C K, Huang S M, Chang G Q, Belopolski I, Sanchez D S, Neupane M, Alidoust N, Liu C, Wang B K, Lee C C, Jeng H T, Zhang C L, Yuan Z J, Jia S, Bansil A, Chou F C, Lin H, Hasan M Z 2016 *Nat. Commun.* **7** 10556

- [23] Guan S Y, Chen P J, Chu M W, Sankar R, Chou F C, Jeng H T, Chang C S, Chuang T M 2016 *Sci. Adv.* **2** 1600894
- [24] Feng X, Yue C M, Song Z D, Wu Q S, Wen B 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 014202
- [25] Liu Z H, Lou R, Guo P J, Wang Q, Suan S S, Li C H, Thirupathiah S, Fedorov A, Shen D W, Liu K, Lei H C, Wang S C 2017 arXiv:1712.03048 [cond-mat.mtrl-sci]
- [26] Wang Q, Guo P J, Sun S S, Li C H, Liu K, Lu Z Y, Lei H C 2017 *Phys. Rev. B* **97** 205105
- [27] Wang Z J, Alexandradinata A, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Nature* **532** 189
- [28] Yan B, MÜchler L, Felser C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 116406
- [29] Ma J Z, Yi C J, Lü B Q, Wang Z J, Nie S M, Wang L, Kong L Y, Huang Y B, Richard P, Zhang P, Yaji K, Kuroda K, Shin S, Weng H M, Bernevig B A, Shi Y G, Ding H 2017 *Sci. Adv.* **3** 1602415
- [30] Zhu Z M, Winkler G W, Wu Q S, Soluyanov A A 2016 *Phys. Rev. X* **6** 031003
- [31] Lü B Q, Feng Z L, Xu Q N, Gao X, Ma J Z, Kong L Y, Richard P, Huang Y B, Strocov V N, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Qian T, Ding H 2017 *Nature* **546** 627
- [32] Ma J Z, He J B, Xu Y F, Lü B Q, Chen D, Zhu L W, Zhang S, Kong L Y, Gao X, Rong L Y, Huang Y B, Richard P, Xi C Y, Choi E S, Shao Y, Wang Y L, Gao H J, Dai X, Fang C, Weng H M, Chen G F, Qian T, Ding H 2018 *Nat. Phys.* **14** 349
- [33] He J B, Chen D, Zhu W L, Zhang S, Zhao L X, Ren Z A, Chen G F 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195165
- [34] Tachibana M 2017 *Mechanisms of Crystal Growth from Fluxed Solutions. In: Beginner's Guide to Flux Crystal Growth* (Tokyo: Springer) pp23–41
- [35] Bugaris D E, zur Loye H C 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 3780
- [36] Wanklyn B M, Maqsood A 1979 *J. Mater. Sci.* **14** 1975
- [37] Tachibana M 2017 *Mechanisms of Crystal Growth from Fluxed Solutions. In: Beginner's Guide to Flux Crystal Growth* (Tokyo: Springer) pp61–74
- [38] Yan J Q, Sales B C, Susner M A, McGuire M A 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 023402
- [39] Kaldis E 1974 *Principles of the Vapour Growth of Single Crystals. In: Crystal Growth* (Boston: Springer) pp49–191
- [40] Schmidt P, Binnewies M, Glaum R 2013 *Chemical Vapor Transport Reactions-Methods, Materials, Modeling. In: Advanced Topics on Crystal Growth* (InTech Open) pp23–54
- [41] Gruehn R, Glaum R 2000 *Angew. Chem. Int. Ed.* **39** 692
- [42] Hua G, Nie S, Song Z, Yu R, Xu G, Yao K 2018 arXiv:1801.02806 [cond-mat.mtrl-sci]
- [43] Brauer G, Zintl E 1937 *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **37** 323
- [44] Johnson C E, Fischer A K 1970 *J. Less Common Metals* **20** 339
- [45] Kushwaha S K, Krizan J W, Feldman B E, Gyenis A, Randeria M T, Xiong J, Xu S Y, Alidoust N, Belopolski I, Liang T, Hasan Z M, Ong N P, Yazdani A, Cava R J 2015 *APL Mater.* **3** 041504
- [46] Gukov O Y, Ugai Y A, Pshestanchik V R, Goncharov E G, Pakhomova N V 1970 *Phase Diagram of the System Cd-As. (USSR: Voronezh State Univ.)*
- [47] Gokcen N A (Massalski T B E ed.) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 1) (2nd Ed.) (Materials Park Ohio: ASM International) pp320–323
- [48] Palenzona A, Manfrinetti P, Fornasini M L 1998 *J. Alloys Compd.* **280** 211
- [49] Lorenz R, Plumbridge D 1913 *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **83** 228
- [50] Fang A F, Xu G, Dong T, Zheng P, Wang N L 2013 *Sci. Rep.* **3** 1153
- [51] Yan L, Zhao J Z, Li Y, Lin C T, Liang A J, Hu C, Ding Y, Xu Y, He S L, Zhao L, Liu G D, Dong X L, Zhang J, Chen C T, Xu Z Y, Weng H M, Dai X, Fang Z, Zhou X J 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 067303
- [52] Noh H J, Jeong J, Cho E J, Kim K, Min B I, Park B G 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 016401
- [53] Huang H, Zhou S, Duan W 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121117
- [54] Zhang K, Yan M, Zhang H, Huang H, Arita M, Sun Z, Duan W, Wu Y, Zhou S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 125102
- [55] Yan M, Huang H, Zhang K, Wang E, Yao W, Deng K, Wan G, Zhang H, Arita M, Yang H, Sun Z, Yao H, Wu Y, Fan S, Duan W, Zhou S 2017 *Nat. Commun.* **8** 257
- [56] Fu B B, Yi C J, Wang Z J, Yang M, Lü B Q, Gao X, Li M, Huang Y, Fang C, Weng H M, Shi Y G, Qian T, Ding H 2017 arXiv: 1712.02500 [cond-mat.mtrl-sci]
- [57] Fei F, Bo X, Wang P, Ying J, Chen B, Liu Q, Zhang Y, Sun Z, Qu F, Zhang Y, Li J, Song F, Wan X, Wang B, Wang G 2017 arXiv: 1711.10909 [cond-mat.mtrl-sci]
- [58] Okamoto H (Massalski T B E Ed.) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 3) (2nd Ed.) (Materials Park, Ohio: ASM International) pp3136–3139
- [59] Okamoto H (Massalski T B E ed.) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 3) (2nd Ed.) (Materials Park, Ohio: ASM International) pp2357, 2358
- [60] Lu H, Jia S 2017 *Front Phys.* **12** 127211
- [61] Li Z L, Chen H X, Jin S F, Gan D, Wang W J, Guo L W, Chen X L 2016 *Cryst. Growth Des.* **16** 1172
- [62] Xu G, Weng H M, Wang Z J, Dai X, Fang Z 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 186806
- [63] Wan X G, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [64] Wang Z J, Vergniory M G, Kushwaha S, Hirschberger M, Chulkove E V, Ernst A, Ong N P, Robert J C, Bernevig B A 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 236401
- [65] Brewer L, Lamoreaux R H (Massalski T B E ed) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 3) (2nd Ed.) (Materials Park, Ohio: ASM International) pp2675, 2676
- [66] Ali M N, Xiong J, Flynn S, Quinn G, Leslie S, Hal-dolaarachchige N, Ong N P, Tao J, Cava R J 2014 *Nature* **514** 205

- [67] Okamoto H (Massalski T B E ed) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 3) (2nd Ed.) (Materials Park, Ohio: ASM International) p3472
- [68] Guan T, Lin C J, Yang C L, Shi Y G, Ren C, Li Y Q, Weng H M, Dai X, Fang Z, Yan S S, Xiong P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 087002
- [69] Lin C J, Yi C J, Shi Y G, Zhang L, Zhang G M, Müller J, Li Y Q 2016 *Phys. Rev. B* **94** 224404
- [70] Lehmann H W, Emmenegger F P 1969 *Solid State Commun.* **7** 965
- [71] Takahashi T 1970 *J. Cryst. Growth* **6** 319
- [72] Yu R, Weng H M, Fang Z, Dai X, Hu X 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 036807
- [73] Quintela C X, Campbell N, Shao D F, Irwin J, Harris D T, Xie L, Anderson, T J, Reiser N, Pan X Q, Tsymbal E Y, Rzchowski M S, Eom C B 2017 *APL Matter.* **5** 096103
- [74] Schoop L M, Ali M N, Straßer C, Topp A, Varykhalov A, Marchenko D, Duppel V, Parkin P S S, Lotsch B V, Ast C R 2016 *Nat. Commun.* **7** 11696
- [75] Ali M N, Schoop L M, Garg C, Lippmann J M, Laa E, Lotsch B, Parkin P S S 2016 *Sci. Adv.* **2** e1601742
- [76] Higashi I, Takahashi Y, Atoda T 1976 *J. Cryst. Growth* **33** 207
- [77] Nakano K, Hayashi H, Imura T 1974 *J. Cryst. Growth* **24–25** 679
- [78] Sirtl E, Woerner L M 1972 *J. Cryst. Growth* **16** 215
- [79] Murray J L 1988 *Metall. Trans. A* **19** 243
- [80] Bradlyn B, Cano J, Wang Z J, Vergniore M G, Felser V, Cava R J, Bernevig B A 2016 *Science* **353** 6299
- [81] Vogel R, Schuster H U 1980 *Z. Naturforsch.* **35b** 114
- [82] Sangster J, Pelton A D 1993 *J. Phase Equilib.* **14** 510
- [83] Kurnakow N S 1900 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **23** 439
- [84] Jangg G, Lihl F, Legler E 1962 *Z. Metallkd.* **53** 313
- [85] Guerin R, Sergent M, Chaudron G 1975 *CR Acad. Sci. Ser. C* **281** 777
- [86] Shekhar C, Sun Y, Kumar N, Nicklas M, Manna K, Suess V, Young O, Leermakers I, Foerster T, Schmidt M, Muechler L, Werner P, Schnelle W, Zeitler U, Yan B H, Parkin S S P, Felser C 2017 arXiv:1703.03736 [cond-mat.mtrl-sci]
- [87] Olesinski R W, Abbaschian G J (Massalski T B E ed) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 2) (2nd Ed.) (Materials Park, Ohio: ASM International) pp1967, 1968
- [88] Olesinski R W, Kanani N, Abbaschian G J (Massalski T B E ed) 1990 *Binary Alloy Phase Diagrams* (Vol. 2) (2nd Ed.) (Materials Park, Ohio: ASM International) pp 1978, 1979
- [89] Chi Z H, Chen X L, An C, Yang L X, Zhao J G, Feng Z L, Zhou Y, Zhou Y, Gu C C, Zhang B W, Yuan Y F, Kenney-Benson C, Yang W G, Wu G, Wan X G, Shi Y G, Yang X P, Yang Z R 2017 arXiv:1710.00472 [cond-mat.supr-con]

Research progress of single crystal growth for topological semimetals*

Yi Chang-Jiang¹⁾²⁾ Wang Le¹⁾²⁾ Feng Zi-Li¹⁾²⁾ Yang Meng¹⁾²⁾ Yan Da-Yu¹⁾²⁾
Wang Cui-Xiang¹⁾²⁾ Shi You-Guo¹⁾²⁾†

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics and Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 24 April 2018; revised manuscript received 8 May 2018)

Abstract

Topological semimetals have attracted much attention and become a hot subject in condensed matter physics, and single crystal growth is the basis of the physical investigation on these materials. At present, the research of topological materials has formed a cooperation circle: presenting materials by theoretical calculation; single crystal growth; verification by experiments on single crystals. Single crystal growth has become a bridge between theory and experiment. Here in this paper, we introduce the single crystal growth of the topological semimetals presented in recent years, including topological Dirac semimetals, Weyl semimetals, Node-Line semimetals and other new classes of topological materials. The detailed growth methods are summarized in this paper for each material.

Keywords: topological semimetals, single crystals growth, flux method, vapor transport method

PACS: 81.10.-h, 81.10.Bk, 81.10.Dn, 81.10.Fq

DOI: [10.7498/aps.67.20180796](https://doi.org/10.7498/aps.67.20180796)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2017YFA0302901, 2016YFA0300604), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774399, 11474330), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07020100), and the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDB-SSW-SLH043).

† Corresponding author. E-mail: ygshi@iphy.ac.cn